(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
29. November 2012 (29.11.2012)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/159765 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
D01F 1/04 (2006.01) *D01F 2/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/002232

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Mai 2012 (24.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 102 428.3 24. Mai 2011 (24.05.2011) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **GLANZSTOFF BOHEMIA S.R.O.** [CZ/CZ]; Terezinská 60, CZ-41017 Lovosice (CZ).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **PFEFFER, Walter** [AT/AT]; Ringelnatzgasse 5b/Weizendorf Siedlung, A-3100 St. Pölten (AT). **GUGERELL, Franz** [AT/AT]; Korngasse 9, A-3161 Rainfeld (AT). **GEBERT-GERM, Martin** [AT/AT]; Stadtgraben 11, A-3580 Horn (AT).

(74) Anwalt: **WERNER, Patrick**; Leinweber & Zimmermann, Rosental 7 / II. Aufgang, 80331 München (DE).

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

WO 2012/159765 A1

(54) Title: LUMINESCENT CELLULOSE SYNTHETIC FIBER AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung : LUMINESZIERENDE CELLULOSISCHE REGENERATFASER UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a high-strength luminescent cellulose synthetic fiber, which is produced by means of spin dyeing with a luminescent pigment and a dulling pigment.

(57) Zusammenfassung: Eine hochfeste lumineszierende cellulosische Regeneratfaser wird erfindungsgemäß durch Spinnfärben mit einem Leuchtpigment und einem Mattierungspigment hergestellt.

Lumineszierende cellulosische Regeneratfaser und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf eine lumineszierende cellulosische Regeneratfaser mit mindestens einem eingesponnenen Pigment, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung dieser lumineszierenden cellulosischen Regeneratfaser.

Die Anforderungen an persönliche Schutzausrüstungen steigen zunehmend und werden weltweit durch eine Vielzahl an Normen geregelt. Die Anwendung von persönlicher Schutzausrüstung mit Warnwirkung wird eingehend unter EN 471 behandelt. In dieser Norm wird ein Material als fluoreszierend definiert, wenn es Strahlung bei längerer Wellenlänge emittiert als absorbiert. Im allgemeinen Sprachgebrauch hat sich für solche Materialien der Begriff High visibility bzw. HiVis eingebürgert.

Die zurzeit verfügbaren HiVis-Textilien werden in erster Linie aus Synthesefasern gefertigt, wobei spinngefärbte Polyestergarne eine dominierende Rolle am Markt einnehmen. Die äußerst geringe Feuchtigkeitsaufnahme von Polyester (~ 0,5%) führt i. d. R. zu einem geringen Tragekomfort. Um diesen für HiVis-Schutzausrüstungen zu verbessern, wurde z. B. unter US 7,312,166 eine aufwendige textile Konstruktion aus mehreren synergistisch wirkenden Fasern entwickelt.

Da bei Synthesefasern generell die latente Gefahr einer elektrostatischen Aufladung besteht, und damit für den Träger ein hohes Sicherheitsrisiko entstehen kann, wurden auch Alternativen zu HiVis-Polyester gesucht.

Im Besonderen gilt es hier HiVis-Baumwolle zu nennen, basierend auf der Naturfaser Baumwolle, welche durch konventionelle Färbeverfahren mit geeigneten fluoreszierenden Farbstoffen hergestellt werden kann. Diese Faser weist nahezu keine elektrostatischen Eigenschaften auf und zeichnet sich darüber hinaus noch durch guten Tragekomfort aus. Allerdings ist der Herstellungsprozess von HiVis Baumwolle nicht nur sehr kostenintensiv, sondern wie jeder Badfärbeprozess äußerst umweltbelastend. Darüber hinaus ist die Farbechtheit sehr schwierig zu erzielen und die mechanische Belastbarkeit von 100% Baumwollgarnen, und hier insbesondere die Reibfestigkeit und Reißfestigkeit, ist nicht all zu hoch.

Überträgt man die Technik der Massenfärbung auf cellulosische Regeneratfasern, einer weiteren Klasse von Man-made Fibers, können bislang die Anforderungen der EN 471 nicht erfüllt werden. Eine weitere für cellulosische Regeneratfasern bekannte Technik (WO2011/032191), das deutlich umweltschonendere Spinnfärben, führte bislang ebenfalls nicht zum Ziel. In einem jüngst veröffentlichten Review (Lenzinger Berichte 2006, 85, 87-90) wird auf die generelle Problematik der Spinnmassenfärbung von cellulosischen Regeneratfasern eingegangen.

