

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **88107252.4**

Int. Cl.4: **D06Q 1/02 , D06M 16/00**

Anmeldetag: **05.05.88**

Priorität: **05.05.87 DD 302453**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.11.88 Patentblatt 88/45**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL**

Anmelder: **VEB PLAUENER SPITZE**  
**Weststrasse 21**  
**DDR-9900 Plauen(DE)**

Erfinder: **Singer, Hans-Jürgen, Dr. rer. nat.**  
**Platz der Roten Armee 8**  
**DDR-9900 Plauen(DD)**  
 Erfinder: **Hübert, Sabine, Dr. rer. nat.**  
**Kursdorfer Weg 18**  
**DDR-7066 Leipzig(DD)**  
 Erfinder: **Klappach, Günter Dr. rer. nat.**  
**Grunickestrasse 35**  
**DDR-7024 Leipzig(DD)**  
 Erfinder: **Eisenschmidt, Dieter**  
**Gutenbergstrasse 12**  
**DDR-9900 Plauen(DD)**  
 Erfinder: **Kopp, Joachim, Dipl.-Ing.**  
**Hufelandstrasse 4**  
**DDR-9900 Plauen(DD)**  
 Erfinder: **Stüber, Wolfgang, Dipl.-Ing.**  
**Haselbrunner Strasse 115**  
**DDR-9900 Plauen(DD)**  
 Erfinder: **Kerns, Gerhard, Dr. rer. nat.**  
**Alte Salzstrasse 104**  
**DDR-7062 Leipzig(DD)**  
 Erfinder: **Meyer, Dietrich, Prof. Dr. sc. nat.**  
**Fiete-Schulze-Strasse 9**  
**DDR-7050 Leipzig(DD)**

Vertreter: **von Fünér, Alexander, Dr. et al**  
**Patentanwälte v. Fünér, Ebbinghaus, Finck**  
**Mariahilfplatz 2 & 3**  
**D-8000 München 90(DE)**

**EP 0 290 027 A2**

Verfahren zum Verzieren von Textilgut.

Bei diesem Verfahren werden die Verzierungseffekte des Textilgutes vorgefertigt und danach mittels enzymatischer Hydrolyse behandelt, wobei das Trägermaterial aus nicht enzymbeständigen und/oder gegenüber dem Trägermaterial enzymbeständigeren Faserstoffarten besteht.

Das Trägermaterial wird entweder vollständig

oder aus musterlich im Rahmen der Vorfertigung der Verzierungseffekte festgelegten Stellen faser-schonend unter Vermeidung einer mechanischen Belastung und bei Reduzierung des Einsatzes von die Umwelt belastenden aggressiven Wirkstoffen, entfernt, wobei eine Weiterverarbeitung der Abbauprodukte gewährleistet ist.

## VERFAHREN ZUM VERZIEREN VON TEXTILGUT

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Verzieren von Textilgut, das aus einem Anteil Nutzmaterial und einem Anteil Trägermaterial besteht, durch örtlich begrenzten oder vollständigen Abbau des Trägermaterials.

In der Textilindustrie werden Verzierungseffekte, die auf der Wirkung von Durchbrucheffekten im Textilgut oder auf unterschiedlicher Transparenz abgegrenzter Teile des Textilgutes beruhen, unter anderem dadurch hergestellt, daß bei dem aus Trägermaterial und Nutzmaterial bestehenden Textilgut das Trägermaterial vollständig oder örtlich begrenzt durch Ätzen entfernt wird.

Es ist ein Verfahren zum Verzieren von Textilgut gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 bekannt, bei dem das Trägermaterial, das aus Viskoseseide besteht und zunächst den Stickgrund bildet, durch Tränken mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung vor dem Sticken und thermische Behandlung nach dem Sticken, die zur Carbonisation führt, zerstört wird. Ein solches Verfahren, das den Stickereifachleuten als "Trockenätze" bekannt ist, wird von FREIER beschrieben (Technologie und Erzeugnislehre Stickerei, 1984, Leipzig). Das Verfahren hat den Nachteil, daß das Trägermaterial zwar zerstört vorliegt, aber unter Aufwendung hoher mechanischer Kräfte durch Klopfen vom Nutzmaterial getrennt werden muß. Dieser Vorgang ist lärm- und staubintensiv und führt infolge der hohen mechanischen Belastung des Nutzmaterials dazu, daß die Stickerei sehr massiv konstruiert werden muß. FREIER beschreibt ein weiteres Verfahren, bei welchem bei der Luftstickereierstellung als Trägermaterial Polyvinylalkohol faserstoff verwendet wird, der nach dem Besticken in heißem Wasser aufgelöst wird. Diese Faserstoffart ist jedoch verhältnismäßig kostenaufwendig, so daß sich ihr Einsatz vorwiegend auf die Herstellung sehr feiner Stickereien beschränken muß. Des weiteren unterliegt das Verfahren Einschränkungen hinsichtlich einer möglichen Thermofixage des Textilgutes vor dem Herauslösen des Trägermaterials. Eine solche Fixage ist hier nur bis etwa 180 °C möglich, wobei bestimmte Nutzmaterialarten nicht vollständig ausgefixiert werden können.

