(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 294 259 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.08.2017 Patentblatt 2017/31

(21) Anmeldenummer: **09768599.4**

(22) Anmeldetag: **18.06.2009**

(51) Int Cl.:
D06M 11/71 *(2006.01)* ***D06M 11/76*** *(2006.01)*
D06M 11/82 *(2006.01)* ***D06M 13/184*** *(2006.01)*
D06M 13/358 *(2006.01)* ***D06M 13/432*** *(2006.01)*
D06M 101/06 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT2009/000242

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/155624 (30.12.2009 Gazette 2009/53)

(54) **CELLULOSEFASER UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

CELLULOSE FIBER AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

FIBRE DE CELLULOSE ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **27.06.2008 AT 10302008**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.03.2011 Patentblatt 2011/11

(73) Patentinhaber: **Lenzing Aktiengesellschaft**
4860 Lenzing (AT)

(72) Erfinder:
- **FUCHS, Heidrun**
  4840 Voecklabruck (AT)
- **DOBSON, Peter**
  Derby DE72 3 FW (GB)

(74) Vertreter: **Nemec, Harald**
Schwarz & Partner
Patentanwälte
Wipplingerstrasse 30
1010 Wien (AT)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-94/24343 **WO-A-97/07267**
WO-A-99/19555

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 294 259 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Cellulosefaser der Gattung Lyocell sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

[0002] 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, 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.

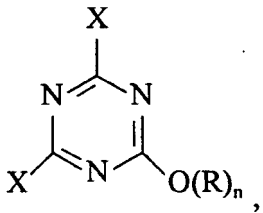
[0003] Weiters sind solche Fasern auch unter dem Begriff "lösungsmittelgesponnene Fasern" bekannt.

[0004] Es hat sich herausgestellt, dass sich als organisches Lösungsmittel insbesondere ein Gemisch aus einem tertiären Aminoxid und Wasser hervorragend zur Herstellung von Lyocell-Fasern bzw. anderen Formkörpern eignet. Als Aminoxid wird dabei vorwiegend N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) verwendet. Andere geeignete Aminoxide sind in der EP-A 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 Celluloselösung aus einer Spinndüse extrudiert, in einem Luftspalt verstreckt und aus der Lösung in einem wässrigen Fällbad ausgefällt. Dieses Verfahren wird im folgenden als "Aminoxidverfahren" oder "Lyocellverfahren" bezeichnet, wobei mit der Abkürzung "NMMO" im folgenden sämtliche tertiäre Aminoxide gemeint sind, die Cellulose lösen können. Die Verarbeitung von Lyocell-Fasern unmittelbar nach dem Verspinnen ist beispielsweise in der WO 92/14871 und der WO 00/18991 beschrieben. Nach dem Aminoxidverfahren hergestellte Fasern zeichnen sich durch eine hohe Faserfestigkeit im konditionierten sowie im nassen Zustand, einen hohen Nassmodul und eine hohe Schlingenfestigkeit aus.

[0005] Es ist weiters bekannt, dass Lyocell-Fasern eine gewisse Tendenz zur Fibrillation aufweisen. Gegen diese Eigenschaft wurden bereits zahlreiche Maßnahmen vorgeschlagen, wobei die Behandlung der Lyocell-Faser mit einem Vernetzungsmittel eine kommerziell bedeutsame Vorgangsweise darstellt.

[0006] Geeignete Vernetzungsmittel sind beispielsweise in der EP 0 538 977, der WO 97/49856 und der WO 99/19555 beschrieben. Andere Vernetzungsmittel sind z.B. aus der WO 94/09191 und der WO 95/28516 bekannt.

[0007] Ein besonders bevorzugtes Vernetzungsmittel ist eine Substanz der Formel (I)



(I)

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

[0008] Mit solchen Vernetzungsmitteln behandelte Lyocellfasern sind besser gegen Fibrillation geschützt als unbehandelte Lyocellfasern. Ein Maß für den Fibrillationsschutz ist die Nassscheuerfestigkeit (NSF) der Fasern.

[0009] Dennoch kann es aber auch bei mit Vernetzungsmitteln behandelten Lyocellfasern insbesondere bei deren Weiterverarbeitung zu Garnen und Geweben nach wie vor immer wieder zu Problemen wegen Pilling und Fibrillierung aufgrund eines unzureichenden Fibrillationsschutzes kommen.

[0010] Wie ebenfalls gefunden wurde, verringert sich der Fibrillationsschutz während des Lagerns mit der Zeit. Es wird angenommen, dass dies in manchen Fällen auf eine langsame, aber stetige Hydrolyse der Vernetzerbindungen zurückzuführen ist. Das Ausmaß dieser Vernetzerhydrolyse und damit der Verringerung des Fibrillationsschutzes kann dabei sehr unterschiedlich sein, je nachdem, wie lang und unter welchen klimatischen Bedingungen die Cellulosefaser gelagert wird.

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt sich zur Aufgabe, eine Cellulosefaser der Gattung Lyocell zur Verfügung zu stellen, bei welcher der durch eine Behandlung mit einem Vernetzungsmittel entstandene Fibrillationsschutz über eine längere Zeitdauer als bei herkömmlichen Lyocellfasern erhalten bleibt.

[0012] Diese Aufgabe wird durch eine Cellulosefaser der Gattung Lyocell gelöst, welche mit einem Vernetzungsmittel behandelt ist, wobei das Vernetzungsmittel auf der Faser einen Fibrillationsschutz induziert und folgende Eigenschaften aufweist:

- der durch das Vernetzungsmittel induzierte Fibrillationsschutz verändert sich bei Lagerung der Faser innerhalb

eines pH-Bereiches von 4,0 bis 10,0, insbesondere unter Einwirkung von Feuchtigkeit und/oder Wärme

- innerhalb des pH-Bereichs von 4,0 bis 10,0 existiert ein optimaler Wert, an welchem die Stabilität des durch das Vernetzungsmittel induzierten Fibrillationsschutzes bei Lagerung am größten ist
- um den optimalen Wert herum existiert ein geeigneter Bereich, in welchem die Stabilität gegenüber der Stabilität beim optimalen Wert um maximal 20 % verringert ist
- der geeignete Bereich wird innerhalb des pH-Bereiches von 4,0 bis 10,0 durch zumindest einen Grenzwert begrenzt, an welchem die Stabilität gegenüber der Langzeitstabilität beim optimalen Wert um 20 % verringert ist und unterhalb bzw. oberhalb desselben eine weitere Verringerung der Stabilität eintritt
- das Vernetzungsmittel hat ein den pH-Wert-veränderndes Potenzial.

[0013] Die erfindungsgemäße Faser ist dadurch gekennzeichnet, dass die Faser eine im geeigneten Bereich puffernde Substanz enthält und im geeigneten Bereich eine Pufferkapazität von mindestens 12 mmol/kg Faser, bevorzugt 15 bis 70 mmol/kg Faser aufweist.

[0014] Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung bedeutet:

"Fibrillationsschutz" - Die mit dem Vernetzungsmittel behandelte Faser hat eine höhere Beständigkeit gegenüber Fibrillation als eine unbehandelte Faser. Dies wird mit dem in der WO 99/19555 beschriebenen Test auf Nass-Scheuerfestigkeit festgestellt.

