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

(11) **EP 2 714 972 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
09.12.2015 Patentblatt 2015/50

(21) Anmeldenummer: **12726356.4**

(22) Anmeldetag: **24.05.2012**

(51) Int Cl.:
D01F 1/04 *(2006.01)* ***D01F 2/00*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/002232

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/159765 (29.11.2012 Gazette 2012/48)

(54) LUMINESZIERENDE CELLULOSISCHE REGENERATFASER UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

LUMINESCENT CELLULOSE SYNTHETIC FIBER AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

FIBRE DE RÉGÉNÉRATION CELLULOSIQUE LUMINESCENTE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION CORRESPONDANT

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL 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 RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **24.05.2011 DE 102011102428**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.04.2014 Patentblatt 2014/15

(73) Patentinhaber: **Glanzstoff Bohemia s.r.o.**
41017 Lovosice (CZ)

(72) Erfinder:
- **PFEFFER, Walter**
  A-3100 St. Pölten (AT)
- **GUGERELL, Franz**
  A-3161 Rainfeld (AT)
- **GEBERT-GERM, Martin**
  A-3580 Horn (AT)

(74) Vertreter: **Leinweber & Zimmermann**
Rosental 7, II. Aufgang
80331 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2011/032191
DE-A1- 19 539 315
DE-A1-102006 049 033

Bemerkungen:
Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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 2 714 972 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

[0001] 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.

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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.

[0008] 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.

[0009] 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.

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] Diese Aufgabe wird hinsichtlich der Regenerationsfaser durch eine Regeneratfaser nach Anspruch 1 gelöst

und verfahrensmäßig durch ein Vefahren nach Anspruch 10. Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

[0013] 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 Wamkleidung 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 erfindungsgemäße 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.

[0014] 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.

[0015] Das Leuchtpigment ist ein Fluoreszenzpigment.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] Alle prozentualen Angaben von Stoffanteilen bedeuten in der vorliegenden Anmeldung Gewichtsprozente.

[0019] 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.

[0020] 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 %.

[0021] 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.

[0022] 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 %.

[0023] 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)

[0024] 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		Bruchdehnung	Reißfestigkeit im nassen Zustand		Bruchdehnung	HeißWasserschrumpf
	TPM	cN	cN/100dt x	%	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

[0025] Die Werte sind in Fig. 1 graphisch dargestellt.
[0026] Dieses Garn erfüllt die Norm (siehe Fig. 1).

Echtheitsprüfwerte

A EN ISO 105-C06

[0027]

Farbbeständigkeit im industriellen und häuslichen Waschen - 40 °C		
Stufe	**4/4/4**	**4/4/4**

Verfahren A1 S, mit Stahlkugeln,
Auswertung - Grauskalastufe der Tonänderung / Einsenkung in Viskose- und Begleitwollegewebe

A EN ISO 105-E04

[0028]

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

[0029]

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

[0030]

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

[0031]

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)

[0032] 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		Bruchdehnung	Reißfestigkeit im nassen Zustand		Bruchdehnung	HeißWasserschrumpf
	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

[0033] Die Werte sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.
[0034] Dieses Garn erfüllt die Norm (siehe Fig. 2).

Beispiel 3 (Yellow 3G)

[0035] 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.
[0036] 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**
0,3973	0,4833	0,8146	unbestrahlt
0,385	0,4489	0,7887	bestrahlt

[0037] Die Werte sind in Fig. 3 graphisch dargestellt.
[0038] Dieses Garn erfüllt die Norm nicht (siehe Fig. 3).

Patentansprüche

1. Lumineszierende cellulosische Regeneratfaser mit mindestens einem im Wege des Spinnfärbens einer Viskose eingesponnenen Pigment, **dadurch gekennzeichnet, dass** das eingesponnene Pigment ein die Anforderungen

der EN 471 hinsichtlich des Mindestleuchtdichtefaktors, der bei gelbem Material 0,7 beträgt, erfüllendes Fluoreszenzpigment ist und die Faser zusätzlich ein eingesponnenes Mattierungspigment enthält.

2. Lumineszierende cellulosische Regeneratfaser nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fluoreszenzpigment ein organisches 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 3 cN/tex, insbesondere mindestens 5 cN/tex, vorzugsweise mindestens 10 cN/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 in Form einer Viskose mindestens ein Pigment zugemischt und aus diesem Gemisch die Faser ersponnen wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zugemischte Pigment ein die Anforderungen der EN 471 hinsichtlich des Mindestleuchtdichtefaktors, der bei gelbem Material 0,7 beträgt, erfüllendes Fluoreszenzpigment 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 oder 11, **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 Flächengebildet 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 (bis 9kPa) beträgt.

