

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 768 406 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

16.04.1997 Patentblatt 1997/16

(51) Int. Cl.⁶: **D03D 15/00**, D02G 3/04

(21) Anmeldenummer: **96115794.8**

(22) Anmeldetag: **02.10.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **Hoechst Trevira GmbH & Co. KG**

65929 Frankfurt am Main (DE)

(30) Priorität: **11.10.1995 DE 19537703**

(72) Erfinder: **Brüning, Hans-Joachim, DI.**

86179 Augsburg (DE)

(54) **Textile Flächengebilde hoher Dichte aus Polyesterhybridgarnen, Verfahren zur Herstellung von Verbundwerkstoffen und Verwendung der textilen Flächengebilde**

(57) Beschrieben werden textile Flächengebilde enthaltend Hybridgarne aus Verstärkungsfasern aus Polyester und aus niedriger schmelzenden Matrixfasern aus Polyester, welche eine hohe Dichte aufweisen und zu Verbundwerkstoffen mit einer sehr guten Einbettung der Verstärkungsfasern in die Matrix verpreßt werden können.

EP 0 768 406 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung textile Flächengebilde auf Polyesterbasis mit hoher Dichte, die sich zu Verbundwerkstoffen mit einer sehr guten Einbindung der Verstärkungsfasern in eine Polyestermatrix verarbeiten lassen.

Textile Flächengebilde zur Herstellung von Verbundwerkstoffen sind bereits bekannt. So beschreibt beispielsweise die GB-A-1,200,342 Gewebe aus Verstärkungsfasern und Matrixfasern, die sich zu faserverstärkten Verbundwerkstoffen verpressen lassen.

Es ist auch bereits bekannt, Hybridgarne zur Herstellung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen einzusetzen. So wird in der JP-A-03-266,745 ein flexibles Band aus Hybridgarnen beschrieben, welche neben einer ersten Filamentgarnkomponente eine matrixbildende elastomere zweite Filamentgarnkomponente enthält. Derartige Bänder werden auf einen Dorn gewickelt und durch Aufschmelzen der zweiten Filamentgarnkomponente wird ein flexibler Formkörper hergestellt, der sich zum Einsatz als Airbag eignet. Dieser Herstellungsweg umgeht die Herstellung einer textilen Fläche, wie eines Gewebes oder eines Gestrickes.

Aus der JP-A-04-146,235 sind Gewebe und Gestricke bekannt, die ein Hybridgarn aus einer Mehrkomponentenfaser und einer konventionellen Polyesterfaser enthalten. Die Mehrkomponentenfaser besteht aus einem thermoplastischen Elastomer, wie aus einem elastomeren Polyurethan oder einem elastomeren Polyester, und aus einem Polyester. Die beschriebenen Flächengebilde sind für textile Anwendungsgebiete vorgesehen und zeichnen sich durch gute elastische Erholung sowie Knitterfreiheit aus. Die Flächengebilde werden durch Aufschmelzen der Elastomerkomponente während des Färbens stabilisiert und es resultiert eine gute Verteilung der aufgeschmolzenen Komponente im Flächengebilde. Ein Hinweis auf die Herstellung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen aus diesen Flächengebilden ist dieser Publikation nicht zu entnehmen. Die in dieser Publikation erwähnten Anwendungsgebiete der Gewebe und Gestricke lassen darauf schließen, daß es sich um Flächengebilde mit einer relativ niedrigen Dichte handeln muß.

Aus der JP-A-04-353,525 sind Prepregs aus Hybridgarnen bekannt, die neben Verstärkungsfasern aus Filamenten aus thermoplastischen und elastomeren Materialien aufgebaut sind. Als thermoplastische und elastomere Komponenten werden unter anderem Polyester und Polyurethane erwähnt. Die Prepregs dienen zur Herstellung von Verbundwerkstoffen; zu diesem Zweck können aus den beiden Filamenttypen Hybridgarne hergestellt werden, welche zu Geweben verarbeitet und anschließend durch Erwärmen in geformte Gebilde übergeführt werden, oder es werden direkte Formverfahren angewendet, wie Pultrusions- oder Filament Windingverfahren. Aus den Prepregs können geformte Gebilde mit komplizierten Formen hergestellt werden. Die geformten Gebilde zeichnen sich durch gute Dämpfungseigenschaften, hohe Flexibilität und Schlagzähigkeit aus und lassen sich als Förderbänder, Schuhsohlen oder Sportartikel einsetzen. Ein Hinweis auf die Herstellung textiler Flächengebilde mit hoher Dichte ist dieser Publikation nicht zu entnehmen.

Ferner sind aus unserer älteren Deutschen Patentanmeldung 19 531 001.2 Gelege aus Hybridgarnen bekannt, die sich als Träger zur Vliesverstärkung einsetzen lassen. Die Fadendichten der dort konkret beschriebenen Gelege liegen mit bis zu 10 Fäden pro Zentimeter relativ hoch.

Es besteht immer noch ein Bedarf an textilen Flächengebilden enthaltend Verstärkungsfasern und Matrixfasern, die sich zur Herstellung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen eignen.

Es wurden nun textile Flächengebilde gefunden, die sich hervorragend für diesen Zweck eignen und die sich zu Verbundwerkstoffen mit einer guten Einbindung der Verstärkungsfasern in die Matrix verarbeiten lassen. Desweiteren lassen sich aus den erfindungsgemäßen textilen Flächengebilden sortenreine Verbundwerkstoffe herstellen, die problemlos recyclet werden können.

Die Erfindung betrifft textile Flächengebilde enthaltend Hybridgarne aus Verstärkungsfasern aus Polyester und aus niedriger schmelzenden Matrixfasern aus Polyester, und mit einer Dichte D von größer gleich $0,6 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise größer gleich $0,7 \text{ g/cm}^3$, wobei D den Quotienten des Flächengewichtes des textilen Flächengebildes, ausgedrückt in g/cm^2 , und der Dicke des textilen Flächengebildes, ausgedrückt in cm, bedeutet.