[0015] "Der durch das Vernetzungsmittel induzierte Fibrillationsschutz verändert sich bei Lagerung der Faser innerhalb eines pH-Bereiches von 4,0 bis 10,0" - Bei Lagerung der mit dem Vernetzungsmittel behandelten Faser findet - z.B. durch Einwirkung von Wärme und Feuchtigkeit, insbesondere Dampf - eine Veränderung des Fibrillationsschutzes statt. Dies kann mittels eines unten beschriebenen Tests der Nass-Scheuerfestigkeit von über einen gewissen Zeitraum bei verschiedenen - unter Pufferung konstant gehaltenen - pH-Werten gelagerten Fasern festgestellt werden. Dabei wird jeweils jener Zeitraum ermittelt, bis zu welchem sich die Nass-Scheuerfestigkeit gegenüber dem Ausgangswert um 30 % verringert hat.

[0016] "Innerhalb des pH-Bereichs von 4,0 bis 10,0 existiert ein optimaler Wert" - Dies ist dann der Fall, wenn in einem gewissen pH-Bereich innerhalb des Bereiches von 4,0 bis 10,00 während der Lagerung der mit dem Vernetzungsmittel behandelten Faser ein geringerer Abfall des Fibrillationsschutzes eintritt als bei anderen pH-Werten. Es muss also im pH-Bereich von 4,0 bis 10,0 zumindest ein pH-Wert existieren, an welchem die Stabilität des durch das Vernetzungsmittel induzierten Fibrillationsschutzes bei Lagerung am größten ist, d.h. an welchem die Zeitdauer, bis zu welcher sich die Nass-Scheuerfestigkeit gegenüber dem Ausgangswert um 30 % verringert hat, am längsten ist. Dieser Wert wird im folgenden als "optimaler Wert" bezeichnet". Da ein konstantes Optimum der Stabilität des Fibrillationsschutzes in manchen Fällen anstelle an nur einem Punkt auch über einen gewissen pH-Bereich (z.B. einen Bereich von 0,5 bis 1 pH-Einheiten) beobachtet werden kann, umfasst der Begriff "optimaler Wert" auch einen solchen pH-Bereich.

[0017] "Um den optimalen Wert herum existiert ein geeigneter Bereich" - Es muss um den optimalen Wert herum ein Bereich existieren, in welchem die Stabilität gegenüber der Stabilität beim optimalen Wert verringert ist. In der Folge wird als "geeigneter Bereich" jener Bereich bezeichnet, in welchem die Stabilität gegenüber der Stabilität beim optimalen Wert um maximal 20 % verringert ist.

[0018] "Der geeignete Bereich wird innerhalb des pH-Bereiches von 4,0 bis 10,0 durch zumindest einen Grenzwert begrenzt" - das bedeutet, dass der geeignete Bereich zumindest zu einer Richtung hin (d.h. in Richtung saurer oder in Richtung alkalischer pH-Werte) durch einen pH-Wert begrenzt wird, an welchem sich die Zeitdauer bis zum Erreichen einer 30 %-igen Verringerung der Nass-Scheuerfestigkeit auf 80 % der (maximalen) Zeitdauer am "optimalen Wert" verkürzt hat. Dieser Wert wird im folgenden als "Grenzwert" bezeichnet.

[0019] "Das Vernetzungsmittel hat ein den pH-Wert-veränderndes Potenzial" - dieses Kriterium bedeutet, dass das Vernetzungsmittel selbst im Zuge der Lagerung, z.B. durch Einwirkung von Feuchtigkeit oder Wärme bzw. durch Reagieren mit der Faser - sei es durch Abspaltung von der Faser oder durch ein Weiter-Reagieren von noch nicht gebundenen bzw. freien reaktiven Gruppen - den pH-Wert der Faser beeinflusst. Dies wird durch eine Beobachtung der Entwicklung des Faser-pH-Wertes einer mit dem betreffenden Vernetzungsmittel behandelten Faser festgestellt (siehe weiter unten).

[0020] Der pH-Wert der Faser wird nach der weiter unten angegebenen Methode ermittelt.

[0021] Die Pufferkapazität einer Faser wird ebenfalls mit einem weiter unten beschriebenen Test ermittelt.

[0022] Der Begriff "enthält" umfasst für die Zwecke der vorliegenden Erfindung auch eine Anlagerung der puffernden Substanz an der Oberfläche der Faser.

[0023] Erfüllt ein Vernetzungsmittel die oben genannten Kriterien, d.h.

a) verändert sich bei Lagerung der mit dem Vernetzungsmittel behandelten Faser innerhalb eines pH-Bereiches von 4,0 bis 10,0, insbesondere unter Einwirkung von Feuchtigkeit und/oder Wärme, der Fibrillationsschutz,
b1) existiert innerhalb des pH-Bereichs von 4,0 bis 10,0 ein optimaler Wert, an welchem die Stabilität des durch

das Vernetzungsmittel induzierten Fibrillationsschutzes bei Lagerung am größten ist,
b2) existiert um den optimalen Wert herum ein geeigneter Bereich, in welchem die Stabilität gegenüber der Stabilität beim optimalen Wert um maximal 20 % verringert ist,
b3) ist der geeignete Bereich innerhalb des pH-Bereiches von 4,0 bis 10,0 durch zumindest einen Grenzwert begrenzt, an welchem die Stabilität gegenüber der Langzeitstabilität beim optimalen Wert um 20 % verringert ist und
c) hat das Vernetzungsmittel ein den pH-Wert veränderndes Potenzial,

so hat sich gezeigt, dass durch die Zugabe von puffernden Substanzen, welche im für das jeweilige Vernetzungsmittel spezifischen geeigneten pH-Bereich puffern, der pH-Wert der Faser in diesem geeigneten Bereich gehalten werden und damit auch der Abbau des Fibrillationsschutzes im Zuge der Lagerung hintangehalten werden kann.

[0024] Wie sich in umfangreichen Untersuchungen gezeigt hat, hängt die Geschwindigkeit des erwähnten Bruches der Vernetzerbindungen insbesondere von folgenden 3 Parametern ab:

1) Temperatur
2) Feuchtigkeit
3) Faser-pH

[0025] Während auf die Parameter 1) und 2) herstellerseitig nur wenig Einfluss genommen werden kann, hat sich gezeigt, dass der pH-Wert der Faser einen entscheidenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Vernetzerhydrolyse haben kann. Es wurde festgestellt, dass es je nach verwendeten Vernetzungsmitteln einen pH-Bereich gibt, in welchem die Vernetzung von Lyocellfasern am stabilsten ist.

[0026] Vernetzte Lyocellfasern können zwar je nach Verfahrensführung, z.B. Art der aufgebrachten Avivagen, bei der Herstellung einen anfänglichen pH-Wert im jeweils für das jeweilige verwendete Vernetzungsmittel optimalen Bereich aufweisen. Es wurde aber nun gefunden, dass die Fasern je nach Prozessführung und Art des verwendeten Vernetzungsmittels einen mehr oder minder großen Anteil an teilreagierten Vernetzermolekülen, die z.B. säurebildende Reste (z.B. Chlor-Reste) enthalten, aufweisen können. Diese reaktiven Reste können bei weiteren Verarbeitungsschritten, z.B. im Trockner, beim Wiederbefeuchten, Dämpfen, aber auch beim Lagern abreagieren. Dadurch verändert sich der pH-Wert der Faser. Die Veränderung des pH-Werts weg vom optimalen pH-Bereich wiederum führt zu einer Beschleunigung der Vernetzerhydrolyse.

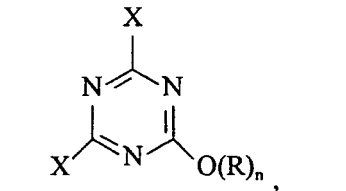
[0027] Die vorliegende Erfindung setzt nun bei dieser nicht vorbekannten Erkenntnis an, indem zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes der Faser im für den jeweiligen Vernetzer optimalen Bereich eine Substanz eingesetzt wird, die in diesem pH-Bereich puffernd wirkt.

