

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 779 382 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.06.1997 Patentblatt 1997/25

(51) Int. Cl.⁶: **D01F 6/62**, D01F 1/10,
D01F 6/92

(21) Anmeldenummer: **96119409.9**

(22) Anmeldetag: **04.12.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(30) Priorität: **15.12.1995 DE 19547028**

(71) Anmelder: **Hoechst Trevira GmbH & Co. KG**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Zeitler, Herbert, DI.**
86845 Grossaitingen (DE)
• **Brecheler, Reimund**
86830 Schwabmünchen (DE)

(54) **Hydrolysebeständige Polyesterfasern und -filamente, Masterbatches und Verfahren zur Herstellung von Polyesterfasern und -filamenten**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hydrolysebeständigen Polyesterfasern und -filamenten (vorzugsweise Monofile für die Verwendung in Papiermaschinensieben) umfassend die Zuführung eines Masterbatches enthaltend einen polymeren Träger und ein Endgruppenverschlußmittel zusammen mit dem fadenbildenden Polyestermaterial zu einer Spinn-
düse, wobei der polymere Träger praktisch keine Endgruppen aufweist, die mit den Endgruppenverschlußmitteln reagieren.

Die Erfindung betrifft auch das oben definierte Masterbatch.

Auch sind Gegenstand der Erfindung entsprechende Polyesterfasern oder -filamente mit erhöhter Hydrolysebeständigkeit in denen die Mittel zum Endgruppenverschluß über den Querschnitt des Monofilaments inhomogen verteilt sind, vorzugsweise die Inhomogenität darin besteht, daß vom Kern zum Mantel der Faser hin der Anteil an Endgruppenverschlußmittel kontinuierlich anwächst.

Weiterhin werden Polyesterfasern oder -filamente beansprucht, in denen von halogenierten ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen abgeleitete Polymere, vorzugsweise fluorhaltige Copolymere auf Basis von Tetrafluorethylen, Ethylen und gegebenenfalls einem weiteren damit verbundenen copolymerisierbaren α -Olefin, enthalten sind und worin die Hydrolysebeständigkeit ausgedrückt durch die prozentuale Restreißfestigkeit größer ist als 50 %, vorzugsweise 70 % und der Gehalt an stickstoffenthaltenden Endgruppenverschlußmitteln geringer als 0,5 Gew.-%.

EP 0 779 382 A1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Polyesterfasern und -filamente, vorzugsweise Monofile aus Polyester, worin die Endgruppen des Polyesters durch Zusatz von Endgruppenverschlußmitteln, vorzugsweise durch Zusatz von Mono-, Bis- und Polycarbodiimiden, gegen den thermischen und insbesondere den hydrolytischen Abbau stabilisiert worden sind, Konzentrate (Masterbatches) enthaltend diese Endgruppenverschlußmittel und inerte polymere Träger, sowie Verfahren zur Herstellung der Fasern.

Es ist bekannt, daß bei thermischer Belastung Polyester-moleküle gespalten werden. Bei einem Polyethylenterephthalat erfolgt beispielsweise die Aufspaltung der Esterbindung unter Ausbildung einer Carboxylendgruppe und eines Vinylesters, wobei der Vinylester dann unter Abspaltung von Acetaldehyd weiterreagiert. Eine derartige thermische Zersetzung wird vor allem durch die Höhe der Reaktionstemperatur, die Verweilzeit und möglicherweise durch die Natur des Polykondensationskatalysators beeinflusst.

Im Gegensatz dazu ist die Hydrolysebeständigkeit eines Polyesters stark von der Zahl an Endgruppen abhängig. Es ist bekannt, daß eine Verbesserung der Hydrolysebeständigkeit dadurch erreicht werden kann, wenn die Carboxylendgruppen der Polyester durch chemische Umsetzung verschlossen werden. Ein derartiger "Verschluß" der Carboxylendgruppen ist bereits in der EP-A-0 417 717 beschrieben und erfolgt durch Umsetzung mit aliphatischen, aromatischen, aber auch cycloaliphatischen Mono-, Bis- oder Polycarbodiimiden.

