

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 80100055.5

⑤ Int. Cl.³: **D 01 D 1/02, D 01 F 6/18**

⑱ Anmeldetag: 07.01.80

⑳ Priorität: 18.01.79 DE 2901860

⑦ Anmelder: **BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)**

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 06.08.80
Patentblatt 80/16

⑦ Erfinder: **Reinehr, Ulrich, Dr., Roentgenstrasse 29, D-4047 Dormagen (DE)**
Erfinder: **Dross, Joachim, Am Rath 48, D-4047 Dormagen 2 (DE)**
Erfinder: **Herbertz, Toni, Hauptstrasse 79, D-4047 Dormagen 1 (DE)**
Erfinder: **Jungverdorben, Hermann-Josef, Huelchrather Strasse 24, D-4048 Grevenbroich 13 (DE)**
Erfinder: **Burghartz, Hans-Karl, Cyriakusstrasse 88a, D-4040 Neuss (DE)**

⑧ Benannte Vertragsstaaten: **AT DE FR GB IT**

⑤④ **Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Fäden oder Fasern aus schwerlöslichen synthetischen Polymeren.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von synthetischen, nicht verfärbten Fäden oder Fasern aus in organischen polaren Lösungsmitteln schwerlöslichen fadenbildenden synthetischen Polymeren, insbesondere Acrylnitrilhomopolymerisaten, durch Herstellung einer Suspension aus Polymer und Lösungsmittel bei Raumtemperatur und anschließendes Erhitzen dieser Suspension, wobei die Suspension mindestens 3 Minuten auf mindestens 130° C aufgeheizt wird, die entstehende klare Spinnlösung ohne Zwischenabkühlung filtriert, homogenisiert und unmittelbar darauf zu Fäden versponnen wird.

EP 0 013 889 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Dn-Kü

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Fäden oder Fasern aus schwerlöslichen synthetischen Polymeren

Für die Herstellung spinnfähiger Lösungen aus Polymerisationsprodukten, wie z.B. Polyacrylnitril, zur Erzeugung von synthetischen Fäden und Fasern sind eine Vielzahl von Verfahren bekannt. Man kann z.B. Acrylnitrilpolymerisate in Dimethylformamid oder einem anderen polaren organischen Lösungsmittel, wie Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid usw. unter Rühren bei 70-90°C lösen, anschließend filtrieren und zu Fäden verspinnen. Hierbei werden aus technischen Gründen meist große Kessel verwendet, wodurch es bei längeren Abspinnzeiten zu Rohtonschädigungen der Spinnlösungen kommt. Bei schwerer löslichen Polymerisaten, z.B. solchen mit hohem K-Wert, oder Spezialpolymerisaten ohne weichmachende, comonomere Bestandteile, z.B. Acrylnitrilhomopolymerisate, muß

man im allgemeinen die Lösungstemperaturen beträchtlich erhöhen, um spinnfähige, knollen- und quallenfreie und vor allem viskositätsstabile Lösungen zu erhalten. Durch diese zusätzliche Temperaturbelastung der Spinnlösung entstehen
5 große Probleme hinsichtlich des Rohtones und der Rohtonkonstanz über eine längere Spindauer. Es hat daher nicht an Vorschlägen zur Überwindung dieser Probleme gefehlt. Die Vorschläge lassen sich grob gesehen in zwei Gruppen auf-
10 teilen. Bei der einen Gruppe handelt es sich um Zusätze, die zur Spinnlösung gegeben werden, um Rohton, Viskositätsverhalten und Verspinnbarkeit positiv zu beeinflussen. Bei der anderen Gruppe handelt es sich um spezielle Verfahrensführungen zur Bereitung homogener Spinnlösungen.