[0028] Dadurch wird erreicht, dass der Fibrillationsschutz auch bei Lagerung der Faser über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt.

[0029] Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Faser einen pH-Wert im geeigneten Bereich auf.

[0030] Bevorzugt weist auch mindestens eine der eingesetzten puffernden Substanzen einen pK_a-Wert im geeigneten Bereich auf. Geeignet sind aber auch Substanzen, die einen pK_a-Wert knapp außerhalb des geeigneten Bereiches, z.B. im Bereich von jeweils bis 1 pH-Einheit, bevorzugt bis 0,5 pH-Einheiten ober- bzw. unterhalb des "Grenzwertes" aufweisen, sofern die Pufferwirkung in Richtung jener pH-Werte hin, bei welchen eine Verschlechterung der Lagerstabilität des Fibrillationsverhaltens auftritt, gegeben ist.

[0031] Ein Vernetzungsmittel, welches die obigen Kriterien a) bis c) erfüllt und besonders bevorzugt eingesetzt wird, ist eine Substanz der Formel (I)



(I)

wobei X Halogen, R=H oder einen ionischen Rest darstellt und n=0 oder 1 ist, bzw. ein Salz dieser Verbindung ist. Die Verwendung dieser Vernetzungsmittel zur Behandlung von Lyocellfasern ist aus der WO 99/19555 bekannt. Besonders bevorzugt ist das Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1.3.5-triazins.

[0032] Es hat sich gezeigt, dass Vernetzungsmittel dieser Gruppe das obige Kriterium a) erfüllen, d.h. bei Lagerung der mit dem Vernetzungsmittel behandelten Faser innerhalb eines pH-Bereiches von 4,0 bis 10,0, insbesondere unter Einwirkung von Feuchtigkeit und/oder Wärme, verändert sich der Fibrillationsschutz.

[0033] Weiters weisen diese Vernetzungsmittel, insbesondere das Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1.3.5-triazins, einen "optimalen Wert" (bzw. in diesem Fall einen optimalen Bereich) bei einem pH-Wert im Bereich von 9 bis 9,5 auf (Kriterium b1)), in welchem die Stabilität des Fibrillationsschutzes bei Lagerung am besten ist. Zudem weisen diese Vernetzungsmitteln, insbesondere das Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1.3.5-triazins, einen "Grenzwert" (gemäß der obigen Definition) bei einem pH-Wert von 8,5 auf (Kriterium b2)). Unterhalb dieses Grenzwertes sinkt der Fibrillationsschutz bei Lagerung der Faser deutlich schneller ab als oberhalb dieses Wertes. Es liegt somit ein "geeigneter" Bereich gemäß der obigen Definition vor (Kriterium b3)). Das Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1.3.5-triazins weist darüber hinaus noch einen weiteren Grenzwert bei einem pH-Wert von 10,5 auf, oberhalb dessen der Fibrillationsschutz wiederum bei Lagerung deutlich schneller absinkt. Allerdings ist eine Lagerung von Cellulosefasern bei pH-Werten von über 10,5 nicht realistisch, sodass der Einsatz puffernder Substanzen in diesem Bereich nicht notwendig ist.

[0034] Letztlich haben Vernetzungsmittel dieser Gruppe auch ein den pH-Wert veränderndes Potenzial (Kriterium c), was offenbar auf die Freisetzung bzw. das Abreagieren der enthaltenen Halogengruppen zurückzuführen ist.

[0035] Eine mit diesem Vernetzungsmittel behandelte Faser sollte daher bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 8,5 bis 10,5 aufweisen.

[0036] Die in dieser bevorzugten Ausführungsform eingesetzten puffernden Substanzen weisen vorteilhafterweise einen pKa-Wert im Bereich von 8,0 bis 11,0 auf.

[0037] Als puffernde Substanz eignen sich dabei insbesondere Substanzen aus der Gruppe bestehend aus Borax; Carbonaten oder Bicarbonaten von Alkalimetallionen (z.B. Li, Na, K-Ionen, Ammonium oder von substiuierten Aminen abgeleiteten Kationen (z.B. Mono-, Di-, Trimethyl-ammonium oder Mono-, Di-, Triethyl-ammonium); Phosphaten, Hydrogenphosphaten oder Dihydrogenphoshphaten von Alkalimetallionen, Ammonium oder von substituierten Aminen abgeleiteten Kationen; Ammoniak; substituierten Aminen (z.B. Mono-, Di-, Trimethyl-amin oder Mono-, Di-, Triethylamin); Guanidin oder Guanidiniumsalzen; und Mischungen davon sowie Mischungen mit Carbonsäuren und deren Salzen.

[0038] An anorganischen Puffersystemen sind insbesondere Borax ($Na_2B_4O_7$ x 10 H_2O) und das System Hydrogencarbonat/Carbonat, sowie Mischungen davon, sowie Mischungen aus Borax und Phosphatpuffer geeignet. Auch eine Mischung aus Carbonat- und Phosphatpuffer ist einsetzbar. Besonders bevorzugt wird als puffernde Substanz Borax eingesetzt.

[0039] Borax puffert in beide pH-Richtungen und verhindert auf diese Weise auch partiell zu hohe Faser-pH-Werte, indem es etwaige Bereiche mit höherem Alkaligehalt neutralisiert.

[0040] Der Einsatz von Borax erscheint insbesondere im pH-Bereich von 8,8-9,7 sinnvoll, wobei ein vom pKa (=9,2-9,3) von Borax abweichender pH-Wert durch Zusatz üblicher Säuren oder Laugen eingestellt werden kann.

[0041] Vorteilhaft ist jedoch die Einhaltung eines pH-Wertes um den pKa-Wert. Statt Borax allein kann aber auch Borax mit anderen Puffersystemen (Hydrogencarbonat/Carbonat und/oder Phosphatpuffer) gemeinsam verwendet werden.

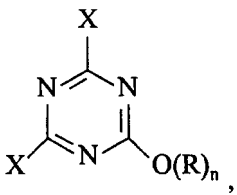
[0042] Erfindungsgemäß wird Borax in Auflagen von 0,05 % bis 1,4 % Borax bezogen auf Cellulose der Faser zugesetzt, vorzugsweise 0,3-0,6 %, wobei die Aufbringung zugleich mit der Aufbringung einer Avivage erfolgen kann. Vorzugsweise wird Borax als Feststoff über eine Feststoffdosiereinheit zugesetzt, da man so die Avivage nicht verdünnen muss. Borax kann aber auch als wässrige Lösung beim Ansetzen der Avivage zugesetzt werden.

[0043] Die Konzentration an Borax in der Faser liegt bevorzugt bei mindestens 1525 mg Borax je kg Faser. Dies entspricht einem Gehalt von mindestens 173 mg/kg Bor auf Faser. Insbesondere sind Konzentrationen von 2860 mg bis 14000 mg Borax je kg Faser günstig. Dies entspricht einem Gehalt von 324 bis 1600 mg/kg Bor auf Faser.

[0044] Ebenfalls als puffernde Substanz gut geeignet ist das Puffersystem Natriumhydrogencarbonat / Natriumcarbonat, und zwar insbesondere in Konzentrationen von mindestens 848 mg je kg Faser (berechnet als Natriumcarbonat). Besonders bevorzugt ist ein Konzentrationsbereich von 1580 mg bis 7420 mg je kg Faser (berechnet als Natriumcarbonat).