Aus der gleichen Druckschrift ist bekannt, daß die Kombination von Mono- oder Biscarbodiimiden mit Polycarbodiimiden vorteilhaft ist, um die Flüchtigkeit dieser Produkte oder deren Spaltprodukte und die damit verbundene Belastung der Umwelt oder des Bedienpersonals von Papiermaschinensieben, in denen derartig beständig gemachte Fasern häufig eingesetzt werden, einzudämmen. Besonders bewährt hat sich dabei ein Verfahren, bei dem zunächst der Verschluß der Carboxylendgruppen überwiegend durch Umsetzung mit Mono- und/oder Biscarbodiimiden erfolgt und in freier Form ein Polycarbodiimid vorliegt, welches aufgrund seiner "Depotwirkung" zu einer verbesserten Langzeitstabilität der Fasern oder Filamente verhilft.

Aus der EP-A-0 506 983 und der DE 43 07 394 sind Monofile mit schmutzabweisenden Eigenschaften und mit verbesserter Hydrolysebeständigkeit bekannt. Die beschriebenen Monofile bestehen aus Polyester auf Basis von Polyethylenterephthalat oder Poly-1,4-cyclohexandimethylenterephthalat mit Zusätzen von fluorhaltigen Polymeren.

Die DE 43 07 392 beschreibt ebenfalls hydrolysebeständige Monofilamente aus Polyester. Zum Verschluß der Carboxyl-Endgruppen des Polyesters werden Carbodiimide als Konzentrat (Masterbatch) im Extruder beigemischt. Das Trägermaterial für das Carbodiimid-Konzentrat besteht aus Polyethylenterephthalat. Als Polyesterstabilisator werden neben Carbodiimiden auch Ketenimine eingesetzt.

Die beschriebenen Monofile, die fluorhaltige Polymere enthalten, haben schmutzabweisende Eigenschaften. Diese Eigenschaft wird dem Effekt der Migration zugeschrieben, bei dem die Fluorkomponente an die Oberfläche des Monofilaments wandert.

Nachteil der bisher bekannten Verfahren ist, daß, um eine ausreichende Hydrolysebeständigkeit der Fasern zu erzielen, im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Fasern, immer noch eine relativ hohe Menge an stabilisierenden Zusätzen für den Verschluß der Endgruppen zugesetzt werden muß. Um die Belastung der Umwelt oder des Bedienpersonals noch weiter zu verringern bestand also immer noch die Aufgabe, den Anteil dieser Stabilisatoren in den Fasern herabzusetzen, ohne dafür eine Abnahme der Hydrolysestabilität in Kauf nehmen zu müssen.

Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, worin das üblicherweise als Träger im Konzentrat für das Endgruppenverschlußmittel (Masterbatch) verwendete Material durch ein in Bezug auf das Endgruppenverschlußmittel inertes Material ersetzt wird.

Als inert in Bezug auf das Endgruppenverschlußmittel werden gemäß der Erfindung alle als Träger für das Endgruppenverschlußmittel geeignete Materialien bezeichnet, die selbst keine Carboxyl- oder Hydroxylendgruppen enthalten und somit nicht mit dem Endgruppenverschlußmittel reagieren, bevor das Endgruppenverschlußmittel in die Faser gelangt ist.

Bevorzugt sind solche Trägermaterialien, die im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten Trägermaterialien wie Polyethylenterephthalat besonders wenige, insbesondere praktisch keine reaktiven Endgruppen enthalten, so daß die eigentliche Wirkung des Mittels zum Endgruppenverschluß nicht schon im vorher hergestellten Masterbatch sondern erst nach Zugabe bei der Herstellung der Fasern erfolgen kann.