Der Begriff "textiles Flächengebilde" ist im Rahmen dieser Beschreibung in seiner breitesten Bedeutung zu verstehen. Dabei kann es sich um alle Gebilde enthaltend die oben beschriebenen Hybridgarne handeln, die nach einer flächenbildenden Technik hergestellt worden sind und die die oben definierte Dichte D aufweisen.

Beispiele für derartige textile Flächengebilde sind Gestricke, Gewirke, Gelege und insbesondere Gewebe.

Der Begriff "Faser" ist im Rahmen dieser Beschreibung ebenfalls in seiner breitesten Bedeutung zu verstehen. Dazu zählen also sowohl Fasern mit begrenzter Länge (Stapelfasern) als auch vorzugsweise Endlosfasern, sogenannte Filamente, die in Form von Multifilamenten vorliegen.

Der Begriff "Hybridgarn" ist im Rahmen dieser Beschreibung ebenfalls in seiner breitesten Bedeutung zu verstehen. Darunter ist demnach jede Kombination enthaltend Verstärkungsfasern und Matrixfasern zu verstehen.

Beispiele für mögliche Hybridgarntypen sind Filamentgarne aus verschiedenen Typen von Filamenten, welche miteinander verwirbelt oder mittels einer anderen Technologie, wie beispielsweise Zwirnen oder Verflechten, miteinander kombiniert sind; oder auch Kombinationen von Filamenten mit Stapelfasern, beispielsweise sogenannte Coregarne; oder Kombinationen von verschiedenen Typen von Stapelfasern, beispielsweise sogenannte sekundär gesponnene Garne. Alle diese Hybridgarntypen sind durch die Anwesenheit von zwei oder mehreren Typen von Fasern kenn-

zeichnet, wobei mindestens eine Fasertyp eine Polyester-Verstärkungsfasern und mindestens eine Fasertyp eine Polyester-Matrixfasern darstellt.

Bevorzugt werden Filamentgarne; besonders bevorzugt werden durch Intermingling- oder Commingling-Techniken hergestellte Hybridgarne.

5 Die Herstellung der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Hybridgarne wird am Beispiel der bevorzugten blasverwirbelten Garne beschrieben. Andere Typen von Hybridgarne können in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

Die Verwirbelung der Hybridgarne aus Verstärkungs- und Matrixfilamenten kann - insbesondere beim Einsatz von Hochmodul-Polyester-Verstärkungsfilamenten - mittels eines speziellen Warm-Verwirbelungsverfahrens, das in EP-B-0,455,193 beschrieben ist, erfolgen. Hierbei werden zur Vermeidung von Filamentbrüchen beim Verwirbeln die Filamente vor dem Verwirbeln bis nahe dem Erweichungspunkt erwärmt. Die Erwärmung kann durch Galetten und/oder Heizrohr erfolgen, während die niedrugschmelzenden thermoplastischen Einzelfilamente der Matrixfasern aus Polyester ohne Vorerwärmung der übergeordneten Verwirbelungsdüse zugeführt werden. Diese glatten, mit hohem Fadenschluß ausgestatteten Hybridgarne sind problemlos webtauglich.

15 Desweiteren lassen sich an sich übliche Intermingling- oder Commingling-Techniken zur Herstellung der Hybridgarne einsetzen, wie beispielsweise in Chemiefasern/Textilindustrie, (7/8) 1989, T 185-7 beschrieben.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde zum Einsatz kommenden Hybridgarne enthalten Matrixfasern aus thermoplastischen Polyestern, die einen Schmelzpunkt aufweisen, der üblicherweise mindestens 10 °C, vorzugsweise mindestens 30 °C unter dem Schmelzpunkt der Polyester-Verstärkungsfasern liegt.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde kann mittels an sich bekannter Techniken erfolgen, insbesondere durch Weben oder Kettwirktechniken mit ihren zahlreichen Variationen, wie z.B. Schußlegerascheln.

Die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde können in Abhängigkeit von dem ins Auge gefaßten Anwendungszweck zu einem geringen Anteil oder vollständig aus den oben definierten Hybridgarne bestehen. So ist es beispielsweise möglich bei textilen Flächengebilden aus mehreren Fadensystemen nur eines oder einige dieser Fadensysteme ganz oder auch nur zum Teil aus Hybridgarne aufzubauen. Der im Einzelfall auszuwählende Anteil der Hybridgarne wird neben dem gewünschten Anwendungszweck auch von dem jeweiligen Anteil der Matrixfasern im Hybridgarn bestimmt werden. Der Anteil an Hybridgarne im textilen Flächengebilde bzw. der Anteil der Matrixfilamente im Hybridgarn wird nach dem Anforderungsprofil des Weiterverarbeiters gewählt.

30 Neben den oben definierten Hybridgarne kann ein Teil der die textilen Flächengebilde aufbauenden Garne nur aus Trägerfasern oder nur aus Binderfasern bestehen. Der Anteil der Hybridgarne ist auf jeden Fall so zu wählen, daß deren Anteil in wenigstens einem der das textile Flächengebilde aufbauenden Fadensysteme mindestens 10 %, vorzugsweise mindestens 50 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 95 % beträgt.

Die Dichte der erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde beträgt mindestens 0,6 g/cm³. Zur Bestimmung der Dichte wird a) das Flächengewicht des textilen Flächengebildes in g/cm² ermittelt und b) die Dicke des textilen Flächengebildes in cm. Die Ermittlung des Flächengewichtes der erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde erfolgt nach DIN 53 854; die Messung der Dicke der erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde erfolgt in Anlehnung an DIN 53 855, Teil 1 (Meßfläche 10 cm²; Meßdruck 50 cN/cm²). Die Ermittlung der Dichte D erfolgt durch Bildung des Quotienten aus Flächengewicht und Dicke des textilen Flächengebildes.