[0045] Die erfindungsgemäße Cellulosefaser weist weiters bevorzugt eine Faserfeuchte von 8-10 % auf. Bei höheren Feuchtigkeitsgehalten ist eine Pufferung, wie erfindungsgemäß vorgesehen, umso wichtiger.

[0046] Die Erfindung betrifft auch eine Cellulosefaser der Gattung Lyocell, welche mit einem Vernetzungsmittel der Formel (I)



(I)

wobei X Halogen, R=H oder einen ionischen Rest darstellt und n=0 oder 1 ist, bzw. ein Salz dieser Verbindung ist, bevorzugt mit dem Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1.3.5-triazins, welche die in Anspruch 1 aufgeführten Eigenschaften aufweist, behandelt ist, und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Faser eine im pH-Bereich von 7,5 bis 11,0, bevorzugt 8,5 bis 10,5 gegen Säureeinwirkung puffernde Substanz enthält und in diesem pH-Bereich eine Pufferkapazität von mindestens 12 mmol/kg Faser, bevorzugt 15 bis 70 mmol/kg Faser aufweist.

[0047] Bevorzugt enthält diese Ausführungsform der erfindungsgemäßen Cellulosefaser die bereits oben konkret angegebenen Puffer in den dort angegebenen Mengen.

[0048] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft einen Ballen von Cellulosefasern, der die erfindungsgemäßen Lyocellfasern enthält.

[0049] Es ist bekannt, dass Lyocellfasern wie auch andere Man-Made-Fasern nach ihrer Herstellung zu Ballen verpresst werden und in dieser Form zu den Abnehmern (z.B. Herstellern von Garnen) versendet werden. Die Lagerung der Fasern findet somit sowohl beim Hersteller (vor dem Versand) als auch beim Abnehmer (vor der Weiterverarbeitung) in Form von Ballen statt. Zur Beibehaltung des Fibrillationsschutzes während dieser Lagerung ist es daher besonders günstig, wenn der Ballen erfindungsgemäße, durch Anwesenheit einer puffernden Substanz stabilisierte Lyocellfasern enthält. Insbesondere kann der Ballen im wesentlichen vollständig aus den erfindungsgemäßen Fasern bestehen. Unter "im wesentlichen" ist zu verstehen, dass geringfügige Beimischungen anderer Fasern (z.B. Markierungsfasern zur besseren Identifikation des Produktes) enthalten sein können.

[0050] Auch textile Artikel wie Garne, Gewebe, Gestricke, Geflechte und Gewirke werden gelagert, wodurch ein Abbau des Fibrillationsschutzes eintreten kann. Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung auch solche textile Artikel wie Garne, Gewebe, Gestricke, Geflechte und Gewirke, welche die erfindungsgemäßen Lyocellfasern enthalten. Insbesondere betrifft die Erfindung solche textilen Artikel, welche noch keinem Nassprozess (z.B. einer Reaktivfärbung) unterworfen wurden, da bei üblichen Nassprozessen von cellulosischen Fasern in der textilen Kette erwartungsgemäß der Großteil noch reaktiver Gruppen aus Vernetzern abreagiert, weshalb danach kein (oder kaum noch ein) pH-veränderndes Potenzial vorliegt, was die erfindungsgemäße Pufferung notwendig machen würde.

[0051] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Faser dient ein Verfahren, welches den Schritt des Aufbringens einer im geeigneten Bereich puffernden Substanz auf eine Cellulosefaser der Gattung Lyocell umfasst.

[0052] Das Aufbringen der puffernden Substanz erfolgt dabei bevorzugt im Zuge des Herstellungsverfahrens der Cellulosefaser, vor deren Verpressung zu einem Ballen. Insbesondere sollte das Aufbringen entweder während oder nach dem letzten zur Behandlung der Faser vorgesehenen Nassprozess erfolgen. Wenn nämlich nach dem Aufbringen der puffernden Substanzen noch ein Nassschritt erfolgt, würden diese wieder aus der Faser ausgewaschen.

[0053] Beispielsweise kann die puffernde Substanz im letzten Prozessschritt vor der Trocknung zugleich mit dem Avivagebad auf die Faser gebracht werden.

[0054] Alternativ dazu kann die puffernde Substanz in einem Auftragsverfahren unmittelbar vor der Behandlung der Faser mit dem Avivagebad aufgebracht werden.

[0055] Ebenso ist es möglich, die puffernde Substanz unmittelbar vor, während oder am Ende des Trocknungsprozesses, vor der Verpressung der Fasern zum Ballen, auf die Faser aufzubringen.

[0056] Bei allen Varianten kann die puffernde Substanz in flüssiger Form aufgebracht oder als Aerosol auf die Faser gesprüht, über eine Kontaktlippe aufgebracht oder in feinstpulveriger Form in festem Zustand in die Faser gemengt werden.

[0057] Beim Einsatz von Vernetzungsmitteln der Formel (I) hatte die Zugabe von alkalischen Puffersystemen wie Borax z.B. in das Avivagebad in allen untersuchten Fällen einen ausgeprägt stabilisierenden Effekt auf die Vernetzung der Lyocellfasern. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Zusatz von Borax in der Avivage, je nach Auflage und Gehalt an teilreagiertem Vernetzer, die Periode, in der die vernetzte Lyocellfaser ohne Einschränkungen des Fibrillationsschutzes verwendet werden kann, gegenüber einer nicht gepufferten Faser in etwa verdoppelt. Damit kann über einen wesentlich längeren Zeitraum die Qualitätskonstanz bei vernetzten Lyocellfasern gewährleistet werden.

Beispiele

Messmethoden:

Messmethode zur Bestimmung des pH-Wertes von Fasern:

[0058] Bei dieser Methode werden die Fasern mit vollentsalztem (VE-)Wasser behandelt. Anschließend wird der pH-Wert des Wassers gemessen.

[0059] 3g (+/- 0,01g) trockene (lufttrocken) Faser werden auf der Analysenwaage in ein 100 ml Probenglas eingewogen. Dann werden die Fasern mit 30 ml VE-Wasser versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur behandelt, wobei ca. alle 15 min durchgeschüttelt wird. Anschließend wird mit Hilfe eines Glasstabes die Faser vom Extrakt getrennt und der pH-Wert des Extraktes mit einem pH-Meter (Fa. Knick) bestimmt.

[0060] Ermitteln des Stabilitätsverhaltens des Fibrillationsschutzes während der Lagerung, der pH abhängigen Sensibilität der Vernetzerbindung sowie des für die Langzeitstabilität der Vernetzerbindung geeigneten pH-Bereichs (Kriterien a) und b1) bis b3)):

Prinzip:

[0061] Es werden aus dem Fachmann bekannten Puffersystemen (z.B. Acetat, Citrat, Phosphat, Bicarbonat, Carbonat, Borax) im pH-Bereich 4,0 bis 10,0 in Abstufungen von 0,5 pH-Einheiten Pufferlösungen, mit einer Konzentration der puffernden Substanzen von wenigstens 0,1 mol/l und einem pKa des Puffersystems, der nicht mehr als 0,8 pH-Einheiten vom eingestellten pH-Wert abweichen soll, hergestellt.

Variante 1) Nass getränkt in der Flotte

[0062] Zunächst bestimmt man den Fibrillationsschutz der mit dem zu untersuchenden Vernetzungsmittel behandelten Ausgangsfaser anhand der Nass-Scheuerfestigkeit (Test gemäß WO 99/19555) in mindestens 3 Parallelbestimmungen. Der Wert für die Nassscheuerfestigkeit ("NSF") wird in x U/dtex (Umdrehungen/dtex) angegeben, wobei x für einen guten Fibrillationsschutz einen Wert > 450 aufweisen soll.