Eine bislang verfügbare Möglichkeit eine die Norm EN 471 erfüllende fluoreszierende cellulosische Regeneratfaser zu erhalten, ist ein unter WO2011/032191 beschriebenes zweistufiges Verfahren, welches eine serielle Kombination aus Spinn- und Badfärben darstellt. Im ersten Verfahrensschritt wird eine cellulosische Regeneratfaser mit einem Farbpigment (gelb) spinngefärbt. Im nachgelagerten Verfahrensschritt wird die Faser mit einem fluoreszierenden Farbstoff überfärbt, um damit die Anforderung der Norm EN 471 und insbesondere die Lichtechtheit nach ISO 105-B02 zu erfüllen.

Die Lichtechtheit beschreibt die Konstanz von Farben und Lacken und trägt dem Umstand Rechnung, daß Sonnenlicht mit hohem UV-Anteil eine „zersetzende" Wirkung auf Materialien haben kann. In der Norm EN 471 wird für Lichtechtheit von gelben Materialien ein Prüfverfahren mit Xenon-Bestrahlung vorgeschrieben, wobei „*die Belichtung solange zu erfolgen hat, bis die Änderung der Vergleichsskala Nummer 4 des Blaumaßstabes der Stufe 4 des Graumaßstabes entspricht*". Weiters fordert die Norm, daß nach dieser Bestrahlung z. B. der Mindestleuchtdichtefaktor des gelben Materiales größer gleich 0,7 sein muß und die Farbwertanteile innerhalb des für die Farbe festgelegten Bereiches liegen.

Unter Leuchtdichtefaktor versteht der Fachmann das Verhältnis der Leuchtdichte einer Bildwandprobe zur Leuchtdichte einer vollkommen streuenden und reflektierenden Fläche. Eine solche Fläche wird auch als Weiß-Standard bezeichnet. Diese Vorgehensweise ist aus ökonomischer wie ökologischer Sicht ungünstig. Zwei Verfahrensschritte bedeuten deutlich höhere Herstellkosten und Badfärben ist per se mit einer deutlich höheren Umweltbelastung verbunden. Darüber hinaus sind keinerlei textil-mechanische Angaben zu den Fasern gemacht worden. Vielmehr legt die beschriebene Verwendung in Mischgarnen nahe, daß es sich bei den unter WO2011/032191 beschriebenen fluoreszierenden Regeneratfasern um Stapelfasern handelt. Stapelfasern zeigen aber gegenüber Endlosfilamenten hinsichtlich des Tragekomforts, des Griffes und z. B. der Reißfestigkeit dem Fachmann bekannte, große Unterschiede.

In Hinblick auf die bisherigen Anwendungen von HiVis-Polyestergarnen in Schutzkleidungen, z. B. als Obermaterial von Warnwesten, ist die mechanische Belastbarkeit, ausgedrückt als Reibfestigkeit und Reißfestigkeit, aber von sehr hoher Bedeutung für die Langlebigkeit des Warnartikels.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine lumineszierende cellulosische Regeneratfaser zur Verfügung zu stellen, die hinsichtlich ihrer Eignung für Schutzausrüstungen und ihrer Herstellbarkeit verbessert ist. Ferner liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung dieser cellulosischen Regeneratfaser, insbesondere eines Multifilamentgarns, anzugeben sowie auf deren Verwendung hinzuweisen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe hinsichtlich der Regeneratfaser dadurch gelöst, daß das eingesponnene Pigment ein Leuchtpigment ist und die Faser zusätzlich ein eingesponnenes Mattierungspigment enthält.

Hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung einer lumineszierenden cellulosischen Regeneratfaser, bei dem der Spinnmasse mindestens ein Pigment zugemischt und aus diesem Gemisch die Faser ersponnen wird, besteht die Aufgabenlösung darin, daß das zugemischte Pigment ein Leuchtpigment ist und zusätzlich ein Mattierungspigment zugemischt wird.