40 Die Obergrenze der Dichte des textilen Flächengebildes wird durch die Dichte der zum Einsatz kommenden Polyester bestimmt; sie bewegt sich etwa in der Größe von 1,4 g/cm³. Durch entsprechende Einstellung der Fadendichten im textilen Flächengebilde kann dessen Dichte kontrolliert werden.

Bevorzugt werden textile Flächengebilde, die eine Dichte D im Bereich von 0,7 bis 1,35 g/cm³ aufweisen.

45 Besonders bevorzugte textile Flächengebilde bestehen zu mindestens 50 % aus Hybridgarne, welche Verstärkungsfasern aus Polyester und niedriger schmelzende Matrixfasern aus Polyester enthalten.

Besonders bevorzugt werden textile Flächengebilde, die Hybridgarne aus Filamenten enthalten.

Ganz besonders bevorzugt werden textile Flächengebilde enthaltend Hybridgarne mit Polyester-Verstärkungsfilamenten, die einen Anfangsmodul von größer als 10 GPa aufweisen.

50 Ebenfalls bevorzugt werden textile Flächengebilde, die Hybridgarne mit niedriger als die Verstärkungsfasern schmelzenden Matrixfasern aus Polyethylenterephthalat oder insbesondere aus Polybutylenterephthalat enthalten.

Ganz besonders bevorzugt werden textile Flächengebilde, die Hybridgarne enthalten, welche ihrerseits Verstärkungsfasern aus einem flüssig kristallinen Polyester und niedriger schmelzende Matrixfasern aus Polyethylenterephthalat enthalten.

55 Ferner werden besonders textile Flächengebilde bevorzugt, die Hybridgarne enthalten, welche ihrerseits Verstärkungsfasern aus Polyethylenterephthalat mit einer spezifischen Festigkeit von größer gleich 60 cN/tex und niedriger schmelzende Matrixfasern aus Polybutylenterephthalat und/oder aus modifiziertem Polyethylenterephthalat-Copolymeren enthalten.

Die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde enthalten als Verstärkungsfasern hauptsächlich Polyesterfasern. Verstärkungsfasern im Sinne dieser Beschreibung bedeuten Fasern, welche in dem aus dem textilen Flächengebilde

herzustellenden Verbundwerkstoff eine verstärkende Funktion übernehmen.

Die Einzelfasern der Polyester-Verstärkungsfasern weisen üblicherweise einen Anfangsmodul von mehr als 10 GPa auf. Verstärkungsfasern bestehen vorzugsweise aus hochfesten und schrumpfarmen Polyesterfilamenten, besonders auf der Basis von Polyethylenterephthalat, die eine Feinheitfestigkeit von größer gleich 60 cN/tex, eine Höchstzugkraftdehnung von kleiner gleich 25 %, vorzugsweise von 8 bis 25 %, und einen Heißluftschumpf (gemessen bei 200 °C) von kleiner gleich 25 %, vorzugsweise kleiner gleich 15 % aufweisen.

Polyester-Verstärkungsfasern bestehen beispielsweise aus flüssigkristallinen Polyestern (LCP), wie aus Poly-(p-hydroxybenzoat), aus Polyethylenaphthalat oder aus Copolyestern abgeleitet von 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Ethylenglykol, oder abgeleitet von 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Biphenyldicarbonsäure, Terephthalsäure und Ethylenglykol, oder insbesondere aus Polyethylenterephthalat.

Neben Polyester-Verstärkungsfasern können die erfindungsgemäßen textilen Flächegebilde noch einen geringen Anteil, beispielsweise bis zu 10 Gew.% anderer Trägerfasern enthalten; Beispiele dafür sind Fasern mit einem Anfangsmodul von mehr als 50 GPa, wie Fasern aus Glas, Kohlenstoff oder aus Hochleistungspolymeren (d.h. Fasern, die ohne oder nur bei geringer Verstreckung einen sehr hohen Anfangsmodul und eine sehr hohe Reißfestigkeit liefern), wie Polyolefinen, z.B. Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), und Aramiden, z.B. Poly-(p-phenylen-terephthalamid), oder aus organischen Lösungsmitteln, wie N-Methylpyrrolidon, spinnbare Aramide abgeleitet von Terephthalsäuredichlorid und einer Mischung von zwei oder mehr aromatischen Diaminen, beispielsweise der Kombination p-Phenylendiamin, 1,4-Bis-(4-aminophenoxy)-benzol, 3,3'-Dimethylbenzidin, oder p-Phenylendiamin, 1,4-Bis-(4-aminophenoxy)-benzol, 3,4'-Diaminodiphenylether, oder p-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, 1,4-Bis-(4-aminophenoxy)-benzol.

Matrixfasern in den erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Hybridgarnen bestehen aus oder enthalten thermoplastische Polyester. Dabei kann es sich um beliebige schmelzspinnbare Polyester handeln, solange die daraus hergestellten Fasern bei einer niedrigeren Temperatur schmelzen als die Schmelz- oder Zersetzungstemperatur der im jeweiligen Fall eingesetzten Verstärkungsfasern beträgt.

So kann ein und dieselbe Polyesterfaser - in Abhängigkeit von der im Einzelfall gewählten Rohstoffkombination - als Verstärkungsfasern oder als Matrixfasern eingesetzt werden. So lassen sich beispielsweise Hybridgarne aus hochschmelzenden flüssigkristallinen Polyestern als Verstärkungsfasern und aus Polyethylenterephthalatfasern als Matrixfasern einsetzen; aber auch Hybridgarne aus Polyethylenterephthalatfasern als Verstärkungsfasern und aus niedriger schmelzenden modifizierten Polyethylenterephthalatfasern als Matrixfasern.