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

Claims

1. A luminescent regenerated cellulosic fibre comprising at least one pigment incorporated during spinning when spin dyeing a viscose, **characterised in that** the pigment incorporated during spinning is a fluorescent pigment that fulfils the requirements of EN 471 as regards the minimum luminance factor that is 0.7 for yellow material, and the fibre additionally contains a dulling pigment incorporated during spinning.

2. The luminescent regenerated cellulosic fibre according to Claim 1, **characterised in that** the fluorescent pigment is an organic fluorescent pigment.

3. The luminescent regenerated cellulosic fibre according to Claim 1 or 2, **characterised in that** the fibre contains a flame retardant incorporated during spinning.

4. The luminescent regenerated cellulosic fibre according to Claim 3, **characterised in that** the flame retardant is a dulling pigment.

5. The luminescent regenerated cellulosic fibre according to Claim 3 or 4, **characterised in that** its LOI value is at least 24, in particular at least 26.

6. The luminescent regenerated cellulosic fibre according to any of Claims 3 to 5, **characterised in that** the dulling pigment is an organophosphoric compound, in particular with a phosphorus oxidation number from +III to +V.

7. The luminescent regenerated cellulosic fibre according to any of Claims 1 to 6, **characterised in that** the total pigment content is no more than 28%.

8. The luminescent regenerated cellulosic fibre according to any of Claims 1 to 7, **characterised in that** the fibre is equipped with hydrophobising.

9. The luminescent regenerated cellulosic fibre according to any of Claims 1 to 8, **characterised in that** its tensile strength is at least 3 cN/tex, in particular at least 5 cN/tex, preferably at least 10 cN/tex, more preferably at least 15 cN/tex, most preferably at least 25 cN/tex.

10. A process for producing a luminescent regenerated cellulosic fibre, wherein at least one pigment is admixed with the spinning mass in the form of a viscose and the fibre is spun from this mixture, **characterised in that** the admixed pigment is a fluorescent pigment fulfulling the requirements of EN 471 as regards the minimum luminescence factor that is 0.7 for yellow material and a dulling pigment is additionally admixed.

11. The process according to Claim 10, **characterised in that** the viscose content of the spinning mass is in the range of 3 to 9%, in particular in the range of 5 to 8%, preferably in the range of 6 to 8%.

12. The process according to Claim 10 or 11, **characterised in that** the average particle size of the pigments is no more than 10 μm, in particular no more than 5 μm, preferably no more than 1.5 μm.

13. The process according to any of Claims 10 to 12, **characterised in that** the α cellulose content in the spinning mass is at least 90%, in particular at least 95%, preferably at least 98%, most preferably at least 97.5%.

14. The process according to any of Claims 10 to 13, **characterised in that** the pigment content in the fibre is no more than 28%, in particular no more than 25%, preferably no more than 24%.

15. A textile yarn containing a regenerated fibre according to any of Claims 1 to 9 or a regenerated fibre produced

according to Claims 10 to 14.

16. A textile fabric containing regenerated fibres according to any of Claims 1 to 9 or a regenerated fibre produced according to a process according to any of Claims 10 to 14, or a textile yarn according to Claim 15.

17. The textile fabric according to Claim 16, **characterised in that** it corresponds to standard EN 471.

18. The textile fabric according to Claim 16 or 17, **characterised in that** its abrasion resistance according to Martindale is at least 20,000 cycles, preferably at least 45,000 cycles, more preferably at least 50,000 cycles, most preferably at least 70,000 cycles, in particular at least 80,000 cycles (up to 9kPa).

19. The use of a textile fabric according to any of Claims 15 to 18 for the production of a warning garment or some other warning textile.

Revendications

1. Fibre de régénération cellulosique luminescente comportant au moins un pigment introduit au filage dans le cadre de la coloration d'une viscose, **caractérisée en ce que** le pigment introduit au filage consiste en un pigment fluorescent répondant aux exigences de la norme EN 471 concernant le facteur de luminance minimal, qui est de 0,7 pour les matériaux jaunes, et la fibre contient en outre un pigment de matage introduit au filage.

2. Fibre de régénération cellulosique luminescente selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le pigment fluorescent est un pigment fluorescent organique.

3. Fibre de régénération cellulosique luminescente selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la fibre contient un agent ignifugeant introduit au filage.

4. Fibre de régénération cellulosique luminescente selon la revendication 3, **caractérisée en ce que** l'agent ignifugeant est un pigment de matage.

5. Fibre de régénération cellulosique luminescente selon la revendication 3 ou 4, **caractérisée en ce que** son indice ILO est d'au moins 24, notamment d'au moins 26.

6. Fibre de régénération cellulosique luminescente selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, **caractérisée en ce que** le pigment de matage est un composé organophosphoré, présentant notamment un degré d'oxydation du phosphore allant de +111 à +V.