Die erfindungsgemäße Regeneratfaser kann also in einem einzigen Verfahrensschritt des Spinnfärbens einer geeigneten Viskose mit einer Dispersion aus dem Leuchtpigment und dem Mattierungspigment erhalten werden. Das Leuchtpigment kann ein organisches Leuchtpigment sein. Bei dem Leuchtpigment und dem unbunten Mattierungspigment, das z. B. ein Weißpigment ist, kann es sich jeweils um handelsübliche Erzeugnisse handeln. Mit der erfindungsgemäßen Regeneratfaser lassen sich die für Schutz- und Warnkleidung geltenden Normen, insbesondere die Anforderungen gemäß EN 471 erfüllen. Es ist eine Zugfestigkeit von mindestens 3 cN/tex, vorzugsweise mindestens 10cN/tex, erreichbar. In bevorzugten Ausführungsformen ist die erfin-

dungsgemäße Regeneratfaser ein Endlosfilament mit Gesamttitern von 67 bis 2440 dtex und Kapillartitern zwischen 0,4 und 22 dtex, insbesondere zwischen 0,9 und 22 dtex, vorzugsweise zwischen 1,8 und 3,3 dtex, und Zugfestigkeiten (konditioniert, trocken) von mindestens 3cN/tex, vorzugsweise mindestens 10 cN/tex, weiter vorzugsweise mindestens 15 cN/tex und besonders bevorzugt mindestens 25 cN/tex. Ferner lassen sich aus den erfindungsgemäßen Regeneratfasern textile Flächengebilde mit Abriebfestigkeiten nach Martindale (9kPa) von mindestens 20.000 Touren, vorzugsweise von 45.000 Touren und besonders bevorzugt von 70.000 Touren erreichen.

Die erfindungsgemäße Regeneratfaser kann weitere Zusatzstoffe enthalten, wobei aber der gesamte Pigmentanteil der Faser höchstens 28 %, vorzugsweise höchstens 25 % betragen soll. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Regeneratfaser flammgehemmt ausgerüstet und erfüllt die hierfür geltenden Normen für Schutzkleidung. Insbesondere beträgt der LOI-Wert mindestens 24, insbesondere mindestens 26. Als Flammschutzmittel können anorganische und organische Pigmente dienen, insbesondere Organophosporverbindungen mit einer Phosphoroxidationszahl von +III bis +V, welche der Spinnmasse als Dispersion beigegeben werden. Gut geeignet ist eine handelsübliche Dispersion von 2,2'-oxybis[5,5'-dimethyl 1,3,2-dioxaphosphorinan]2,2' disulfid, die von dem Hersteller Clariant unter dem Handelsnamen Viscofil® Exolit® 5060 VP2988 erhältlich ist.

Das Leuchtpigment ist vorzugsweise ein Fluoreszenzpigment. Davon unterscheiden sich Phosphoreszenzpigmente dadurch, daß letztere nach Strahlungseinwirkung im Dunkeln nachleuchten. Insbesondere im Produktschutz kann diese Eigenschaft genutzt werden, indem man das Nachleuchten nach Bestrahlung mit z. B. UV-Licht als Prüfkriterium/Echtheitskriterium heranzieht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die cellulosische Regeneratfaser hydrophobierend ausgerüstet. Die Hydrophobierung kann durch dem Fachmann bekannte Substanzen, insbesondere Fluorkohlenwasserstoffe, und Verfahren erreicht werden. Hierdurch kann nicht nur ein wasser- sondern auch ein schmutzabweisender Effekt erzielt werden. Letzterer ist insbesondere für Anwendungen im Obermaterialbereich erwünscht.

Im Rahmen der Erfindung ist insbesondere die Verwendung der erfindungsgemäßen Regeneratfaser zur Herstellung eines textilen Flächengebildes vorgesehen. Dabei können die erfindungsgemäßen Regeneratfasern mit für die jeweiligen Anwendungen geeigneten weiteren Fasern in Garnen kombiniert werden, aus denen die textilen Flächengebilde beispielsweise durch Weben, Wirken oder Stricken hergestellt werden. Alternativ können jeweils reine Garne erfindungsgemäßer und anderer Faserarten gemeinsam zur Herstellung der textilen Flächengebilde verarbeitet werden. Mit diesen textilen Flächengebilden lassen sich die Anforderungen der Norm

EN 471 erfüllen, so daß sie zur Herstellung von Warnbekleidungsstücken oder sonstiger Warntextilien geeignet sind. Ebenso sind die Normen zur maximal zulässigen elektrostatischen Aufladung erfüllt.