Bevorzugt werden Matrixfasern aus einem thermoplastischen modifizierten Polyester eingesetzt, insbesondere aus einem modifizierten Polyethylenterephthalat, wobei die Modifizierung ein Absenken des Schmelzpunktes im Vergleich mit der Faser aus unmodifiziertem Polyethylenterephthalat bewirkt.

Besonders bevorzugt modifizierte Polyester dieses Typs enthalten die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln I und II



worin

Ar^1 einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellt, dessen freie Valenzen sich in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder coaxialen Stellung zueinander befinden, vorzugsweise 1,4-Phenylen und/oder 2,6-Naphthylen darstellt,

R^1 und R^3 unabhängig voneinander zweiwertige aliphatische oder cycloaliphatischen Reste darstellen, insbesondere Reste der Formel $\text{-C}_n\text{H}_{2n}\text{-}$, worin n eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 ist, insbesondere Ethylen, oder einen von Cyclohexandimethanol abgeleiteten Rest darstellen, und

R^2 einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellt, dessen freie Valenzen sich in meta-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren gewinkelten Stellung zueinander befinden, vorzugsweise 1,3-Phenylen darstellt.

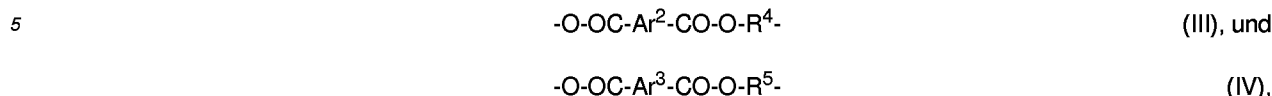
Ganz besonders bevorzugte modifizierte Polyester dieses Typs enthalten 40 bis 95 Mol-% der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I und 60 bis 5 Mol-% der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel II; dabei bedeuten Ar^1 1,4-Phenylen und/oder 2,6-Naphthylen, R^1 und R^3 Ethylen und R^2 1,3-Phenylen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommen Matrixfasern zum Einsatz, die aus einem thermoplastischen und elastomeren Polyester bestehen oder dieses enthalten. Dabei kann es sich ebenfalls um beliebige schmelzspinnbare und elastomere Polyester handeln, solange die daraus hergestellten Fasern bei einer niedrigeren Temperatur schmelzen als die Schmelz- oder Zersetzungstemperatur der im jeweiligen Fall eingesetzten Verstärkungsfasern beträgt.

Unter "elastomerem Polyester" ist im Rahmen dieser Beschreibung ein Polyester zu verstehen, dessen Glasüber-

gangstemperatur weniger als 23 °C, vorzugsweise weniger als 0 °C, insbesondere -50 bis 0 °C beträgt.

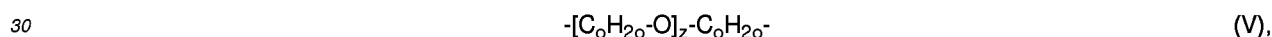
Besonders bevorzugt kommen Hybridgarne zum Einsatz, die Matrixfasern aus thermoplastischem und elastomerem Polyester enthalten, der die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV enthält



worin

- 10 Ar^2 und Ar^3 unabhängig voneinander zweiwertige aromatische Reste darstellen,
 R^4 einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest darstellt, und
 R^5 den zweiwertigen Rest eines Polyalkylenethers bedeutet.

- 15 Vorzugsweise bedeuten Ar^2 und Ar^3 unabhängig voneinander einen Phenyl- und/oder einen Naphthylrest.
 Besonders bevorzugt bedeuten Ar^2 und Ar^3 jeweils 1,4-Phenyl.
 R^4 als zweiwertiger aliphatischer Rest bedeutet geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkyliden; dabei handelt es sich üblicherweise um Reste mit zwei bis zwanzig Kohlenstoffatomen, bevorzugt zwei bis acht Kohlenstoffatomen und insbesondere zwei bis vier Kohlenstoffatomen.
 20 Besonders bevorzugt ist R^4 geradkettiges Alkyl mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethyl.
 R^4 als zweiwertiger cycloaliphatischer Rest bedeutet üblicherweise einen Rest enthaltend fünf bis acht, vorzugsweise sechs Ringkohlenstoffatome; besonders bevorzugt ist dieser Carbocyclus Teil einer aliphatischen Kette. Ein Beispiel für einen besonders bevorzugten Vertreter dieses Typs ist der Rest des Cyclohexandimethanols.
 Besonders bevorzugt ist R^4 ein Rest der Formel $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$, worin n eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 ist oder ein
 25 von Cyclohexandimethanol abgeleiteter Rest.
 R^5 als zweiwertiger Rest eines Polyoxyalkylens bedeutet üblicherweise einen Polyetherrest, der wiederkehrende Oxyethylen-, Oxypropylen- oder insbesondere Oxybutyleinheiten oder Mischungen dieser Einheiten aufweist.
 Besonders bevorzugt stellt R^5 einen Rest der Formel V dar