Aus dieser Gruppe sei die deutsche Patentanmeldung
15 P 4152 29b, 3/65 besonders hervorgehoben, in der ein Verfahren vorgeschlagen wird, bei dem man das zerkleinerte Polymerisat in Lösungsmittel aufschlämmt und die Aufschlämmlung nach Überführung in eine Heizzone auf eine Temperatur (z.B. 150°C) bringt, bei der das Lösungsmittel
20 eine merklich lösende Wirkung auf das Polymerisat ausübt und die sich bildende klare, farblose Lösung zu Fäden verspinnt. Bei diesem Verfahren wird die in der Heizzone entstehende Lösung nicht "wesentliche Zeit auf einer erhöhten Temperatur gehalten", um eine Farbschädigung der Lösung zu
25 vermeiden. Darunter wird gemäß Anspruch 2 und den Beispielen eine Dauer von ca. 40 Sekunden verstanden.

Wie Versuche mit schwerlöslichen Polymerisaten zeigten, ist dieses Verfahren der Polymerisataufschlammung mit anschließender Überführung in eine Heizzone noch am geeignetsten, jedoch wurden auch hierbei trotz verbessertem
5 Rohton zahlreiche Spinnstörungen in Form von Titer-schwankungen und Verklebungen festgestellt, so daß ein Einsatz dieses Materials, z.B. auf dem Seidesektor, mit seinen vielen Texturierschritten zu Schwierigkeiten führte. Es traten vermehrt Kapillarbrüche, Aufschiebungen
10 und Borsten auf.

Es wurde nun gefunden, daß sich schwerlösliche Polymerisate in einem kontinuierlichen Löse- und Spinnverfahren zu Fäden oder Fasern verarbeiten lassen, die einen guten Rohton auf-
15 weisen, wobei die geschilderten Nachteile nicht mehr auftreten, wenn man die zur Verspinnung gelangenden schwerlöslichen Polymerisate mit dem zu verwendenden Spinnlösungsmittel anteigt, die Suspension mindestens 3 Minuten, vorzugsweise jedoch 5 Minuten, auf mindestens 130 °C, vor-
20 zugsweise jedoch 150 °C, erhitzt und diese in sich noch inhomogene Lösung in eine homogene, klare, viskositäts-stabile Spinnlösung mit gutem Rohton überführt, filtriert und unmittelbar darauf der Spinn Düse zuführt.

25 Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von synthetischen nicht verfärbten Fäden und Fasern aus in organischen polaren Lösungsmitteln schwerlöslichen fadenbildenden synthetischen Polymeren durch Herstellung einer Suspension aus Polymer und Lösungsmittel bei Raumtemperatur und anschließendes Erhitzen dieser Suspension,
30

das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Suspension mindestens 3 Minuten auf mindestens 130°C aufheizt, die entstehende klare Spinnlösung ohne Zwischenabkühlung homogenisiert, filtriert und unmittelbar darauf zu Fäden verspinnt.

Unter schwerlöslichen Polymerisaten wurden erfindungsgemäß solche mit K-Werten von 90 und darüber verstanden. Besonders bevorzugt sind Acrylnitrilpolymerisate mit mindestens 85 Gew.% Acrylnitrilanteilen, besonders Acrylnitrilhomopolymerisate.

Als Lösungsmittel kommen die zu dieser Technik üblichen polaren organischen Lösungsmittel, besonders Dimethylformamid, in Betracht.

Die Spinnlösungen, die vorzugsweise über statische Mischer homogenisiert werden, haben vorzugsweise einen Feststoffgehalt von 24 bis 30,5 Gew.%.
15

Normalerweise wird gemäß dem Stand der Technik das Spinnlösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, mit dem Polymerfeststoff, z.B. PAN-Pulver, über einen Anteiger vermengt, die entstehende klare, gelbe Lösung in einen Zwischenkessel abgelassen, in einem Nachlöser auf die gewünschte Temperatur gebracht und in einen Entlüftungskessel gedrückt wird. Eine Pumpe fördert dann die Spinnlösung in einen Spinnkessel, von wo sie durch ein Filter zur Spinnmaschine gefördert wird. Eine ausführliche Beschreibung einer derartigen PAN-Löseanlage wird z.B. in Chemiefasern, 21. Mai 1971, Seite 372, von F. Fourne' abgehandelt. Das aufgefundene Verfahren hat gegenüber dem geschilderten herkömmlichen Löseverfahren den großen Vorteil, daß man keine große Chargen in Kesseln lösen
20
25
30