Weiterhin ist es bekannt, örtlich begrenzte Verzierungen von Textilgut mit Hilfe des Ausbrenndrucks herzustellen. Eine Beschreibung des Grundprozesses gibt RATH (Lehrbuch der Textilchemie, 1972, Berlin - Heidelberg - New York). Hierbei werden verdickte Säuren oder saure Salze auf ein wiederum aus Träger- und Nutzmaterial bestehendes Textilgut aufgedruckt, wonach unter Hitzeeinwirkung eine lokale, mustergemäße Carbonisation erfolgt. Dieses Verfahren ist energieaufwendig, weg-

en der notwendigen mechanischen Nachbehandlung faserstoffbelastend und wegen der verwendeten aggressiven Chemikalien und Abbauprodukte mit vergleichsweise hohem sicherheitstechnischen Aufwand verbunden.

Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen. Die Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, löst die Aufgabe, ein Verfahren zum Verzieren von Textilgut zu schaffen, bei dem das aus Nutzmaterial und Trägermaterial bestehende Textilgut faserschonend und ohne mechanische Belastung behandelt wird, so daß auch sehr feine Verzierungen herstellbar sind, wobei weniger die Umwelt belastende aggressive Wirkstoffe eingesetzt werden und eine Weiterverarbeitung der Abbauprodukte gewährleistet ist.

Die durch die Erfindung erreichten Vorteile sind im wesentlichen darin zu sehen, daß bereits im ersten Verfahrensschritt die Dessinierung festgelegt ist, da die Verzierungseffekte im Textilgut vorgefertigt sind. Die Verzierung erfolgt entweder in der Weise, daß auf ein vorhandenes Trägermaterial in vorbestimmter, mustergemäßer Anordnung Nutzmaterial aufgebracht wird, oder es können in einem aus Trägermaterial und Nutzmaterial bestehenden Textilgut vorbestimmte, mustergemäße Bereiche inertisiert werden. Danach wird das Textilgut einer enzymatischen Hydrolyse unterworfen. Das Textilgut, welches aus einem aus nicht enzymbeständigen Faserstoffarten bestehenden Trägermaterial und aus einem aus enzymbeständigen und/oder gegenüber dem Trägermaterial enzymbeständigeren Faserstoffarten bestehenden Nutzmaterial aufgebaut ist, wird infolge der enzymatischen Hydrolyse in einer Art verändert, daß der vom nicht abgebauten Nutzmaterial gebildete Verzierungseffekt erhalten bleibt.

Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß das Trägermaterial aus Celluloseregeneratfasern und das Nutzmaterial aus Synthesefaserstoff oder aus Mischungen Synthesefaserstoff/Cellulosefaserstoff besteht, demzufolge werden für die enzymatische Hydrolyse Cellulasen eingesetzt. Diese setzen in gelöstem Zustand die Cellulose in Glukose um, wobei das Trägermaterial aus dem Nutzmaterial herausgelöst wird.

Der Anwendungsbereich des erfindungsgemäßen Verfahrens läßt sich erheblich dadurch erweitern, daß als Nutzmaterialien auch Faserstoffarten eingesetzt werden, welche nicht absolut enzymbeständig, sondern lediglich gegenüber dem Trägermaterial enzymbeständiger sind. Diese Faserstoffarten können entweder separat oder in Mischung mit enzymbeständigen Faserstoffarten eingesetzt werden. In der Praxis sind dies zum einen Cellulo-