Geeignete Trägermaterialien sind Polymere oder Copolymere auf Basis von Ethylen, Propylen und höheren α -Olefinen oder halogenierten ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Vorzugsweise werden als Trägermaterialien Polymere oder Copolymere auf Basis von ethylenisch ungesättigten fluorierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere Copolymere auf Basis von Tetrafluorethylen, Ethylen und gegebenenfalls mindestens einem weiteren damit copolymerisierbarem α -Olefin eingesetzt, sofern sie einen Schmelzpunkt aufweisen, der eine Erweichung oder Verflüssigung der Copolymere in der verwendeten Herstellungsanlage für die Polyesterfasern zuläßt. Besonders bevorzugt sind fluorierte Copolymere, die vorzugsweise einen Kristallitschmelzpunkt im Bereich von 160°C bis 270°C aufweisen. Beispiele für geeignete Tetrafluorethylen-Copolymere sind in der DE-OS 41 31 756 ausführlich beschrieben.

Eine weitere bevorzugte fluorierte Kohlenwasserstoffverbindung, die als Träger eingesetzt werden kann, ist fluoriertes Polyvinyliden (PVDF), welches unter dem Handelsnamen [®]Kynar von der Fa. Elf Atochem angeboten wird.

Ganz besonders bevorzugt wird als Trägermaterial im Masterbatch ein Polytetrafluorethylen-Copolymer (Handelsname [®]HOSTAFILON ET 6060 der Fa. Hoechst AG) eingesetzt.

5 Polymere und Copolymere auf Basis von Tetrafluorethylen zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus, beispielsweise durch gute UV-Durchlässigkeit und somit gute UV-Beständigkeit, durch gute Wetterbeständigkeit, gute dielektrische Eigenschaften und durch hohe Chemikalienresistenz, insbesondere durch gute Hydrolyseresistenz. Die stark hydrophobe Oberfläche von Formteilen aus diesen Polymeren und Copolymeren führt zu einem entsprechend niedrigen Adhäsionsverhalten, das sich beispielsweise in einer ausgeprägten Schmutzabweisung niederschlägt.

10 Als Mittel zum Verschuß der Endgruppen im Polyester sind beispielsweise Mono-, Bis- oder Polycarbodiimide, sowie Glycidylether wie N-Glycidyl-Phthalimid (Handelsbezeichnung [®]DENACOL EX 731 der Fa. Nagase) geeignet. Die Endgruppenverschußmittel können vorzugsweise auch in Mischungen eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem zunächst Mono- und/oder Biscarbodiimide direkt, also ohne ein Masterbatch zugesetzt werden und zusätzlich Polycarbodiimide als Masterbatch zugeführt werden.

15 Zur Erzeugung von Hochleistungsfasern ist es erforderlich, Polyester einzusetzen, die ein hohes mittleres Molekulargewicht aufweisen, entsprechend einer Intrinsic-Viskosität (Grenzviskosität) von mindestens 0,64 [dl/g]. Die Messungen erfolgten in Dichloressigsäure bei 25°C.

Weiterhin ist es vorteilhaft, Polyester als Spinnmaterial einzusetzen, die bereits aufgrund ihrer Herstellung nur eine geringe Menge von Carboxylendgruppen aufweisen. Dies kann beispielsweise durch Einsatz des sogenannten Feststoffkondensationsverfahrens erfolgen. Es wurde gefunden, daß einzusetzende Polyester weniger als 20, vorzugsweise sogar weniger als 10 mVal Carboxylendgruppen pro kg aufweisen sollten. In diesen Werten ist bereits der Zuwachs durch das Aufschmelzen, vorzugsweise im Extruder, mit berücksichtigt worden.

20 Im Prinzip sind für den Einsatz gemäß der vorliegenden Erfindung alle fadenbildenden Polyester geeignet, d.h. aliphatisch/aromatische Polyester wie z.B. Polyethylenterephthalate oder Polybutylenterephthalate, aber auch vollständig aromatische und beispielsweise halogenierte Polyester sind in gleicher Weise einsetzbar. Bausteine von fadenbildenden Polyestern sind vorzugsweise Diole und Dicarbonsäuren, bzw. entsprechend aufgebaute Oxycarbonsäuren.