und umpumpen muß. Bei hohen Kessel- oder Nachlöseerhitzer-
temperaturen, die wegen der Schwerlöslichkeit bestimmter
Polymerisate zur Herstellung stabiler Spinnlösungen er-
forderlich sind, treten große Rohschädigungen auf in-
5 folge der langen Abspinnzeiten und der dadurch bedingten
langen Verweilzeiten der Spinnlösungen bei hohen Temperaturen.
Bei dem aufgefundenen Verfahren wird jedoch jeweils nur so viel
Spinnlösung hergestellt, wie auch tatsächlich unmittelbar
verbraucht wird. Wie bereits erwähnt, hat sich gezeigt,
10 daß die Anwendung einer hohen Temperatur alleine nicht
ausreicht, um viskositätsstabile Spinnlösungen zu erzeugen.
Eine wichtige Rolle spielt auch die Verweilzeit der Spinn-
lösung bei diesen zur Anwendung kommenden Polymerisaten.
Wie aus Viskositätsmessungen hervorgeht, muß die Verweil-
15 zeit z.B. von Acrylnitrilhomopolymerisaten mit K-Wert
90 und mehr bei einer Spinnlösungskonzentration von ca.
25 % mindestens 3 Minuten, vorzugsweise jedoch 5 Minuten,
betragen, um viskositätsstabile Lösungen zu erhalten. Mit
steigender Spinnlösungskonzentration muß die Verweilzeit
20 der Spinnlösung bei hohen Temperaturen von 130°C und mehr
entsprechend verlängert werden.

Verspinnt man derartige Lösungen, so treten in der Regel
immer noch Titterschwankungen auf, die im Faserendprodukt
in Form von Borsten anfallen. Um diese Schwierigkeiten zu
25 umgehen, hat sich eine intensive Durchmischung der
Spinnlösung vor oder nach der Filtration als besonders
geeignet erwiesen. Brauchbare Aggregate sind beispielsweise

- statische Mischelemente in Form von Kämmen, Wabengittern, Lamellen oder Wendeln, wobei meistens mehrere Elemente jeweils um 90° gegeneinander verdreht, hintereinander angeordnet werden. Als besonders günstig hat sich eine
- 5 Ausführungsform erwiesen, bei der das Mischelement unmittelbar vor der Spinndüse angeordnet ist. Hierdurch wird eine intensive Homogenisierung und ein guter Wärmeaustausch sowie ein optimaler Konzentrations-, Viskositäts- und Temperatureausgleich erzielt.
- 10 Geeignete Aggregate zur raschen Lösungsbereitung sind beispielsweise doppelwandige Rohre, die mit Dampf von ca. 3-5 bar Druck erhitzt werden, so daß die Temperatur der Lösung am Rohrausgang $130-150^\circ\text{C}$ beträgt. Diese Ausführungs-
- 15 form einer Aufheizvorrichtung kann je nach Anzahl der Spinnstellen und des Spinnlösungsdurchsatzes baulich so dimensioniert werden, daß entsprechende Verweilzeiten von mindestens 3 Minuten einstellbar sind. In den folgenden Beispielen wird die Viskosität der Spinnlösungen in Kugelfallsekunden ausgedrückt (gemessen nach K. Jost,
- 20 Rheologica Acta, Band 1, Nr. 2 bis 3, (1958), Seite 303). Teil- und Prozentangaben beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

- Die Bestimmung der im vorhergehenden erwähnten physikalischen Größen wurde wie nachstehend beschrieben
- 25 ausgeführt.