worin

- o eine ganze Zahl von zwei bis vier bedeutet und z eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist.
 35 Ganz besonders bevorzugt bedeutet o vier und z ist eine ganze Zahl von 10 bis 18.
 Besonders bevorzugt kommen Hybridgarne aus thermoplastischem und elastomerem Polyester enthaltend die oben definierten wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV zum Einsatz, worin Ar^2 und Ar^3 1,4-Phenyl bedeuten, R^4 Ethyl ist, R^5 eine Gruppe der oben definierten Formel V ist, o vier bedeutet, und worin der Anteil
 40 der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel V, bezogen auf den Anteil des Polyester-moleküls 5 bis 60 Gew. % beträgt.
 Fasern aus derartigen Polyestern besitzen in Abhängigkeit vom Anteil der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel V unterschiedliche Schmelzpunkte; je höher der Anteil dieser Struktureinheiten ist, umso niedriger läßt sich der Schmelzpunkt einstellen. So weisen beispielsweise Fasern aus einem elastomeren Polyester dieses Typs mit einem
 45 Gehalt von 13 Gew.% Polyoxybutylen einen Schmelzpunkt von etwa 220°C auf, während Fasern aus einem elastomeren Polyester dieses Typs mit einem Gehalt von 53 Gew.% Polyoxybutylen einen Schmelzpunkt von etwa 160°C aufweisen.
 Bedeuten in den oben definierten Strukturformeln irgendwelche Reste zweiwertige aliphatische Reste, so ist darunter verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkyl zu verstehen, beispielsweise Alkyl mit zwei bis zwanzig,
 50 vorzugsweise mit zwei bis acht Kohlenstoffatomen. Beispiele für derartige Reste sind Ethan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, Pentan-1,5-diyl, Hexan-1,6-diyl oder Octan-1,8-diyl.
 Bedeuten in den oben definierten Strukturformeln irgendwelche Reste zweiwertige cycloaliphatische Reste, so sind darunter Gruppen zu verstehen, die carbocyclische Reste mit fünf bis acht, vorzugsweise sechs Ringkohlenstoffatomen enthalten. Beispiele für derartige Reste sind Cyclohexan-1,4-diyl oder die Gruppe $-\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-CH}_2-$.
 55 Bedeuten in den oben definierten Strukturformeln irgendwelche Reste zweiwertige aromatische Reste, so handelt es sich dabei um ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste oder um heterocyclisch-aromatische Reste, die ein- oder mehrkernig sein können. Im Falle von heterocyclisch-aromatischen Resten weisen diese insbesondere ein oder zwei Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome im aromatischen Kern auf.
 Mehrkernige aromatische Reste können miteinander kondensiert sein oder über C-C-Bindungen oder über Brück-

kengruppen, wie -O-, -S-, -CO- oder -CO-NH-Gruppen miteinander verbunden sein.

Die Valenzbindungen der zweiwertigen aromatischen Reste können sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, oder auch in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander.

5 Die Valenzbindungen, die in koaxialer oder parallel zueinander befindlicher Stellung stehen, sind entgegengesetzt gerichtet. Ein Beispiel für koaxiale, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Biphen-4,4'-diyl Bindungen. Ein Beispiel für parallel, entgegengesetzt gerichtete Bindungen sind die Naphthalin-1,5- oder -2,6-Bindungen, während die Naphthalin-1,8-Bindungen parallel gleichgerichtet sind.

10 Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in para- oder in vergleichbarer koaxialer oder paralleler Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander para-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,4-Phenylene oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit parallelen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,4-, 1,5- und 2,6-Naphthylen, oder zweikernige über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit koaxialen, entgegengesetzt gerichteten Bindungen, insbesondere 4,4'-Biphenylene.

15 Beispiele für bevorzugte zweiwertige aromatische Reste, deren Valenzbindungen sich in meta- oder in vergleichbarer gewinkelter Position zueinander befinden, sind einkernige aromatische Reste mit zueinander meta-ständigen freien Valenzen, insbesondere 1,3-Phenylene oder zweikernige kondensierte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 1,6- und 2,7-Naphthylen, oder zweikernige über eine C-C Bindung verknüpfte aromatische Reste mit zueinander gewinkelt gerichteten Bindungen, insbesondere 3,4'-Biphenylene.

20 Bedeuten irgendwelche Reste zweiwertige araliphatische Reste, so sind darunter Gruppen zu verstehen, die einen oder mehrere zweiwertige aromatische Reste enthalten, welche über eine oder beide Valenzen mit einem Alkylrest kombiniert sind. Ein bevorzugtes Beispiel für einen derartigen Rest ist die Gruppe $-C_6H_4-CH_2-$.

Bei den wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel III bzw. IV handelt es sich um typische Hart- bzw. Weichsegmente. Thermoplastische Polyester dieses Typs sind bekannt und beispielsweise in beispielsweise in Domininghaus: "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 3. Auflage, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf 1988, S. 518 - 524 beschrieben.

Alle diese aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, araliphatischen oder Polyoxyalkylenreste können mit inerten Gruppen substituiert sein. Darunter sind Substituenten zu verstehen, die die ins Auge gefaßte Anwendung nicht negativ beeinflussen.

30 Beispiele für solche Substituenten sind Alkyl, Alkoxy oder Halogen.

Unter Alkylresten ist verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkyl zu verstehen, beispielsweise Alkyl mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl.

Unter Alkoxyresten ist verzweigtes und insbesondere geradkettiges Alkoxy zu verstehen, beispielsweise Alkoxy mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy.

35 Bedeuten irgendwelche Reste Halogen, so handelt es sich dabei beispielsweise um Fluor, Brom oder insbesondere um Chlor.

Die im erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Hybridgarn verwendeten Matrixfasern können aus thermoplastischen Polyestern aufgebaut sein, die üblicherweise eine intrinsische Viskosität von mindestens 0,5 dl/g, vorzugsweise 0,6 bis 1,5 dl/g aufweisen. Die Messung der intrinsischen Viskosität erfolgt in einer Lösung des thermoplastischen Polymeren in Dichloressigsäure bei 25 °C.