Alle prozentualen Angaben von Stoffanteilen bedeuten in der vorliegenden Anmeldung Gewichtsprozente.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert:

Eine wäßrige Dispersion aus einem handelsüblichen Leuchtpigment und einem Mattierungsmittel, beispielsweise Titandioxid, wird vorab in einem geeigneten Behälter gerührt, um eine gleichmäßige Verteilung der nicht wasserlöslichen Pigmente zu erreichen. Die Güte der Pigmentdispersion, welche durch die mittlere und die maximale Teilchengröße bestimmt wird, hat maßgeblichen Einfluß auf die Fasereigenschaften. Vorzugsweise liegt die maximale Teilchengröße mit geeigneten Dispergatoren unter 10 µm, insbesondere unter 5 µm.

Diese Dispersion wird vor der Zugabe zur gelösten Cellulose einem Filtervorgang unterzogen, in dem Teilchen mit einer Größe von mehr als 25 µm zurückgehalten werden. Die Konzentration der Cellulose beträgt vorzugsweise 5 bis 8 % mit einem α-Cellulosegehalt von mindestens 98 %, vorzugsweise von mindestens 97,5 %.

Mittels geregelter Pumpen wird ein Förderstrom der Dispersion einem Förderstrom der Cellulose in einem festgelegten Verhältnis zugegeben. In dem Gesamtstrom wird durch statische oder dynamische Mischer die erforderliche Homogenisierung der Dispersion in der Viskosematrix sichergestellt, wobei die Kontaktzeit der Pigmente mit der basischen Viskose bis zum Verspinnen der Chemikalienbeständigkeit des Pigments anzupassen ist. Im Zuge des Spinnprozesses läßt sich die Festigkeit des Garns noch beeinflussen, beispielsweise durch die Abzugsgeschwindigkeit, die Verstreckung sowie die Zusammensetzung und Temperatur des Spinnbads. Vorzugsweise kommt ein 2-badiges Spinnverfahren zur Anwendung, wobei die Säurekonzentration im Verstreckungsbad gegenüber dem Koagulationsbad um insbesondere 28 bis 30 % geringer ist.

Wenn als Leuchtpigment das im Handel erhältliche Fluoreszenzpigment Viscofil Fluorescent Yellow 3G verwendet wird, wird die Norm EN 471 nur dann erfüllt, wenn sein Feststoffanteil in der fertigen Faser bei mindestens 0,6 % liegt und ein Mattierungsmittel zugesetzt wird. Vorzugsweise wird dieser Feststoffanteil auf Werte zwischen 0,8 und 12 %, insbesondere zwischen 1,0 und 8 % eingestellt. Der Feststoffanteil des Mattierungspigments in der fertigen Faser liegt beispielsweise zwischen 2 und 24 %. Die Summe dieser Feststoffanteile beträgt in der fertigen Faser höchstens 28 %, vorzugsweise höchstens 25 %.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die als flammhemmendes Mittel bekannte Dispersion Viscofil® Exolit® 5060 VP2988 des Herstellers Clariant gleichzeitig als Mattierungspigment wirkt und letzteres daher nicht zusätzlich beigegeben werden muß.

Beispiel 1 (Exolit 5060 & Viscofil Yellow 3G)

Mit einer wässrigen Dispersion, welche 22% Exolit 5060 und 1.9% Viscofil Fluorescent Yellow 3G enthält, erhält man unter Anwendung des erfindungsmäßigen Verfahrens ein Garn 200f130 folgender Eigenschaften:

Garndaten:

Material	Drehung	Reißfestigkeit im klimatisierten Zustand		Bruch-deh-nung	Reißfestigkeit im nassen Zustand		Bruch-dehnung	Heiß-Wasser-schrumpf
	TPM	cN	cN/100dtx	%	cN	cN/100 dtx	%	%
200f130	S250	623	319	7,9	367	188	18,9	14,4

Gewebedaten:

Daten des Prüfgewebes:

Webware (Kette/Schuss 200f130) in Köperbindung

Prüfwerte:

A EN 12127			
Flächengewicht	**g.m^{-2}**	136,51	
A EN ISO 13934-1			
Festigkeit - Kette	**N**	**944,7**	**> 400**
max./ min.	N	998,0/907,9	
Variationskoeffizient	%	4,07	
95 % Streubereich	N	□ 33,7	
Festigkeit - Schuss	**N**	**546,8**	**> 400**
max./ min.	*N*	*581,6/495,7*	
Variationskoeffizient	%	5,91	
95 % Streubereich	N	□ 28,3	

x	y		
0,387	0,61		gemessen bei D65 D/2
0,356	0,494		Werte gemäß EN 471
0,398	0,452		
0,460	0,540		
0,387	0,61	β>0,70	β = Remissionsgrad

x	y	β= Y/100	Muster
0,4067	0,5055	0,93	unbestrahlt
0,4077	0,4924	0,8847	bestrahlt

Die Werte sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Dieses Garn erfüllt die Norm (siehe Fig. 1).