Bestimmung der Farbzahl:

- Es wird eine 5 %ige Lösung der entsprechenden Faserprobe in Dimethylformamid durch 30 Minuten Behandlung bei 100°C hergestellt. Dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung,
- 5 falls sie noch leicht trübe ist, abzentrifugiert und in einer 1 cm Küvette bei 420 nm im Vergleich zu reinem DMF mit dem Elko II-Gerät der Firma Zeiss gemessen. Hierbei repräsentiert eine Farbzahl bis ca. 0,25 visuell hell-weiße Fasern. Farbzahlen von etwa 0,25 bis ca. 0,35 repräsentieren
- 10 einen gelblichen creme- bis rahmfarbenen Rohton und Farbzahlen über 0,35 stehen für ein hellgelbes bis zitronenfarbenes Aussehen der Fasern.

Beurteilung des Spinnbildes

- Von jedem Spinnversuch werden 100 Querschnittsbilder
- 15 angefertigt und die Anzahl der Titterschwankungen und Verklebungen pro 1000 Kapillaren ermittelt. Bei mehr als ca. 5 Titterschwankungen pro 1000 Kapillaren treten in der Regel verstärkt Kapillarrisie und Aufschiebungen beim Streckprozeß ein, was zu Borsten und flusigem Material führt. Ferner wird starke Wickelneigung an den
- 20 Streckaggregaten beobachtet, was zu häufigen Produktionsstörungen Anlaß gibt.

Beispiele 1 - 5

- 75,5 kg Dimethylformamid werden mit 24,5 kg Acrylnitrilhomopolymerisat vom K-Wert 91 nach Fikentscher in einem Kessel bei Raumtemperatur eingetragen und die Suspension
5 über eine Zahnrادpumpe in einen mit einem Rührwerk versehenen Spinnkessel gepumpt. Dann wird die Suspension, die eine Feststoffkonzentration von 24,5 Gew.% aufweist, in einem 60 cm langen doppelwandigen Rohr von 8 cm innerem Durchmesser mit Dampf von 4,0 bar Druck erhitzt. Die
10 Temperatur der Lösung am Rohrausgang liegt bei 150°C und die Verweilzeit im Rohr beträgt 8 Minuten. Die Spinnlösung wird nach Verlassen der Aufheizvorrichtung filtriert, durch ein Rohr, welches mit mehreren Mischkämmen bestückt ist, durchgeschickt und anschließend aus einer 96-Lochdüse nach
15 Arbeitsweisen, die in der Technik bekannt sind, trockenversponnen. Das Spinngut vom Titer 1670 dtex wird dann an einer Streckzwirnmachine 1:9,6fach über 150°C heiße Galetten verstreckt. Einwandfreies Laufverhalten, ohne Kapillarrisse. Faserfestigkeit 4,2 Centinewton/dtex,
20 Reißdehnung 11%. Mikroskopische Querschnittsaufnahmen lassen keine Titterschwankungen und Verklebungen erkennen. Die Fasern vom Endtiter 2,8 dtex zeigen T- und Y-förmige Querschnitte und sehen optisch hellweiß aus. Farbzahl = 0,238.
- 25 In der folgenden Tabelle 1 werden weitere Versuche mit Acrylnitrilhomopolymerisat unterschiedlicher Feststoffkonzentration angeführt. Alle Polymerisate wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, zu Fasern vom Endtiter 2,8 dtex versponnen und texturiert. Die Texturierung verlief in
30 allen Fällen problemlos.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Polymer- feststoff- gehalt %	Spinnbild Titer- schw.	Verkle- bungen	Querschnitt	Farbzahl	Festigk. cN/dtex	R. Dehnung %
2	26	1	0	T-Form und trilobal	0,215	4,6	11
3	27,5	1	0	Hufeisenform	0,200	4,7	12
4	29	1	0	Hufeisenform	0,218	4,5	10
5	30,5	2	0	Blumenkohl- form	0,204	4,3	12

Wie man der Tabelle 1 entnehmen kann, werden auch mit hochkonzentrierten Spinnlösungen aus Acrylnitrilhomopolymerisat gute Verarbeitungseigenschaften unter Änderung der Querschnittsstruktur erzielt. Der Rohton ist in allen
5 Fällen optisch gesehen hellweiß.