[0063] Danach legt man Fasern in einem Flottenverhältnis 1:10 in jedes der genannten Puffersysteme im pH-Bereich 4,0 bis 10,0 ein und hält sie in dieser Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäß auf 50°C.

[0064] Man entnimmt über einen Zeitraum von 25 Tagen im Abstand von je 2 Tagen aus jedem der Puffergefäße eine Faserprobe, spült diese mit VE-Wasser frei von der Pufferlösung, trocknet vorsichtig bei 60°C über 5 Stunden im Labortrockner und bestimmt die NSF.

[0065] Am Ende der 25-tägigen Lagerung trägt man für jedes Puffersystem die erhaltenen Werte der NSF gegen die Zeit auf.

[0066] Weist wenigstens eine der so erhaltenen Kurvenscharen einen eindeutigen Trend nach unten mit einem Verlust des Scheuerwerts von Anfang bis Ende von wenigstens 30 % auf, so ist das Kriterium a) erfüllt, d.h. es handelt sich um ein hydrolyseempfindliches Vernetzungssystem.

[0067] Ist das Vorliegen des Kriteriums a) festgestellt, vergleicht man die Neigungen der Kurven bei den verschiedenen pH-Werten und insbesondere die Zeitdauer bis zum Erreichen einer 30 %-igen Verringerung der NSF. Der pH-Wert, an welchem die Zeitdauer bis zum Erreichen einer 30 %-igen Verringerung der NSF gegenüber dem Ausgangswert am längsten ist, ist der "optimale Wert" (Kriterium b1)). Der Bereich um den "optimalen Wert" herum, an welchem sich die Zeitdauer bis zum Erreichen einer 30 %-igen Verringerung der NSF um weniger als 20 % gegenüber der maximalen Zeitdauer verkürzt hat, ist der "geeignete Bereich" (Kriterium b2)), innerhalb dessen die Faser erfindungsgemäß gepuffert werden sollte. Der pH-Wert, bei welchem sich die Zeitdauer bis zum Erreichen einer 30 %-igen Verringerung auf 80 % gegenüber der maximalen Zeitdauer verkürzt hat, wird als "Grenzwert" bezeichnet (Kriterium b3)).

Variante 2) Durch Imprägnierung der Fasern mit Puffern, anschließende Trocknung und Lagern unter feuchtwarmen Klimabedingungen

[0068] Das Verfahren ist ähnlich wie Variante 1, nur dass in diesem Fall die mit einem Vernetzungsmittel behandelte Ausgangsfaser nach Bestimmung der ursprünglichen NSF jeweils in einem Puffersystem, das ebenfalls etwa 0,1 mol/l des jeweiligen Puffers enthalten soll, im pH-Bereich von 4,0 bis 10,0 mit Abstufungen des pH-Wertes in Schritten von 0,5 pH- Einheiten imprägniert wird. Durch anschließendes Abpressen oder Schleudern wird auf eine gleich hohe Flottenaufnahme aller so behandelten Fasern geachtet. Im Anschluss werden die Fasern schonend im Labortrockner getrocknet (60°C 5 Stunden).

[0069] Die Hydrolysestablität des Vernetzungsmittels kann nun wie folgt ermittelt werden:

2.1) Bei einer Temperatur von 40°C und einer relativen Luftfeuchte von 85 %:

Hierzu muss der Lagertest über 12 Wochen durchgeführt werden. 1 x pro Woche ist eine Bestimmung der NSF durchzuführen. (Man kann davon ausgehen, dass unter diesen Klimabedingungen die Veränderung des Fibrillationsschutzes gut 10x so schnell abläuft wie bei der Lagerung eines Ballens mit durchschnittlicher Feuchte bei 25°C)

2.2) Schnelltest bei 50°C und einer relativen Luftfeuchte von 100 %:

Hier wird als System ein dicht verschließbares Gefäß verwendet, dessen Bodenraum mit voll entsalztem Wasser gefüllt wird, wobei die Fasern in einigem Abstand oberhalb der Flüssigkeit positioniert werden. Es ist darauf zu

achten, dass die Fasern keine Wandungen o.ä. berühren, um Kondensationserscheinungen zu vermeiden. Der Schnelltest ist wie System 1) nach 25 Tagen abgeschlossen, wobei jeden 2. Tag eine Bestimmung des NSF durchgeführt wird.

Die Auswertung erfolgt analog zur Variante 1).

[0070] Erneut wird als "Grenzwert" jener pH-Wert festgelegt, bei welchem sich die Zeitdauer bis zum Erreichen einer 30 %-igen Verringerung auf 80 % gegenüber der maximalen Zeitdauer verkürzt hat.

Kriterium c) - Ermitteln eines pH-verändernden Potenzials

[0071] Ein Vernetzungsmittel wird erfindungsgemäß dann durch die Verwendung von puffernden Substanzen in seinem geeigneten pH-Bereich gehalten, wenn es in der Faser bzw. in einem die Faser enthaltenden Artikel wie z.B. Ballen, Garnen und textilen Rohwaren noch reaktive Gruppen aufweist, die während der Lagerung und/oder typischer feuchter bzw. thermischer Behandlungsprozesse von Garnen/text. Flächen in der Lage sind, den Faser-pH-Wert in einer Weise zu verändern, dass ohne Pufferung der geeignete pH- Bereich verlassen wird.

[0072] Um ein solches pH-veränderndes Potenzial zu ermitteln, wird wie folgt vorgegangen:

1) Ermitteln des Faser-pH-Wertes der mit dem Vernetzungsmittel behandelten Faser - im folgenden "Ausgangsfaser" genannt (die Faser kann auch in Form eines Garns oder einer textilen Rohware vorliegen). Siehe dazu die oben beschriebene Messmethode

2) Entfernen wasserlöslicher Substanzen (Salze, Puffer, Avivagen) durch 10maliges Waschen der Ausgangsfaser mit voll entsalztem-Wasser in einem Flottenverhältnis von mindestens 1:10 bei Raumtemperatur und vorsichtiges Trocknen (60°C 5 h). Die durch das Waschen erhaltene Faser wird im folgenden "gewaschene Faser" genannt. Durch das Entfernen der wasserlöslichen Substanzen wird eine Verfälschung des nachfolgenden Tests durch diese Substanzen, welche selbst den pH-Wert beeinflussen könnten, vermieden. Da umgekehrt aber durch ein Waschen und Trocknen der Faser bereits Folgereaktionen des Vernetzers hervorgerufen werden können, ist es notwendig, auch die (nicht gewaschene) Ausgangsfaser zu untersuchen.

3) Ermitteln des Faser-pH der gewaschenen Faser

4) Lagerstabilitätsversuch sowohl der Ausgangsfaser als auch der gewaschenen Faser gemäß der für die Kriterien a) und b) oben beschriebenen Varianten 2.1 oder 2.2 (jedoch ohne vorangehende Applikation von Puffern), unter Ermittlung der Veränderung der NSF über die Zeit

5) Überprüfen des Faser-pH-Wertes nach der Lagerung sowohl in der Ausgangsfaser als auch in der gewaschenen Faser: Bei einer Änderung des Faser-pH-Wertes in wenigstens einer der beiden Typen um wenigstens 1 pH-Einheit gegenüber dem anfänglichen Faser-pH (insbesondere in Richtung weg vom hinsichtlich der Kriterien a) und b) ermittelten geeigneten pH-Bereich) liegt ein Vernetzungsmittel mit einem über die Lagerzeit den pH verändernden Potenzial vor.