40 Die im erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Hybridgarn verwendeten Verstärkungsfasern aus Polyestern weisen üblicherweise eine intrinsische Viskosität von mindestens 0,5 dl/g, vorzugsweise 0,6 bis 1,5 dl/g auf. Die Messung der intrinsischen Viskosität erfolgt wie voranstehend beschrieben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Hybridgarne weisen üblicherweise Garntiter von 2000 bis 150 dtex auf, vorzugsweise von 1100 bis 150 dtex.

Der Einzelfasertiter der Verstärkungsfasern und der Matrixfasern bewegt sich üblicherweise im Bereich von 2 bis 10 dtex vorzugsweise 2 bis 6 dtex.

Die Querschnitte der Verstärkungsfasern und der Matrixfasern können beliebig sein; beispielsweise ellipsenförmig, bi- oder multilobal, bändchenförmig oder vorzugsweise rund.

50 Die Herstellung der thermoplastischen Polymeren erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Polykondensation der entsprechenden bifunktionellen Monomerkomponenten; dabei kommen üblicherweise Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureester und die entsprechenden Diolkomponenten zum Einsatz. Derartige thermoplastische und gegebenenfalls elastomere Polyester sind bereits bekannt.

Die in den erfindungsgemäßen textilen Flächengebilden zum Einsatz gelangenden Verstärkungsfasern sind ebenfalls an sich bekannt.

Die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Hybridgarne sind in Abhängigkeit der Zusammensetzung, wie Art und Anteil der Verstärkungsfasern oder der Matrixfasern in Abhängigkeit des physikalischen Aufbaus der Garne, wie z.B. Grad der Verwirbelung, in weiten Grenzen variierbar. Üblicherweise beträgt der Anteil der Matrixfasern 10 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Hybridgarns.

Die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde können auf einfache Art und Weise durch Anwendung von erhöhten Temperaturen, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck zu faserverstärkten Verbundwerkstoffen mit einer sehr guten Einbettung der Verstärkungsfasern in die Matrix verarbeitet werden, welche sich durch hohe Energieabsorption und hohe Festigkeiten auszeichnen. Ferner lassen sich daraus Flächengebilde mit gezielt einstellbarer Gas- und/oder Flüssigkeitsdurchlässigkeit herstellen.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbundwerkstoffen enthaltend Polyesterverstärkungsfasern und eine Matrix aus Polyester umfassend die Maßnahmen:

a) Herstellen von textilen Flächengebilden enthaltend Hybridgarne aus Verstärkungsfasern aus Polyester und aus niedriger schmelzenden Matrixfasern aus Polyester gemäß der oben gegebenen Definition nach an sich bekannten Flächenbildungstechniken,

b) gegebenenfalls Konfektionieren der in Schritt a) hergestellten textilen Flächengebilde,

c) gegebenenfalls Aufeinanderstapeln der in Schritt b) hergestellten textilen Flächengebilde gegebenenfalls zusammen mit konfektionierten textilen Flächengebilden enthaltend Träger- und/oder niedriger schmelzende Bindefasern mit einer von der oben gegebenen Definition abweichenden Definition, und

d) Verpressen des in Schritt a) hergestellten textilen Flächengebildes gegebenenfalls zusammen mit weiteren textilen Flächengebilden enthaltend Trägerund/oder niedriger schmelzende Bindefasern mit einer von der oben gegebenen Definition abweichenden Definition, oder Verpressen des in Schritt c) hergestellten Stapels unter Anwendung von erhöhter Temperatur, so daß die niedriger schmelzenden Matrix- bzw. Bindefasern aufschmelzen und die Verstärkungs- bzw. Trägerfasern unter Ausbildung einer Matrix einbetten.

Die Weiterverarbeitung der erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen.

Ein Beispiel für eine kontinuierliche Arbeitsweise ist das Verpressen der erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde nach deren Herstellung, gegebenenfalls zusammen mit zusätzlichen Bahnen textiler Flächengebilde enthaltend Trägerund/oder Bindefasern oder enthaltend anderes bahnenförmiges Material, wie Folien aus thermoplastischen Polymeren.

Das Verpressen erfolgt bei dieser Variante vorzugsweise durch Kalandrieren oder durch Einsatz einer Doppelbandpresse.

Ein Beispiel für eine diskontinuierliche Arbeitsweise ist das Verpressen der erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde nach deren Konfektionieren, gegebenenfalls zusammen mit zusätzlichen konfektionierten textilen Flächengebilden enthaltend Träger- und/oder Bindefasern oder abgeleitet von einem anderen bahnenförmigen Material, wie von den oben erwähnten Folien aus thermoplastischen Polymeren.

Das Verpressen erfolgt bei dieser Variante vorzugsweise in einer Etagenpresse. Die Verarbeitungstemperatur in Schritt d) ist so zu wählen, daß die Matrix- bzw. Bindekomponente aufschmilzt und daß diese Komponente eine Schmelzeviskosität von kleiner gleich 1000 Pa·sec aufweist. Typische Verpreßdrucke betragen bis zu 50 N/mm².

Die Matrixkomponente in den erfindungsgemäß hergestellten Verbundwerkstoffen kann nur einen geringen Anteil ausmachen, beispielsweise 3 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Verbundwerkstoffes; die Matrixkomponente kann aber auch einen hohen Anteil ausmachen, beispielsweise mehr als 70 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Verbundwerkstoffes, vorzugsweise 3 bis 50 Gew.%.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbundwerkstoffe lassen sich in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten einsetzen, beispielsweise als Schutzbekleidung, wie Regenbekleidung, Chemikalischeschutzkleidung oder Taucherbekleidung; als Zeltstoffe bzw. Zeltböden; als Auskleidungen für Behälter, wie Silo-, Pool- oder Containerauskleidungen; als Täschnerwaren; als Materialien zur Herstellung von Schuhen; als maritime Textilien, wie Textilien zur Fertigung von Schlauchbooten, Rettungswesten oder Rettungsinseln; als textiler Baustoff; als Trägermaterial, wie als Material zur Herstellung leichter Transportbänder; als Geotextilien; zum Einsatz im Wasserbau, wie Regenauffangbehälter oder Deponieabdeckungen; als Segel oder Plane oder zur Herstellung von Airbags.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde zu Herstellung von Verbundwerkstoffen.