Beispiel 6 (Vergleich)

Analoge Mengen Dimethylformamid und Acrylnitrilhomopolymerisat, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden in einer Schnecke angeteigt und der Lösungsbrei in einen Kessel
10 eingefahren. Dort wird der Brei 3 Stunden unter Rühren auf 90°C erhitzt, wobei eine noch nicht vollkommen homogene Lösung entsteht. Dies ist ersichtlich an noch vorhandenen ungelösten Partikeln und Quallen in der Lösung, so daß die Lösung bei Durchsicht optisch trübe erscheint. Diese
15 unfertige Lösung wird anschließend so lange auf 120°C erhitzt, bis die Lösung optisch nicht mehr trübe ist. Nach 30 Minuten wird die Lösung dann filtriert und direkt, wie in Beispiel 1 beschrieben, zu Fäden vom Gesamttiter 1670 dtex versponnen. Beim anschließenden Streckversuch auf der
20 Streckzwirnmachine werden wiederholt Kapillarbrüche und Wickelneigung festgestellt. Spinnbild: Titterschwankungen 11-12 pro 1000 Kapillaren, Verklebungen keine. Die Fasern vom Endtiter 2,8 dtex sehen optisch cremefarben bis hellgelb aus. Farbzahl = 0,360.

Beispiele 7 - 14 (Beispiele 7, 8, 12, 13, 14 sind Vergleichs-
beispiele)

Es wurde eine analoge Spinnlösung, wie in Beispiel 1 be-
schrieben, hergestellt, wobei jedoch die Verweilzeit der
5 Spinnlösung in der Aufheizvorrichtung durch Änderung der
Durchsatzmenge verkürzt wurde. Die geförderte Spinnlösungs-
menge wurde so bemessen, daß eine Verweilzeit von 60
Sekunden in der Aufheizvorrichtung nach Verlassen des
beheizbaren Rohres erzielt wurde. Die Lösung wurde dann
10 wiederum, wie in Beispiel 1 beschrieben, filtriert, homo-
genisiert und zu Fäden vom Titer 1670 dtex versponnen. Beim
anschließenden Streckversuch auf der Streckzwirnmaschine
war keine Verarbeitung möglich. Es traten ständig Kapillar-
brüche auf. Spinnbild: Titterschwankungen 16-17 pro 1000
Kapillaren, Verklebungen 1-2 pro 1000 Kapillaren. Die
15 Fasern sehen optisch hellweiß aus, haben jedoch längs
der Einzelkapillaren Dick-, Dünnstellen, was sich in Form
von Knötchen manuell auch feststellen läßt. Farbzahl =
0,109.

In der folgenden Tabelle 2 werden weitere Versuche unter
20 Variation der Verweilzeit und der Temperatur der Spinn-
lösung in der in Beispiel 1 beschriebenen Aufheizvorrichtung
aufgeführt. Dabei wurde die Verweilzeit der Spinnlösung
neben der Durchsatzmenge auch noch über die Anzahl der
verwendeten Aufheizvorrichtungen geändert. In allen Fällen
25 wurde eine Spinnlösung mit der chem. Zusammensetzung und
Konzentration, wie in Beispiel 1 erläutert, verwendet.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Anzahl	Aufheizvorrichtung Temperatur (°C)	Verweilzeit (Min.)	Spinnbild T.schwank.	Verklebung.	Farbzahl	Verarbeitung Streckzwirn- maschine
8	1	150	1,3	13	0	0,142	Kapillarrisse
9	1	150	3,0	3	0	0,133	positiv
10	2	150	4,5	1	0	0,164	positiv
11	3	150	7,0	0	0	0,161	positiv
12	1	130	3,0	2	1	0,128	einige Auf- schiebungen
13	1	120	3,0	15	4	0,093	Kapillarrisse
14	2	120	4,5	13	4	0,107	Kapillarrisse

Wie man der Tabelle 2 entnehmen kann, ist der Rohnton der Fasern in allen Fällen gut und verbessert sich mit abnehmender Temperaturbelastung. Die Spinnlösung sollte jedoch mindestens 3 Minuten lang auf 130°C gebracht werden, um viskositätsstabile Lösungen zu erreichen. Nur so ist ein einwandfreier Lauf auf der Streckzwirnmaschine möglich.