[0073] Sind sämtliche Kriterien a) bis c) erfüllt, d.h. wurde eine pH-abhängige Verringerung des Fibrillationsschutzes während der Lagerzeit sowie eine Veränderung des pH-Wertes in der Ausgangsfaser oder der gewaschenen Faser in Richtung geringerer Stabilität des Vernetzers nachgewiesen, so liegt ein Vernetzersystem vor, das erfindungsgemäß durch die Anwendung von Puffern stabilisiert werden kann.

[0074] Allgemeiner Nachweis der Anwendung von Puffersystemen in einer vernetzten Faser, die obengenannte Eigenschaften aufweist, bzw. Bestimmung der Pufferkapazität:

[0075] Bei Feststehen des geeigneten Bereiches eines bestimmten Vernetzungsmittels kann zum Nachweis der Stabilisierung durch Puffersysteme bzw. der Feststellung der Pufferkapazität der Faser wie folgt vorgegangen werden:

i) Der Nachweis von säurepuffernden Substanzen ist dann notwendig, wenn im oben beschriebenen Verfahren ein "Grenzwert" oberhalb eines pH-Wertes von 4,0 und wenn eine Sensibilität in Richtung saurer pH-Werte festgestellt wurde (d.h. dass sich die Lagerungsstabilität in Richtung von pH-Werten unterhalb des Grenzwertes hin verschlechtert).

Nachweis von säurepuffernden Substanzen:

[0076] Fasern (gegebenenfalls in Form von Garnen, oder textiler Rohware) werden mit vollentsalztem Wasser eine Stunde lang bei Raumtemperatur in einem Flottenverhältnis von genau 1:10 extrahiert. Fasern und Extrakt werden getrennt und ein Aliquot von genau 50 ml dieses Extrakts wird zunächst mit 0,01 mol/l HCl bis zu einem pH-Wert, der um genau 1,50 Einheiten unter dem zuvor ermittelten "Grenzwert" liegt, titriert. Danach wird die Lösung mit 0,01 mol/l NaOH bis zu einem pH-Wert, der genau 1,50 pH-Einheiten über dem "Grenzwert" liegt, rücktitriert. Aus der Titrationskurve wird der Verbrauch an 0,01 mol/l NaOH innerhalb dieser 3,00 pH-Einheiten abgelesen. Dabei entsprechen 5 ml einer Pufferkapazität von 10 mmol/kg Faser.

ii) der Nachweis von alkalipuffernden Substanzen ist dann notwendig, wenn im oben beschriebenen Verfahren ein "Grenzwert" unterhalb eines pH-Wertes von 10,0 und wenn eine Sensibilität in Richtung alkalischer pH-Werte festgestellt wurde (d.h. dass sich die Lagerungsstabilität in Richtung von pH-Werten oberhalb des Grenzwertes hin verschlechtert).

Nachweis von Alkali-puffernden Substanzen

[0077] Fasern (Garne, Rohware) werden mit vollentsalztem Wasser eine Stunde lang bei Raumtemperatur in einem Flottenverhältnis von genau 1:10 extrahiert. Fasern und Extrakt werden getrennt und ein Aliquot von genau 50 ml dieses Extrakts wird zunächst mit 0,01 mol/l NaOH bis zu einem pH-Wert, der um genau 1,50 Einheiten über dem zuvor ermittelten "Grenzwert" liegt, titriert. Danach wird die Lösung mit 0,01 mol/l HCl bis zu einem pH-Wert, der genau 1,50 pH-Einheiten unterhalb des Grenzwertes liegt, rücktitriert. Aus der Titrationskurve wird der Verbrauch an 0,01 mol/l HCl innerhalb dieser 3,00 pH-Einheiten abgelesen. Dabei entsprechen 5 ml einer Pufferkapazität von 10 mmol/kg Faser.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

[0078] Gemäß dem Stand der Technik hergestellte und mit einem Vernetzer der obigen Formel (I) (Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1.3.5-triazins) jeweils auf gleiche Weise vernetzte Lyocellfasern wurden wie folgt behandelt:

Beispiel 1a) (erfindungsgemäß) - Behandlung mit Borax (0,6 % auf Faser), pH-Wert der Faser = 9,2

Beispiel 1b) (erfindungsgemäß) - Behandlung mit Carbonatpuffer (Na_2CO_3/$NaHCO_3$, molares Verhältnis 1:1; 0,2 % auf Faser), pH-Wert der Faser = 10,2

Beispiel 1c) (Vergleichsbeispiel) - Keine Behandlung, pH-Wert der Faser = 8,5

Beispiel 1d) (Vergleichsbeispiel) - Behandlung mit einem schwach sauren Faserfinisher, pH-Wert der Faser = 6,7

[0079] Die Nassscheuerfestigkeit (NSF) der Fasern wurde nach dem beispielsweise in der WO 99/19555 beschriebenen Verfahren gemessen. Anschließend wurden die Fasern unter identischen Bedingungen in einem Extremklima mit hoher Luftfeuchtigkeit und Temperatur gelagert. Es wurde die sogenannte "Halbwertszeit" ermittelt, das ist jene Zeit, in welcher die NSF auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes gesunken ist:

Beispiel 1a) (Borax): ca. 11 Wochen
Beispiel 1b) (Carbonat): 10 Wochen
Beispiel 1c) (kein Puffer): ca. 7 Wochen
Beispiel 1d) (saurer Finisher): 3 Wochen.

[0080] Zudem wurde in den ersten Wochen der Lagerung bei den Fasern gemäß Beispiel 1) und 2) kein Abfall der NSF beobachtet, während bei den Fasern gemäß Beispiel 3) und 4) ein stetiger Abfall der NSF festzustellen war.

Beispiel 2:

[0081] Beim Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1.3.5-triazins wurde gemäß der oben beschriebenen Methode festgestellt, dass ein "Grenzwert" bei pH 8,5 existiert, unterhalb dessen sich die Lagerungsstabilität des Fibrillationsschutzes verschlechtert.

[0082] Dementsprechend wurde gemäß der oben beschriebenen Methode an verschiedenen Proben von jeweils mit der gleichen Menge an diesem Vernetzungsmittel behandelten Lyocellfasern die Pufferkapazität durch Titration des Extraktes der Faser mit 0,01 mol/l HCl auf pH 7,0 und Rücktitration mit 0,01 mol/l NaOH auf pH 10.0 bestimmt:

Ermittelt wurde der Verbrauch an 0,01 mol/l NaOH im pH-Bereich von 7,0 bis 10,0. Aus diesem errechnet sich die Pufferkapazität der Faser nach folgender Formel:

$$\text{ml Verbrauch NaOH} * 0{,}01 * 1000 / 5 = \text{mmol Puffer / kg Faser}$$

[0083] Es wurden folgende Proben getestet:

Probe 1: Faser mit 2 g Borax/kg Faser behandelt
Probe 2: Faser mit 3,5 g Borax/kg Faser behandelt
Probe 3: Faser mit 12 g Borax /kg Faser behandelt
Probe 4: Faser mit 6 g Borax /kg behandelt
Probe 5: Faser mit 1,5 g Natriumcarbonat /kg Faser behandelt
Probe 6: Faser mit 1 g Natriumcarbonat/kgFaser behandelt
Proben 7 bis 11: Proben von jeweils nicht mit puffernden Substanzen behandelten Fasern

Probe:	ml 0,01m NaOH zwischen pH 7,0 bis pH 10,0	mmol Puffer/kg Faser zwischen pH 7,0 und 10,0
1	12,61	25,22
2	19,27	38,54
3	59,69	119,38
4	33,36	66,72
5	9,74	19,48
6	7,56	15,11
7 bis 11 (Durchschnittswert)	3,26 $\pm$ 0,95	6,52 $\pm$ 1,92

[0084] Es ist ersichtlich, dass bei sämtlichen Proben, die eine im Bereich von 7 bis 10 puffernd wirkende Substanz wie Borax oder Carbonat enthielten, die Pufferkapazität bei (deutlich) mehr als 12 mmol/kg Faser liegt.