7. Fibre de régénération cellulosique luminescente selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** la proportion totale de pigments est d'au maximum 28 %.

8. Fibre de régénération cellulosique luminescente selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** la fibre a des propriétés hydrophobes.

9. Fibre de régénération cellulosique luminescente selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** sa résistance à la traction est d'au moins 3 cN/tex, notamment d'au moins 5 cN/tex, de préférence d'au moins 10 cN/tex, plus préférablement d'au moins 15 cN/tex et tout préférablement d'au moins 25 cN/tex.

10. Procédé de production d'une fibre de régénération cellulosique luminescente, dans lequel il est ajouté au moins un pigment à la masse de filage sous la forme d'une viscose et la fibre est filée à partir de ce mélange, **caractérisé en ce que** le pigment ajouté consiste en un pigment fluorescent répondant aux exigences de la norme EN 471 concernant le facteur de luminance minimal, qui est de 0,7 pour les matériaux jaunes, un pigment de matage étant encore ajouté.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la teneur en viscose de la masse de filage se situe dans la plage allant de 3 à 9 %, notamment dans la plage allant de 5 à 8 % et de préférence dans la plage allant de 6 à 8 %.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, **caractérisé en ce que** la taille moyenne des particules des pigments est

d'au maximum 10 μm, notamment d'au maximum 5 μm et de préférence d'au maximum 1,5 μm.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, **caractérisé en ce que** la teneur en α-cellulose de la masse de filage est d'au moins 90 %, notamment d'au moins 95 %, de préférence d'au moins 98 % et tout préférablement d'au moins 97,5 %.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, **caractérisé en ce que** la teneur en pigments de la fibre est d'au maximum 28 %, notamment d'au maximum 25 % et de préférence d'au maximum 24 %.

15. Fil textile contenant une fibre de régénération selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou une fibre de régénération produite selon les revendications 10 à 14.

16. Structure textile contenant une fibre de régénération selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou une fibre de régénération produite suivant le procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, ou un fil textile selon la revendication 15.

17. Structure textile selon la revendication 16, **caractérisée en ce qu'**elle correspond à la norme EN 471.

18. Structure textile selon la revendication 16 ou 17, **caractérisée en ce que** sa résistance à l'abrasion Martindale est d'au moins 20 000 tours, de préférence d'au moins 45 000 tours, plus préférablement d'au moins 50 000 tours, tout préférablement d'au moins 70 000 tours et particulièrement d'au moins 80 000 tours (jusqu'à 9 kPa).

19. Utilisation d'une structure textile selon l'une quelconque des revendications 15 à 18 pour la production d'un vêtement de signalisation ou d'un autre textile de signalisation.