Echtheitsprüfwerte

A EN ISO 105-C06
Farbbeständigkeit im industriellen und häuslichen Waschen - 40 °C

	Stufe	**4 / 4 / 4**	**4 / 4 / 4**

Verfahren A1S, mit Stahlkugeln,
Auswertung - Grauskalastufe der Tonänderung
/ Einsenkung in Viskose- und Begleitwollegewebe

A EN ISO 105-E04
Farbbeständigkeit im Schweiß

alkalisch	**Stufe**	**4 / 3 - 4 / 3**	**4/3/3**
sauer	**Stufe**	**4 / 3 - 4 / 3**	**4/3/4**

alkalische und sauere Lösung eines Modellschweißes,
Auswertung - Grauskalastufe der Tonänderung
/ Einsenkung in Viskose- und Begleitwollegewebe

A EN ISO 105-X12
Farbbeständigkeit im Abrieb

trocken – Kette/Schuss	**Stufe**	**4 - 5 / 4 – 5**	**4**
nass – Kette/Schuss	**Stufe**	**4 / 4**	**4**

Auswertung - Grauskalastufe der Einsenkung in
ein Abreibbaumwollegewebe trocken und nass in Richtung Kette/Schusses

A EN ISO 105-D01
Farbbeständigkeit in chemischer Reinigung

	Stufe	**4 - 5 / 3 - 4**	**4**

Auswertung - Grauskalastufe der Tonänderung und Einsenkung in ein Lösemittel
eingesetztes Lösemittel : Tetrachlorethylen

EN ISO 105-X11
Farbbeständigkeit beim Bügeln

- feucht	**Stufe**	**4 – 5 / 4 – 5 / 4**	**4-5/4 /4**
- nass	**Stufe**	**4 – 5 / 4 – 5 / 4**	**4-5/4 /4**

Auswertung - Grauskalastufe der Tonänderung des Musters gleich / nach 4 Stunden Klimatisierung in gewöhnlicher Luft für Gewebeprüfungen /
Einsenkung in ein Begleitbaumwollegewebe Temperatur 200 °C

Beispiel 2 (Mattierungsmittel & Yellow 3G)

Mit einer wässrigen Dispersion, welche 3% TiO_2 und 1,0% Viscofil Fluorescent Yellow 3G enthält, erhält man unter Anwendung des erfindungsmäßigen Verfahrens ein Garn 167f92 folgender Eigenschaften:

Garnwerte:

Material	Drehung	Reißfestigkeit im klimatisierten Zustand		Bruch-dehnung	Reißfestigkeit im nassen Zustand		Bruch-dehnung	Heiß-Wasser-schrumpf
	TPM	cN	cN/100dtx	%	cN	cN/100dtx	%	%
167f92	0	592	350	8,7	383	227	21,8	15,5

Gewebedaten:

Daten des Prüfgewebes:

Webware (Kette/Schuss 167f92 S90) in Köperbindung

x	y		
0,387	0,61		gemessen bei D65 D/2
0,356	0,494		Werte gemäß EN 471
0,398	0,452		
0,460	0,540		
0,387	0,61	β>0,70	β = Remissionsgrad

x	y	β= Y/100	Muster
0,3935	0,4817	0,8632	unbestrahlt
0,3892	0,4619	0,8307	bestrahlt

Die Werte sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Dieses Garn erfüllt die Norm (siehe Fig. 2).

Beispiel 3 (Yellow 3G)

Ein unter Anwendung des erfindungsmäßigen Verfahrens hergestelltes Garn 167f92 daß aber kein Mattierungsmittel sondern nur 1,0% Viscofil Fluorescent Yellow 3G enthält, hat folgende Eigenschaften hinsichtlich Farbechtheit.