Der bevorzugte Säurebestandteil der erfindungsgemäß eingesetzten Polyester ist die Terephthalsäure. Geeignet sind natürlich auch andere vorzugsweise para- oder trans-ständige aromatische Verbindungen, wie z.B. 2,6-Naphthalindicarbonsäure aber auch p-Hydroxybenzoesäure.

30 Typische geeignete zweiwertige Alkohole sind beispielsweise Ethylenglykol, Propandiol, 1,4-Butandiol aber auch Hydrochinon. Bevorzugte aliphatische Diole haben zwei bis vier C-Atome. Besonders bevorzugt ist Ethylenglykol. Längerkettige Diole können aber in Anteilen bis zu ca. 20 Mol-%, vorzugsweise weniger als 10 Mol-% zur Modifizierung der Eigenschaften eingesetzt werden.

Für besondere technische Aufgaben haben sich jedoch besonders hochmolekulare Polymerisate aus reinem Polyethylenterephthalat und deren Copolymerisate mit geringen Zusätzen an Comonomeren bewährt, sofern die Temperaturbelastung den Eigenschaften von Polyethylenterephthalat überhaupt gerecht wird. Andernfalls ist auf geeignete bekannte vollaromatische Polyester auszuweichen.

40 Besonders bevorzugt sind demzufolge erfindungsgemäße Polyesterfasern und -filamente, die überwiegend oder vollständig aus Polyethylenterephthalat bestehen und insbesondere solche, die ein Molekulargewicht entsprechend einer Intrinsic-Viskosität (Grenzviskosität) von mindestens 0,64, vorzugsweise mindestens 0,70 [dl/g] aufweisen. Die Intrinsic-Viskositäten werden in Dichloressigsäure bei 25°C bestimmt.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt der Verschuß der Carboxylendgruppen dadurch, daß die Carboxylendgruppen überwiegend mit Mono- und/oder Biscarbodiimiden umgesetzt werden und die Fasern und Filamente nur sehr geringe oder keine Mengen an diesen Carbodiimiden in freier Form enthalten. Dabei enthalten die Polyesterfasern und -filamente vorzugsweise noch 0,05 Gew.-% wenigstens eines Polycarbodiimids, wobei dieses Polycarbodiimid in freier Form oder mit wenigstens noch einigen reaktionsfähigen Carbodiimidgruppen vorliegen sollte. Vorzugsweise sollten weniger als 3 mVal/kg Carboxylendgruppen in den Fasern oder Filamenten enthalten sein. Besonders bevorzugt sind Fasern und Filamente, bei denen die Zahl der Carboxylendgruppen auf weniger als 2, insbesondere sogar weniger als 1,5 mVal/kg Polyester reduziert wurde. Der Gehalt an freien Mono- und/oder Bis-Carbodiimiden in der Faser oder im Filament sollte vorzugsweise kleiner als 500 ppm, insbesondere kleiner 200 ppm (Gewicht) Polyester sein. Um die Belastung der Umwelt besonders gering zu halten, ist vorzugsweise ein Gehalt dieser Endgruppenverschußmittel von weniger als 50, insbesondere weniger als 20, ganz besonders bevorzugt sogar weniger als 10 ppm (Gewicht) Polyester günstig.

55 In dieser bevorzugten Ausführungsform ist dafür zu sorgen, daß in den Fasern und Filamenten noch Polycarbodiimide oder deren Reaktionsprodukte mit noch reaktionsfähigen Gruppen enthalten sind. Bevorzugt sind Konzentrationen von 0,02 bis 2, insbesondere von 0,1 bis 0,6 Gew.-% Polycarbodiimid in den Polyesterfasern und -filamenten. Ganz besonders bevorzugt ist ein Polycarbodiimid-Gehalt von 0,3 bis 0,5 Gew.-%. Die Gewichtsprozentangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht. Das Molekulargewicht geeigneter Carbodiimide liegt zwischen 2000 und 15000, vorzugsweise zwischen 5000 und etwa 10000. Diese Polycarbodiimide übernehmen in der bevorzugten Ausführungsform vor

allen eine Depotfunktion.