sefaserstoffe, welche gegenüber Cellulose regeneratfaserstoffen einen höheren Durchschnittspolymerisationsgrad und höhere Kristallinität besitzen. Sie werden zweckmäßig vor der enzymatischen Hydrolyse in an sich bekannter Weise inertisiert. Ebenso ist es auch möglich, inertisierte Cellulose regeneratfaserstoffe als Nutzmaterial einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich vorteilhaft einmal dort anwenden, wo es um das Herauslösen des gesamten Trägermaterials aus dem Nutzmaterial nach der Vorfertigung der Verzierungeffekte geht. Dieses ist beispielsweise bei der Herstellung von Luftstickereien der Fall. Hier bildet ein aus Cellulose regeneratfaserstoff bestehendes Gewebe das Trägermaterial, welches in der Verfahrensstufe "Vorfertigen der Verzierungeffekte" mit Fadenmaterial aus Synthefaserstoff, Mischungen Synthefaserstoff/Cellulosefaserstoff (inertisiert) oder Cellulosefaserstoff (inertisiert) bestickt wird. Bei der enzymatischen Hydrolyse wird das Trägermaterial vollständig herausgelöst; als Produkt verbleibt das Luftstickereierzeugnis.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet besteht in der Herstellung von flächenhaftem Textilgut, bei welchem Musterpartien unterschiedlicher Transparenz über die Fläche verteilt vorliegen. Hier besteht die textile Fläche zunächst aus dem Trägermaterial (vorteilhaft Cellulose regeneratfaserstoff) und dem Nutzmaterial (vorteilhaft Synthefaserstoff). Die Verzierungeffekte werden in der Weise vorgefertigt, daß in bekannter Weise mittels Schablonen Musterteile abgedeckt werden; auf die offenliegenden Musterteile wird das Inertisierungsmittel aufgebracht. Nachfolgend wird das Textilgut der enzymatischen Hydrolyse unterzogen. Dabei wird aus den beim Vorfertigen abgedeckten Musterteilen das Trägermaterial entfernt, während es in den inertisierten Musterteilen erhalten bleibt. Das Nutzmaterial wird nicht angegriffen. Auf diese Weise entsteht die oben beschriebene textile Fläche.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen zeichnen sich dadurch aus, daß Extrema bei Temperatur und Druck vermieden werden. Vorteilhaft wird bei der enzymatischen Hydrolyse in einem Flottentemperaturbereich von 40 bis 60 °C, einem pH-Wert-Bereich von 4,0 bis 5,5 und bei atmosphärischem Druck gearbeitet. Als Enzyme lassen sich sowohl handelsübliche als auch durch Fermentation frisch gewonnene Cellulasen einsetzen. Von der Konfektionierungsform her können letztere als Kulturfiltrat, als Konzentrat oder als gereinigtes Trockenpräparat vorliegen. Besonders geeignete Enzyme sind Cellulasen der Stämme ZIMET 43 802 (gewonnen aus Pilzmutante *Aspergillus terreus*), ZIMET 43 803 und ZIMET 43 804 (beide gewonnen aus *Trichoderma reesei*), die am

20. September 1985 bei der Hinterlegungstelle im Zentralinstitut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Beutenberg Str. 11, Jena, sowie am 26. April 1988 bei der National Collection of Agricultural and Industrial Microorganisms (NCAIM), Postfach 53, Budapest, hinterlegt wurden. Die Stämme erhielten bei der Hinterlegung bei der NCAIM die Hinterlegungsnummern 001057 (ZIMET 43 802), 001055 (ZIMET 43 803) und 001056 (ZIMET 43 804).

Die enzymatische Hydrolyse kann sowohl einstufig als auch mehrstufig durchgeführt werden.

Schließlich ist es ohne weiteres möglich, die hierbei entstehende Glukose in an sich bekannter Weise zu Ethanol oder anderen Wertstoffen weiterzuverarbeiten.

Durch diese Maßnahmen des Verfahrens ist eine breite Musterungsmöglichkeit gewährleistet, das Nutzmaterial wird schonend behandelt, und bei sicherheitstechnisch sehr geringem Aufwand ist eine kostengünstige Durchführung ermöglicht.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

#### Beispiel 1:

Ein leinwandbindiges Gewebe aus VI-S, Fadendichten 240/dm (Kette) und 280/dm (Schuß), Masse je Flächeneinheit 65 g/m<sup>2</sup>, wird mit Fäden aus PE-F, Feinheit 30 tex x 2 (Vorderfaden) und 10 tex x 2 (Hinterfaden) bestickt. Anschließend erfolgt eine Behandlung mit einer Cellulaselösung mit folgenden Parametern:

- Cellulase: gewonnen durch Fermentation aus *Trichoderma reesei* ZIMET 43 803 und eingesetzt als Kulturfiltrat mit FPA 16 IU/ml
- pH-Wert: 4,6
- Temperatur: 50 °C
- Druck: atmosphärisch
- Flottenverhältnis: 1 : 10
- Behandlungsdauer: 16 h

Es entsteht eine aus 100 % Polyester bestehende Luftstickerei. In der Lösung verbleibt Glukose und ein geringer Anteil ihrer Oligomeren. Die Lösung wird in bekannter Weise zu Ethanol aufgearbeitet.