Gewebedaten:

Daten des Prüfgewebes:

Webware (Kette/Schuss 167f92 S90) in Köperbindung

x	y
0,387	0,61
0,356	0,494
0,398	0,452
0,460	0,540
0,387	0,61

gemessen bei D65 D/2
Werte gemäß EN 471

β>0,70

β = Remissionsgrad

x	y	β= Y/100	Muster
0,3973	0,4833	0,8146	unbestrahlt
0,385	0,4489	0,7887	bestrahlt

Die Werte sind in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Dieses Garn erfüllt die Norm nicht (siehe Fig. 3).

Ansprüche

1. Lumineszierende cellulosische Regeneratfaser mit mindestens einem eingesponnenen Pigment, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesponnene Pigment ein Leuchtpigment, insbesondere ein organisches Leuchtpigment, ist und die Faser zusätzlich ein eingesponnenes Mattierungspigment enthält.

2. Lumineszierende cellulosische Regeneratfaser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Leuchtpigment ein Fluoreszenzpigment ist.

3. Lumineszierende cellulosische Regeneratfaser nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Faser ein eingesponnenes flammhemmendes Mittel enthält.

4. Lumineszierende cellulosische Regeneratfaser nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das flammhemmende Mittel ein Mattierungspigment ist.

5. Lumineszierende cellulosische Regeneratfaser nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß ihr LOI-Wert mindestens 24, insbesondere mindestens 26 beträgt.

6. Lumineszierende cellulosische Regeneratfaser nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mattierungspigment eine Organophosphorverbindung, insbesondere mit einer Oxidationszahl des Phosphors von +III bis +V ist.

7. Lumineszierende cellulosische Regeneratfaser nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Pigmentanteil höchstens 28 % beträgt.

8. Lumineszierende cellulosische Regeneratfaser nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Faser hydrophobierend ausgerüstet ist.

9. Lumineszierende cellulosische Regeneratfaser nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Zugfestigkeit mindestens 3cN/tex, insbesondere mindestens 5 cN/tex,vorzugsweise mindestens 10cN/tex, weiter vorzugsweise mindestens 15 cN/tex; höchst vorzugsweise mindestens 25 cN/tex beträgt.

10. Verfahren zur Herstellung einer lumineszierenden cellulosischen Regeneratfaser, bei dem der Spinnmasse mindestens ein Pigment zugemischt und aus diesem Gemisch die Faser ersponnen wird, dadurch gekennzeichnet, daß das zugemischte Pigment ein Leuchtpigment ist und zusätzlich ein Mattierungspigment zugemischt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Viskosegehalt der Spinnmasse im Bereich von 3 bis 9 %, insbesondere im Bereich von 5 bis 8 %, vorzugsweise im Bereich von 6 bis 8 % liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 10, 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße der Pigmente höchstens 10 µm, insbesondere höchstens 5 µm, vorzugsweise höchstens 1,5 µm beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der α-Cellulosegehalt in der Spinnmasse mindestens 90 %, insbesondere mindestens 95 %, vorzugsweise mindestens 98 %, höchst vorzugsweise mindestens 97,5 % beträgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Pigmentgehalt in der Faser höchstens 28 %, insbesondere höchstens 25 %, vorzugsweise höchstens 24 % beträgt.

15. Textiles Garn, enthaltend eine Regeneratfaser gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder eine gemäß der Ansprüche 10 bis 14 hergestellte Regeneratfaser.

16. Textiles Flächengebilde enthaltend Regeneratfaser gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder eine nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14 hergestellten Regeneratfaser, oder ein textiles Garn gemäß Anspruch 15.

17. Textiles Flächengebilde nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß es der Norm EN 471 entspricht.

18. Textiles Flächengebilde nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß seine Abriebfestigkeit nach Martindale mindestens 20.000 Touren, vorzugsweise mindestens 45.000 Touren, weiter vorzugsweise mindestens 50.000 Touren, höchst vorzugsweise mindestens 70.000 Touren, insbesondere mindestens 80.000 Touren (bie 9kPa) beträgt.

19. Verwendung eines textilen Flächengebildes gemäß einem der Ansprüche 15 bis 18 zur Herstellung eines Warnbekleidungsstücks oder einer sonstigen Warntextilie.