Beispiele 15 - 19 (Vergleich)

Es wurde eine analoge Spinnlösung, wie in Beispiel 1 angegeben, hergestellt, filtriert und versponnen, wobei jedoch auf die statische Mischvorrichtung, bestehend aus mehreren Mischkämmen, verzichtet wurde. Das Spinngut vom Titer 1670 dtex wurde anschließend auf der Streckzwirnmaschine 1:9,6fach verstreckt. Es traten wiederholt Kapillarrisse und Wickelneigung an den Kopsen auf. Spinnbild: 8-9 Titer-schwankungen pro 1000 Kapillaren, Verklebungen 3-4. Die Fasern hatten einen Beispiel 1 entsprechenden guten Roh-ton. Farbzahl = 0,203.

In der folgenden Tabelle 3 sind weitere Versuche mit unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen angegeben. Alle Polymerisate wurden, wie in Beispiel 15 angeführt, zu Fasern vom Gesamttiter 1670 dtex versponnen und anschließend probeweise auf der Streckzwirnmaschine 1:9,6fach verstreckt.

Tabelle 3

Beispiel Nr.	Polymerfest- stoffgehalt %	Spinnbild Titterschw.	Verklebung.	Farbzahl	Verarbeitung Streckzwirnmachine
16	26	6-7	3-4	0,211	viele Kapillar- risse + Borsten
17	27,5	11-12	4-5	0,221	sehr viele Kapil- larisse + Borsten
18	29	14-15	3-4	0,207	sehr viele Kapil- larisse + Borsten, Material stark flusig
19	30,5	19-20	7-8	0,213	sehr viele Kapi- larisse + Borsten, Material stark flusig

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, verschlechtert sich das Spinnbild (Zunahme von Titterschwankungen, Verklebungen und Borsten) mit zunehmender Polymerfeststoffkonzentration. Unter Weglassung der statischen Mischkämme ist praktisch
5 keine Verarbeitung auf der Streckzwirnmachine mehr zu erreichen. (Starke Wickelneigung, Kapillarbrüche, flusiges Material).

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von synthetischen nicht verfärbten Fäden und Fasern aus in organischen polaren Lösungsmitteln schwerlöslichen fadenbildenden synthetischen Polymeren durch Herstellung einer Suspension aus Polymer und Lösungsmittel bei Raumtemperatur und anschließendes Erhitzen dieser Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß man die Suspension mindestens 3 Minuten auf mindestens 130°C aufheitzt, die entstehende klare Spinnlösung ohne Zwischenabkühlung filtriert, homogenisiert und unmittelbar darauf zu Fäden verspinnnt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als schwerlösliche Polymerisate Acrylnitrilhomopolymerisate oder Copolymerisate mit K-Werten von 90 und darüber verwendet.
- 3) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Dimethylformamid verwendet wird.
- 4) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Spinnlösungen Feststoffkonzentrationen von 24 bis 30,5 Gew.% aufweisen.
- 5) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Homogenisierung über statische Mischer erfolgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0013889

EP 80 10 0055

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 1)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A - 2 706 032 (BAYER)</u> Seite 5, Absatz 2 *	1-5	D 01 D 1/02 D 01 F 6/18
	-- <u>DE - A - 2 779 746 (E. HEISENBERG)</u> * Ansprüche *	1	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 1)
			D 01 F 6/18 6/38 6/54 6/40
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	31-03-1980	VAN GOETHEM	