#### Beispiel 2:

Ein Gewebe gemäß Beispiel 1 wird wie oben beschrieben bestickt. Aus dem trockenen Cellulasepräparat "Onozuka R 10" (handelsüblich) wird eine Enzymlösung mit FPA 16 IU/ml hergestellt, der pH-Wert auf 4,6 eingestellt und die Bedingun-

gen für die Behandlung des Gewebes wie im Beispiel 1 gewählt.

Nach 12stündiger Behandlung wird die flüssige Phase vom Gewebe durch Abpressen abgetrennt und das Gewebe mit frischer Enzymlösung weitere 12 h behandelt. Danach verbleibt eine aus Polyesterfäden bestehende Luftstickerei.

Die abgetrennten flüssigen Phasen enthalten die Spaltprodukte der enzymatisch abgebauten Viskoseseide und werden in bekannter Weise weiterverarbeitet.

### Beispiel 3:

Ein Gewebe gemäß Beispiel 1 wird mit Fadenmaterial aus Bw, Feinheit 10 tex x 2 (Vorderfaden) und 6,4 tex x 2 (Hinterfaden) bestickt, welches vor der Verarbeitung mit Paraffin inertisiert wurde. Die enzymatische Hydrolyse wird gemäß Beispiel 1 vorgenommen, jedoch unter Einsatz einer Cellulase, die durch Fermentation mittels *Trichoderma reesei* ZIMET 43 804 hergestellt und aus dem Konzentrat durch Rückverdünnung auf die FPA 16 IU/ml eingestellt wurde. Die danach entstandene Luftstickerei besitzt in der Reißfestigkeit noch 80 % der Ausgangsfestigkeit.

### Beispiel 4:

Ein leinwandbindiges Gewebe aus 50 PE-F/50 VI-F, Fadendichten 270/dm (Kette) und 150/dm (Schuß), Masse je Flächeneinheit 230 g/m<sup>2</sup>, wird im Schablonendruckverfahren mustergemäß mit verflüssigtem Paraffin inertisiert. Anschließend erfolgt eine enzymatische Hydrolyse gemäß Beispiel 1, aber unter Verwendung einer Cellulase, die durch Fermentation mittels *Aspergillus terreus* ZIMET 43 802 hergestellt wurde und als gereinigtes Trockenpräparat vorliegt. Es entsteht ein verziertes textiles Flächengebilde, welches mustergemäß Bereiche höherer Transparenz an den Stellen aufweist, an welchen bei der Vorbehandlung kein Inertisierungsmittel aufgebracht wurde und demzufolge der VI-F-Anteil hydrolysiert wurde.

### Ansprüche

1. Verfahren zum Verzieren von Textilgut, das aus einem Anteil Trägermaterial und einem Anteil Nutzmaterial besteht, durch örtlich begrenzten oder vollständigen Abbau des Trägermaterials, dadurch gekennzeichnet, daß die Verzierungseffekte vorgefertigt werden und danach das Textilgut einer

enzymatischen Hydrolyse unterworfen wird, wobei das Trägermaterial aus nicht enzyymbeständigen und das Nutzmaterial aus enzyymbeständigen und/oder gegenüber dem Trägermaterial enzyymbeständigeren Faserstoffarten besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial aus Cellulose regeneratfaserstoff und das Nutzmaterial aus Synthesefaserstoff oder aus Mischungen Synthesefaserstoff/Cellulosefaserstoff besteht und daß als Enzyme Cellulasen eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial vor der enzymatischen Hydrolyse örtlich begrenzt inertisiert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Nutzmaterial Cellulosefaserstoff eingesetzt wird, der vor der enzymatischen Hydrolyse inertisiert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die enzymatische Hydrolyse bei einer Temperatur von 40 bis 60 °C und atmosphärischem Druck durchgeführt wird und daß der pH-Wert der Lösung zwischen 4,0 und 5,5 liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß für die enzymatische Hydrolyse durch Fermentation frisch gewonnene Cellulasen in der Konfektionierungsform als Kulturfiltrat, als Konzentrat oder als gereinigtes Trockenpräparat oder handelsübliche Cellulasen eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß für die enzymatische Hydrolyse Cellulasen eingesetzt werden, die durch Fermentation aus den Pilzmutanten *Aspergillus terreus*, ZIMET 43 802, oder *Trichoderma reesei*, ZIMET 43 803 und ZIMET 43 804, gewonnen werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1 und 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die enzymatische Hydrolyse ein-oder mehrstufig durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der enzymatischen Hydrolyse entstandene Glukose zu Ethanol oder anderen Werkstoffen weiterverarbeitet wird.