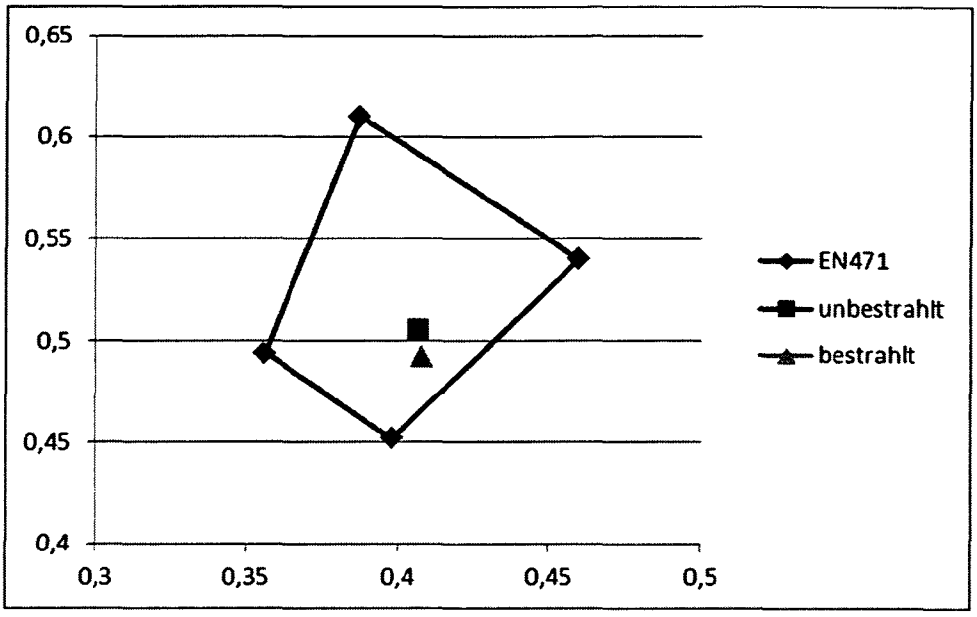
0,65
0,6
0,55
0,5
0,45
0,4
0,3
0,35
0,4
0,45
0,5
EN471
unbestrahlt
bestrahlt

Fig. 1

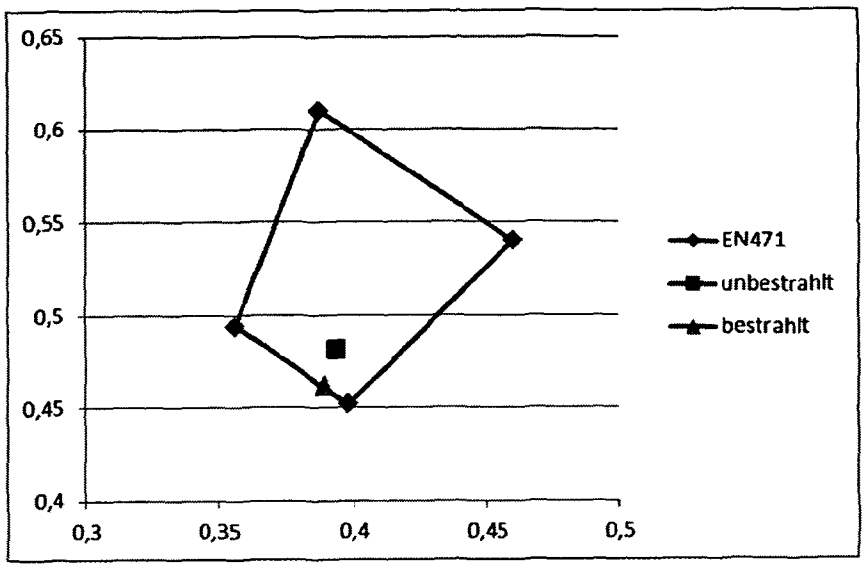
0,65
0,6
0,55
0,5
0,45
0,4
0,3
0,35
0,4
0,45
0,5
EN471
unbestrahlt
bestrahlt