Patentansprüche

1. Cellulosefaser der Gattung Lyocell, welche mit einem Vernetzungsmittel behandelt ist, wobei das Vernetzungsmittel auf der Faser einen Fibrillationsschutz induziert und folgende Eigenschaften aufweist:

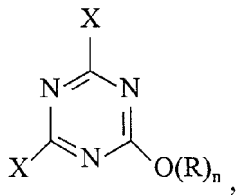
   - der durch das Vernetzungsmittel induzierte Fibrillationsschutz verändert sich bei Lagerung der Faser innerhalb eines pH-Bereiches von 4,0 bis 10,0, insbesondere unter Einwirkung von Feuchtigkeit und/oder Wärme
   - innerhalb des pH-Bereichs von 4,0 bis 10,0 existiert ein optimaler Wert, an welchem die Stabilität des durch das Vernetzungsmittel induzierten Fibrillationsschutzes bei Lagerung am größten ist
   - um den optimalen Wert herum existiert ein geeigneter Bereich, in welchem die Stabilität gegenüber der Stabilität beim optimalen Wert um maximal 20 % verringert ist
   - der geeignete Bereich wird innerhalb des pH-Bereiches von 4,0 bis 10,0 durch zumindest einen Grenzwert begrenzt, an welchem die Stabilität gegenüber der Langzeitstabilität beim optimalen Wert um 20 % verringert ist und unterhalb bzw. oberhalb desselben eine weitere Verringerung der Stabilität eintritt
   - das Vernetzungsmittel hat ein den pH-Wert-veränderndes Potenzial,

   dadurch gekennzeichnet, dass die Faser eine im geeigneten Bereich puffernde Substanz enthält und im geeigneten Bereich eine Pufferkapazität von mindestens 12 mmol/kg Faser, bevorzugt 15 bis 70 mmol/kg Faser aufweist.

2. Cellulosefaser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Faser einen pH-Wert im geeigneten Bereich aufweist.

3. Cellulosefaser nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die puffernde Substanz oder gegebenenfalls mindestens eine der puffernden Substanzen einen pK_a-Wert im geeigneten Bereich oder bis zu 1 pH-Einheit außerhalb des geeigneten Bereiches aufweist.

4. Cellulosefaser gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vernetzungsmittel eine Substanz der Formel (I)



(I)

wobei X Halogen, R=H oder einen ionischen Rest darstellt und n=0 oder 1 ist, bzw. ein Salz dieser Verbindung ist, bevorzugt das Natriumsalz des 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1.3.5-triazins ist und dass die Faser eine im pH-Bereich von 7,5 bis 11,0, bevorzugt 8,5 bis 10,5 gegen Säureeinwirkung puffernde Substanz enthält.

5. Cellulosefaser gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Faser einen pH-Wert im Bereich von 8,5 bis 10,5 aufweist.

6. Cellulosefaser gemäß einem der Ansprüche 4 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die puffernde Substanz oder gegebenenfalls mindestens eine der puffernden Substanzen einen pK_a-Wert im Bereich von 8,0 bis 11,0 aufweist.

7. Cellulosefaser gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die puffernde Substanz aus der Gruppe bestehend aus Borax; Carbonaten oder Bicarbonaten von Alkalimetallionen, Ammonium oder von substituierten Aminen abgeleiteten Kationen; Phosphaten, Hydrogenphosphaten oder Dihydrogenphoshphaten von Alkalimetallionen, Ammonium oder von substituierten Aminen abgeleiteten Kationen; Ammoniak; substituierten Aminen; Guanidin oder Guanidiniumsalzen; und Mischungen davon sowie Mischungen mit Carbonsäuren und deren Salzen ausgewählt ist.

8. Cellulosefaser gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als puffernde Substanz Borax in Konzentrationen von mindestens 1525 mg Borax je kg Faser enthält.

9. Cellulosefaser gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als puffernde Substanz Borax in Konzentrationen von 2860 mg bis 14000 mg Borax je kg Faser enthält.

10. Cellulosefaser gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als puffernde Substanz das Puffersystem Natriumhydrogencarbonat / Natriumcarbonat in Konzentrationen von mindestens 848 mg je kg Faser (berechnet als Natriumcarbonat) enthält.

11. Cellulosefaser gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als puffernde Substanz das Puffersystem Natriumhydrogencarbonat / Natriumcarbonat in Konzentrationen von 1580 mg bis 7420 mg je kg Faser (berechnet als Natriumcarbonat) enthält.

12. Cellulosefaser gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Faserfeuchte von 8-10 % aufweist.

13. Ballen von Cellulosefasern, enthaltend Cellulosefasern gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

14. Garn, Gewebe, Gestricke, Geflechte und Gewirke, enthaltend Cellulosefasern gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

15. Verfahren zur Herstellung einer Cellulosefaser gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, umfassend den Schritt des

Aufbringens einer im geeigneten pH-Bereich puffernden Substanz auf eine Cellulosefaser der Gattung Lyocell.

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbringen der puffernden Substanz im Zuge des Herstellungsverfahrens der Cellulosefaser, vor deren Verpressung zu einem Ballen, erfolgt.

Claims

1. A cellulose fibre of the genus Lyocell which is treated with a cross-linking agent, with the cross-linking agent inducing a protection from fibrillation on the fibre and exhibiting the following properties:

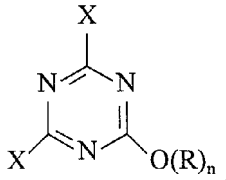
- the protection from fibrillation induced by the cross-linking agent changes if the fibre is stored within a pH range from 4.0 to 10.0, in particular under the influence of moisture and/or heat
- within the pH range from 4.0 to 10.0, an optimum value exists at which the stability of the protection from fibrillation induced by the cross-linking agent during storage is highest
- a suitable range exists around the optimum value in which the stability is reduced by 20% at the most, compared to the stability at the optimum value
- within the pH range from 4.0 to 10.0, the suitable range is limited by at least one limiting value at which the stability is reduced by 20% compared to the long-term stability at the optimum value and with a further decrease in stability occurring below and above said value, respectively
- the cross-linking agent has the capability to change the pH value,

characterized in that the fibre contains a substance buffering in the suitable range and exhibits a buffer capacity of at least 12 mmol/kg fibre, preferably from 15 to 70 mmol/kg fibre, in the suitable range.

2. A cellulose fibre according to claim 1, **characterized in that** the fibre exhibits a pH value in the suitable range.

3. A cellulose fibre according to claim 1 or 2, **characterized in that** the buffering substance or optionally at least one of the buffering substances has a pK_a value in the suitable range or outside of the suitable range by up to 1 pH unit.

4. A cellulose fibre according to any of the preceding claims, **characterized in that** the cross-linking agent is a substance of formula (I)



(I)

wherein X represents halogen, R=H or a ionic moiety and n=0 or 1, or a salt of said compound, respectively, preferably the sodium salt of 2,4-dichloro-6-hydroxy-1.3.5-triazine, and that the fibre contains a substance buffering against the action of acid in the pH range from 7.5 to 11.0, preferably from 8.5 to 10.5.