Das nachfolgende Beispiel erläutert die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiel:

Auf einer Dornier Greifer-Webmaschine wurde ein Gewebe in Leinwandbindung des Typs L1/1 mit 7,5 Fäden/cm in der Kette und 7,5 Fäden/cm im Schuß hergestellt.

Kette und Schuß bestanden aus Hybridgarnen des Garntiters 1790 dtex enthaltend als Verstärkungskomponente

hochfeste Filamente aus Polyethylenterephthalat und enthaltend als Matrixkomponente Filamente aus isophthalsäure-modifiziertem Polyethylenterephthalat; wobei der Anteil an wiederkehrenden Isophthalsäureeinheiten im Copolyester 33 Mol %, bezogen auf die Gesamtmenge an Dicarbonsäurekomponenten, betrug. Der Anteil der Matrixkomponente am Hybridgarn betrug 38 Gew.-%.

Das Gewebe wurde nach der Herstellung bei 30 °C gewaschen.

Anschließend wurden mehrere Lagen dieses Gewebes zu Laminaten unterschiedlicher Dicke verpreßt, wobei die Orientierung der Lagen jeweils Kette auf Kette gewählt wurden. Es wurden Lamine mit 1 mm Dicke (aus 5 Lagen des Gewebes), mit 2 mm Dicke (aus 11 Lagen des Gewebes) und mit 4 mm Dicke (aus 22 Lagen des Gewebes) hergestellt. Das Laminat mit 1 mm Dicke wurde für Zugversuche, der Laminat mit 2 mm Dicke für Biegeversuche und das Laminat mit 4 mm Dicke für Schlagzähigkeitsversuche verwendet. Das Verpressen zu den Laminaten erfolgte in einer beheizten Presse bei 180 °C Preßtemperatur und einem Druck von 12 N/mm².

mechanische Eigenschaften:	
Biegefestigkeit (Kettrichtung; DIN 29971):	97 N/mm ²
Biegemodul (Kettrichtung; DIN 29971):	4,2 kN/mm ²
Biegefestigkeit (Schußrichtung; DIN 29971):	116 N/mm ²
Biegemodul (Schußrichtung; DIN 29971):	4,7 kN/mm ²
Interlaminan Scherfestigkeit (Kettrichtung; DIN 29971):	22 N/mm ²
Interlaminar Scherfestigkeit (Schußrichtung; DIN 29971):	19 N/mm ²
Zugfestigkeit (Kettrichtung; DIN 29971):	230 N/mm ²
Zugmodul (Kettrichtung; DIN 29971):	1,1 kN/mm ²
Schlagzähigkeit (ISO 179; Charpy 23 °C):	213 mJ/mm ²
(Pendelhammer 15 J; 10 von 10 Proben teilweise gebrochen)	
Schlagzähigkeit (ISO 180/1C; Izod 23 °C):	10 von 10 ohne Bruch
Schlagzähigkeit (ISO 180/1C, Izod -30 °C):	10 von 10 ohne Bruch

Wärmebeständigkeit:	
Formbeständigkeit in der Wärme (ISO 75; HDT/A):	95 °C
Formbeständigkeit in der Wärme (ISO 75; HTD/B):	132 °C
Erweichungstemperatur (ISO 305; Vicat B/50):	104 °C

Patentansprüche

- Textile Flächengebilde enthaltend Hybridgarne aus Verstärkungsfasern aus Polyester und aus niedriger schmelzenden Matrixfasern aus Polyester, und mit einer Dichte D von größer gleich 0,6 g/cm³, wobei D den Quotienten des Flächengewichtes des textilen Flächengebildes, ausgedrückt in g/cm², und der Dicke des textilen Flächengebildes, ausgedrückt in cm, bedeutet.
- Textile Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Dichte D im Bereich von 0,7 bis 1,35 g/cm³ aufweisen.
- Textile Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese ein Gestrick, ein Gewirke, ein Gewebe oder ein Gelege sind.

4. Textile Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese zu mindestens 50 % aus Hybridgar-
nen bestehen, die Verstärkungsfasern aus Polyester und niedriger schmelzende Matrixfasern aus Polyester ent-
halten.
- 5 5. Textile Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Hybridgarne um Filament-
garne handelt.
6. Textile Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hybridgarne Verstärkungsfilamente
enthalten, die einen Anfangsmodul von größer als 10 GPa aufweisen und aus Polyester, insbesondere aus Poly-
10 ethylenterephthalat bestehen.
7. Textile Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hybridgarne niedriger schmelzende
Matrixfasern aus Polyethylenterephthalat oder insbesondere aus Polybutylenterephthalat enthalten.
- 15 8. Textile Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hybridgarne Verstärkungsfasern aus
einen flüssig kristallinen Polyester und niedriger schmelzende Matrixfasern aus Polyethylenterephthalat enthalten.
9. Textile Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hybridgarne Verstärkungsfasern aus
Polyethylenterephthalat mit einer spezifischen Festigkeit von größer gleich 60 cN/tex und niedriger schmelzende
20 Matrixfasern aus Polybutylenterephthalat und/oder aus modifiziertem Polyethylenterephthalat-Copolymeren ent-
halten.
10. Textile Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hybridgarne niedriger schmelzende
Matrixfasern aus einem modifizierten Polyethylenterephthalat enthaltend die wiederkehrenden Struktureinheiten der
25 Formeln I und II enthalten