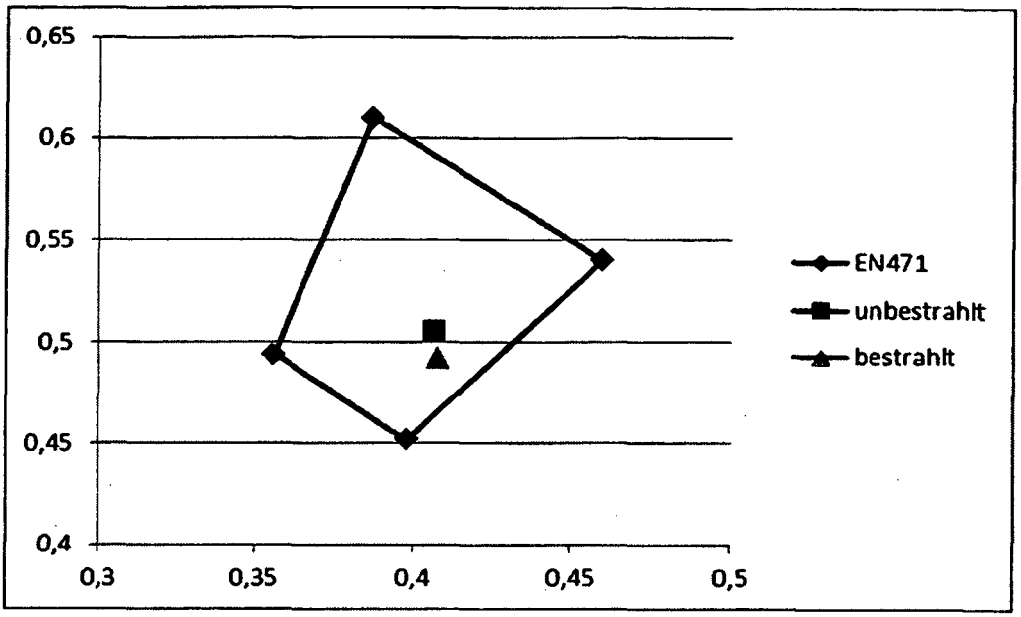

0,65
0,6
0,55
0,5
0,45
0,4
0,3
0,35
0,4
0,45
0,5
EN471
unbestrahlt
bestrahlt

Fig. 1

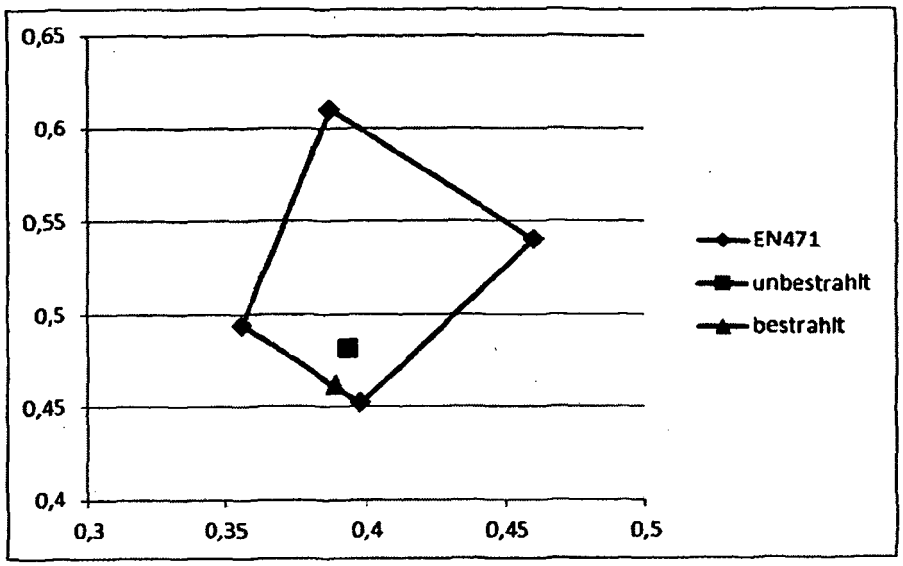

0,65
0,6
0,55
0,5
0,45
0,4
0,3
0,35
0,4
0,45
0,5
EN471
unbestrahlt
bestrahlt

Fig. 2

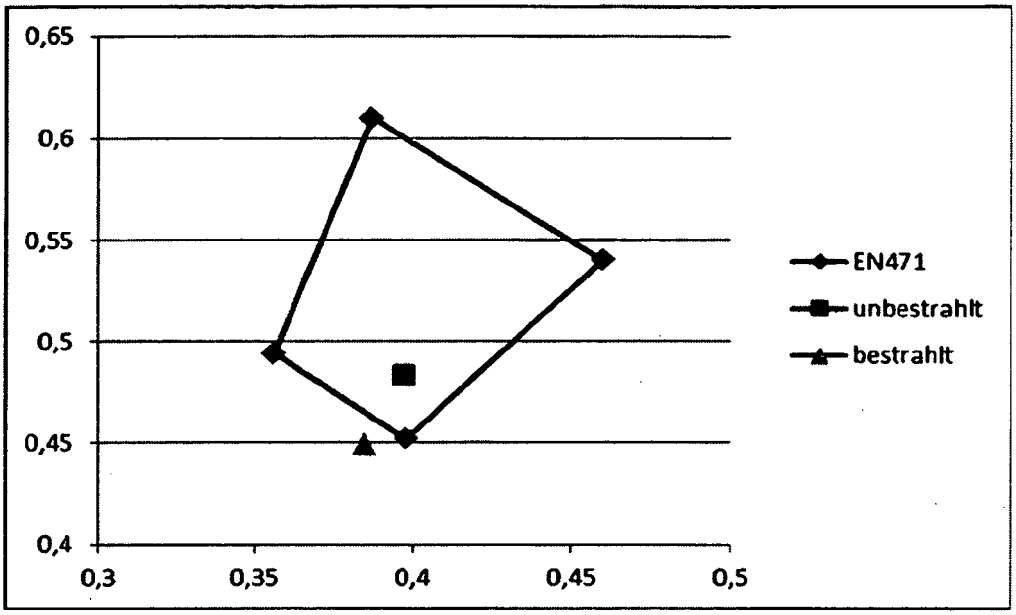

0,65
0,6
0,55
0,5
0,45
0,4
0,3
0,35
0,4
0,45
0,5
EN471
unbestrahlt
bestrahlt

Fig. 3

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

- US 7312166 B **[0003]**
- WO 2011032191 A **[0006] [0007] [0009]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Lenzinger Berichte,* 2006, vol. 85, 87-90 **[0006]**