5. A cellulose fibre according to claim 4, **characterized in that** the fibre exhibits a pH value ranging from 8.5 to 10.5.

6. A cellulose fibre according to any of claims 4 to 5, **characterized in that** the buffering substance or optionally at least one of the buffering substances has a pK_a value ranging from 8.0 to 11.0.

7. A cellulose fibre according to any of claims 4 to 6, **characterized in that** the buffering substance is selected from the group consisting of borax; carbonates or bicarbonates of alkali metal ions, ammonium or cations derived from substituted amines; phosphates, hydrogen phosphates or dihydrogen phosphates of alkali metal ions, ammonium or cations derived from substituted amines; ammonia; substituted amines; guanidine or guanidinium salts; and mixtures thereof as well as mixtures with carboxylic acids and salts thereof.

8. A cellulose fibre according to claim 7, **characterized in that**, as a buffering substance, it contains borax in concentrations of at least 1525 mg borax per kg fibre.

9. A cellulose fibre according to claim 8, **characterized in that**, as a buffering substance, it contains borax in concentrations from 2860 mg to 14000 mg borax per kg fibre.

10. A cellulose fibre according to claim 7, **characterized in that**, as a buffering substance, it contains the buffer system sodium hydrogen carbonate / sodium carbonate in concentrations of at least 848 mg per kg fibre (calculated as sodium carbonate).

11. A cellulose fibre according to claim 10, **characterized in that**, as a buffering substance, it contains the buffer system sodium hydrogen carbonate / sodium carbonate in concentrations from 1580 mg to 7420 mg per kg fibre (calculated as sodium carbonate).

12. A cellulose fibre according to any of the preceding claims, **characterized in that** it exhibits a fibre moisture of 8-10%.

13. A bale of cellulose fibres, containing cellulose fibres according to any of the preceding claims.

14. A yarn, woven fabrics, knitted fabrics, braided fabrics and hosieries, containing cellulose fibres according to any of claims 1 to 12.

15. A process for the production of a cellulose fibre according to any of claims 1 to 12, comprising the step of applying a substance buffering in the suitable pH range onto a cellulose fibre of the genus Lyocell.

16. A process according to claim 15, **characterized in that** the application of the buffering substance occurs in the course of the manufacturing process for the cellulose fibre, before it is pressed into a bale.

Revendications

1. Fibre de cellulose du type Lyocell, qui est traitée par un agent de réticulation, dans laquelle l'agent de réticulation induit sur la fibre une protection anti-fibrillation et présente les propriétés suivantes :

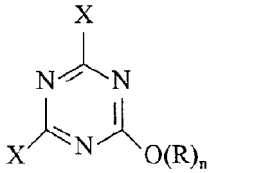
    - la protection anti-fibrillation induite par l'agent de réticulation varie lors d'un stockage de la fibre dans une plage de pH de 4,0 à 10,0, en particulier sous l'influence de l'humidité et/ou de la chaleur,
    - dans la zone de pH de 4,0 à 10,0, il existe une valeur optimale à laquelle la stabilité de la protection anti-fibrillation induite par l'agent de réticulation lors du stockage est la plus grande,
    - aux environs de la valeur optimale, il existe une plage appropriée dans laquelle la stabilité est réduite au maximum de 20 % vis-à-vis de la stabilité à la valeur optimale,
    - la plage appropriée est limitée dans la plage de pH de 4,0 à 10,0 par au moins une valeur limite à laquelle la stabilité est réduite de 20 % vis-à-vis de la stabilité à long terme à la valeur optimale et une autre réduction de la stabilité se produit en dessous ou au-dessus de celle-ci,
    - l'agent de réticulation a un potentiel modifiant la valeur du pH,

    caractérisée en ce que la fibre contient une substance tampon dans la plage appropriée et présente une capacité tampon dans la plage appropriée d'au moins 12 mmoles/kg de fibre, de préférence de 15 à 70 mmoles/kg de fibre.

2. Fibre de cellulose selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la fibre présente une valeur de pH dans la plage appropriée.

3. Fibre de cellulose selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la substance tampon ou éventuellement au moins l'une des substances tampons présente une valeur de pK_a dans la plage appropriée ou jusqu'à 1 unité de pH en dehors de la plage appropriée.

4. Fibre de cellulose selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agent de réticulation est une substance de formule (I) :



(I)

dans laquelle X représente un halogène, R=H ou un radical ionique et n = 0 ou 1, éventuellement un sel de ce composé, de préférence le sel de sodium de la 2,4-dichloro-6-hydroxy-1.3.5-triazine et la fibre contient une substance tampon contre l'action des acides dans la plage de pH de 7,5 à 11,0, de préférence de 8,5 à 10,5.

5. Fibre de cellulose selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** la fibre présente une valeur du pH dans la plage de 8,5 à 10,5.

6. Fibre de cellulose selon l'une quelconque des revendications 4 à 5, **caractérisée en ce que** la substance tampon ou éventuellement au moins l'une des substances tampons présente une valeur de pK_a dans la plage de 8,0 à 11,0.

7. Fibre de cellulose selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, **caractérisée en ce que** la substance tampon est sélectionnée dans le groupe constitué du borax ; des carbonates ou des bicarbonates d'ions de métaux alcalins, de cations dérivés d'ammonium ou d'amines substituées ; de phosphates, d'hydrogénophosphates ou de dihydrogénophosphates d'ions de métaux alcalins, de cations dérivés d'ammonium ou d'amides substituées ; d'ammoniac ; d'amines substituées ; de guanidine ou de sels de guanidinium ; et de mélanges de ceux-ci ainsi que de mélanges avec des acides carboniques et de leurs sels.

8. Fibre de cellulose selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'**elle contient comme substance tampon du borax en concentrations d'au moins 1 525 mg de borax par kg de fibre.

9. Fibre de cellulose selon la revendication 8, **caractérisée en ce qu'**elle contient comme substance tampon du borax en concentrations de 2 860 mg à 14 000 mg de borax par kg de fibre.

10. Fibre de cellulose selon la revendication 7, **caractérisée en ce qu'**elle contient comme substance tampon le système tampon formé d'hydrogéno-carbonate de sodium et de carbonate de sodium en concentrations d'au moins 848 mg par kg de fibre (calculées comme carbonate de sodium).

11. Fibre de cellulose selon la revendication 10, **caractérisée en ce qu'**elle contient comme substance tampon le système tampon formé d'hydrogéno-carbonate de sodium et de carbonate de sodium en concentrations de 1 580 mg à 7 420 mg par kg de fibre (calculées comme carbonate de sodium).

12. Fibre de cellulose selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**elle présente une humidité des fibres de 8 à 10 %.

13. Balle de fibres de cellulose contenant des fibres de cellulose selon l'une quelconque des revendications précédentes.

14. Fil, tissu, tricot, natte et tissu maillé contenant des fibres de cellulose selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

15. Procédé de fabrication d'une fibre de cellulose selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, comprenant l'étape d'application d'une substance tampon dans la plage de pH appropriée sur une fibre de cellulose de type Lyocell.

16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** l'application de la substance tampon se fait au cours du processus de fabrication de la fibre de cellulose avant sa compression en balle.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 553070 A **[0004]**
- US PS4246221 A **[0004]**
- WO 9319230 A **[0004]**
- WO 9214871 A **[0004]**
- WO 0018991 A **[0004]**
- EP 0538977 A **[0006]**
- WO 9749856 A **[0006]**
- WO 9919555 A **[0006] [0014] [0031] [0062] [0079]**
- WO 9409191 A **[0006]**
- WO 9528516 A **[0006]**