30 worin

- Ar¹ einen zweiwertigen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest darstellt, dessen freie Valenzen sich
in para-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleichbaren parallelen oder koaxialen Stellung
35 zueinander befinden, vorzugsweise 1,4-Phenylen und/oder 2,6-Naphthylen darstellt,
- R¹ und R³ unabhängig voneinander zweiwertige aliphatische oder cycloaliphatischen Reste darstellen, insbe-
sondere Reste der Formel -C_nH_{2n}-, worin n eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 ist, insbesondere
Ethylen, oder einen von Cyclohexandimethanol abgeleiteten Rest darstellen, und
- R² einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder ein- oder mehrkernigen aromatischen
40 Rest darstellt, dessen freie Valenzen sich in meta-Stellung oder in einer zu dieser Stellung vergleich-
baren gewinkelten Stellung zueinander befinden, vorzugsweise 1,3-Phenylen darstellt.

11. Textile Flächengebilde nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Hybridgarne Matrixfilamente aus
einem modifizierten Polyethylenterephthalat enthalten, das 40 bis 95 Mol-% der wiederkehrenden Struktureinheiten
45 der Formel I und 60 bis 5 Mol-% der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel II enthält, worin Ar¹ 1,4-Phe-
nylen und/oder 2,6-Naphthylen ist, R¹ und R³ Ethylen bedeuten und R² 1,3-Phenylen ist.
12. Textile Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hybridgarne Matrixfasern aus einem
thermoplastischen und elastomeren Polyester enthalten.
- 50 13. Textile Flächengebilde nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der thermoplastische und elastomere
Polyester die wiederkehrenden Struktureinheiten der Formeln III und IV enthält



55 worin

- Ar² und Ar³ unabhängig voneinander zweiwertige aromatische Reste, vorzugsweise Phenyl- und/oder Naphthylreste, insbesondere jeweils 1,4-Phenyl, darstellen,
- R⁴ einen zweiwertigen aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest darstellt, insbesondere einen Rest der Formel -C_mH_{2m}-, worin m eine ganze Zahl zwischen 2 und 6 ist oder einen von Cyclohexandimethanol abgeleiteten Rest, insbesondere Ethylen ist, und
- R⁵ den zweiwertigen Rest eines Polyalkylenethers bedeutet, vorzugsweise einen Rest der Formel V darstellt



worin

- o eine ganze Zahl von zwei bis vier, insbesondere vier, bedeutet und z eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist, insbesondere eine ganze Zahl von 10 bis 18 ist.

14. Textile Flächengebilde nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Ar² und Ar³ 1,4-Phenyl bedeuten, R⁴ Ethylen ist, o vier bedeutet, und worin der Anteil der wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel V, bezogen auf den Anteil des Polyester-moleküls 5 bis 60 Gew. % beträgt.

15. Verfahren zur Herstellung von Verbundwerkstoffen enthaltend Polyester-Verstärkungsfasern und eine Matrix aus Polyester umfassend die Maßnahmen:

a) Herstellen von textilen Flächengebilden enthaltend Hybridgarne aus Verstärkungsfasern aus Polyester und aus niedriger schmelzenden Matrixfasern aus Polyester gemäß Anspruch 1 nach an sich bekannten Flächenbildungstechniken,

b) gegebenenfalls Konfektionieren der in Schritt a) hergestellten textilen Flächengebilde,

c) gegebenenfalls Aufeinanderstapeln der in Schritt b) hergestellten textilen Flächengebilde gegebenenfalls zusammen mit konfektionierten textilen Flächengebilden enthaltend Träger- und/oder niedriger schmelzende Bindefasern mit einer von Anspruch 1 abweichenden Definition, und

d) Verpressen des in Schritt a) hergestellten textilen Flächengebildes gegebenenfalls zusammen mit weiteren textilen Flächengebilden enthaltend Träger- und/oder niedriger schmelzende Bindefasern mit einer von der oben gegebenen Definition abweichenden Definition, oder Verpressen des in Schritt c) hergestellten Stapels unter Anwendung von erhöhter Temperatur, so daß die niedriger schmelzenden Matrix- bzw. Bindefasern aufschmelzen und die Verstärkungs- bzw. Trägerfasern unter Ausbildung einer Matrix einbetten.

16. Verwendung der textilen Flächengebilde nach Anspruch 1 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 5794

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 630 735 (BASF) * Spalte 4, Zeile 19 - Zeile 37 * * Spalte 5, Zeile 11 - Spalte 7, Zeile 38 * ---	1,3,7-9, 15	D03D15/00 D02G3/04
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8839 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 88-276317 XP002002727 ANONYMOUS: "Prepreg mfr. for mfg. composites - by stacking woven fabric(s) contg. reinforcing and thermoplastic yarns in mould, applying heat and pressure" * Zusammenfassung * & RESEARCH DISCLOSURE, Bd. 292, Nr. 015, 10.August 1988, EMSWORTH, GB, ---	1,3,15	
A,D	DE-A-41 42 884 (BRIDGESTONE) * Spalte 3, Zeile 59 - Spalte 5, Zeile 61 * ---	1,3,7, 15,16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) D03D D02G B60R
A,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 425 (C-0982), 7.September 1992 & JP-A-04 146235 (WADA OSAMU), 20.Mai 1992, * Zusammenfassung * ---	1,3,7,8	
A,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 82 (M-1215), 27.Februar 1992 & JP-A-03 266745 (BANDO), 27.November 1991, * Zusammenfassung * ---	1	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23.Januar 1997	Prüfer Boutelegier, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 5794

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	EP-A-0 604 973 (HOECHST) * Ansprüche 1-3 * -----	1
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int.Cl.6)		
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)		
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. Januar 1997
Prüfer Boutelegier, C		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)