Fig. 2

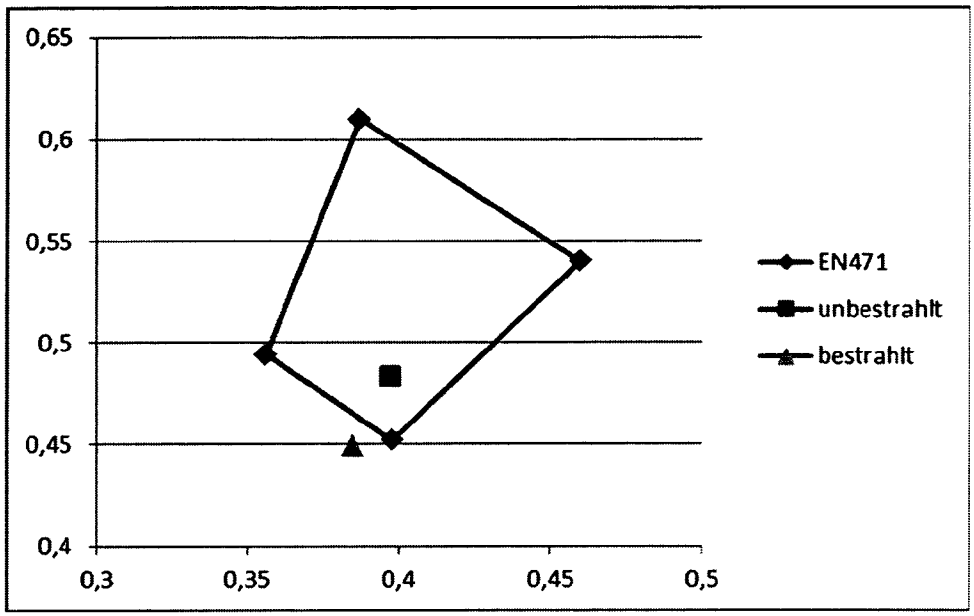
0,65
0,6
0,55
0,5
0,45
0,4
0,3
0,35
0,4
0,45
0,5
EN471
unbestrahlt
bestrahlt

Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/002232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D01F1/04 D01F2/00
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

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	WO 2011/032191 A1 (LENZING AG) 24 March 2011 (2011-03-24) cited in the application page 6, line 1; example 1	1-19
A	DE 195 39 315 A1 (HOECHST AG [DE]) 24 April 1997 (1997-04-24) the whole document	1-19
A	DE 10 2006 049033 A1 (HENDEL TEXTILVEREDELUNG GMBH [DE]) 17 April 2008 (2008-04-17) the whole document	1-19

☐ 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	Date of mailing of the international search report
11 July 2012	17/07/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lux, Rudolf

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/002232

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011032191 A1	24-03-2011	AT 508846 A1	15-04-2011
		EP 2478138 A1	25-07-2012
		TW 201128007 A	16-08-2011
		WO 2011032191 A1	24-03-2011
DE 19539315 A1	24-04-1997	AT 409377 B	25-07-2002
		DE 19539315 A1	24-04-1997
		GB 2306486 A	07-05-1997
		US 5770110 A	23-06-1998
DE 102006049033 A1	17-04-2008	AT 467713 T	15-05-2010
		DE 102006049033 A1	17-04-2008
		DE 202006020769 U1	10-06-2010
		EP 2082091 A1	29-07-2009
		US 2011183560 A1	28-07-2011
		WO 2008043834 A1	17-04-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/002232

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. D01F1/04 D01F2/00
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
D01F

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	WO 2011/032191 A1 (LENZING AG) 24. März 2011 (2011-03-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 1; Beispiel 1	1-19
A	DE 195 39 315 A1 (HOECHST AG [DE]) 24. April 1997 (1997-04-24) das ganze Dokument	1-19
A	DE 10 2006 049033 A1 (HENDEL TEXTILVEREDELUNG GMBH [DE]) 17. April 2008 (2008-04-17) das ganze Dokument	1-19

☐ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Juli 2012	17/07/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lux, Rudolf

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/002232

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2011032191 A1	24-03-2011	AT 508846 A1	15-04-2011
		EP 2478138 A1	25-07-2012
		TW 201128007 A	16-08-2011
		WO 2011032191 A1	24-03-2011
DE 19539315 A1	24-04-1997	AT 409377 B	25-07-2002
		DE 19539315 A1	24-04-1997
		GB 2306486 A	07-05-1997
		US 5770110 A	23-06-1998
DE 102006049033 A1	17-04-2008	AT 467713 T	15-05-2010
		DE 102006049033 A1	17-04-2008
		DE 202006020769 U1	10-06-2010
		EP 2082091 A1	29-07-2009
		US 2011183560 A1	28-07-2011
		WO 2008043834 A1	17-04-2008