Unter der stöchiometrischen Menge an zugesetzten Endgruppenverschlußmitteln ist die Menge in Milliäquivalenten pro Gewichtseinheit des Polyesters zu verstehen, die mit den endständigen Endgruppen des Polyesters reagieren kann und soll. Bei der Berechnung der stöchiometrisch benötigten Menge ist zu berücksichtigen, daß üblicherweise bei einer thermischen Belastung, wie sie beispielsweise das Aufschmelzen des Polyesters darstellt, zusätzliche Endgruppen entstehen.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Monocarbodiimiden, welche vorzugsweise als solche, also nicht als Masterbatch, zugegeben werden. Diese Verbindungen zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit dem Polyester aus. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden diese teilweise oder vollständig durch entsprechende Mengen an Biscarbodiimiden ersetzt, um die bei diesen Verbindungen schon bemerkbare geringere Flüchtigkeit auszunutzen. In diesem Fall ist jedoch dafür Sorge zu tragen, daß die Kontaktzeit ausreichend lang gewählt wird, um auch bei Einsatz von Biscarbodiimiden beim Mischen und Einschmelzen im Schmelzextruder eine ausreichende Reaktion sicherzustellen.

Polyester und viele übliche Endgruppenverschlußmittel, wie etwa Carbodiimide sind bei hohen Temperaturen nicht beliebig lange zu lagern. Bereits weiter oben wurde darauf hingewiesen, daß beim Aufschmelzen von Polyestern zusätzliche Carboxylendgruppen entstehen. Auch viele der eingesetzten Endgruppenverschlußmittel können sich bei den hohen Temperaturen der Polyesterschmelzen zersetzen. Es ist daher wünschenswert, die Kontakt- bzw. Reaktionszeit der Endgruppenverschlußmittel mit den geschmolzenen Polyestern möglichst zu begrenzen. Bei Einsatz von Schmelzextrudern ist es möglich, diese Verweilzeit im geschmolzenen Zustand auf weniger als 5 Minuten, vorzugsweise weniger als 3 Minuten herabzusetzen. Eine Begrenzung der Aufschmelzzeit im Extruder ist nur dadurch gegeben, daß für eine einwandfreie Reaktion zwischen Endgruppenverschlußmittel und Carboxylendgruppen oder auch Hydroxylendgruppen eine ausreichende Durchmischung der Reaktanten erfolgen muß. Dies kann durch entsprechende Ausgestaltung der Extruder oder beispielsweise durch Einsatz von statischen Mischern erfolgen.

Die in den Polyestern nach der Polykondensation noch verbliebenen Endgruppen, vorzugsweise Carboxylendgruppen, sind gemäß der bevorzugten Ausführungsform überwiegend Carboxylendgruppen und sollen durch Reaktion vorzugsweise mit einem Mono- bzw. Biscarbodiimid verschlossen werden. Vorzugsweise wird ein geringerer Anteil der Carboxylendgruppen unter diesen Bedingungen auch mit Carbodiimidgruppen des zusätzlich als Masterbatch zugeführten Polycarbodiimids reagieren.

In diesem Fall enthalten die Polyesterfasern und Filamente daher anstelle der Carboxylendgruppen im wesentlichen deren Reaktionsprodukte mit den eingesetzten Carbodiimiden. Mono- bzw. Bis-Carbodiimide, die nur, wenn überhaupt, in sehr geringem Maße in freier Form in den Fasern und Filamenten vorkommen sollten, sind die bekannten, Aryl-, Alkyl- und Cycloalkyl-Carbodiimide. Bei den Diarylcarbodiimiden, die bevorzugt eingesetzt werden, können die Arylkerne unsubstituiert sein. Vorzugsweise werden jedoch in 2- oder 2,6-Stellung substituierte und damit sterisch gehinderte aromatische Carbodiimide eingesetzt. Bereits in der DE-AS 1 494 009 wird eine Vielzahl von Monocarbodiimiden mit sterischer Behinderung der Carbodiimidgruppe aufgezählt. Besonders geeignet sind beispielsweise von den Monocarbodiimiden das N,N'-(Di-o-tolyl)-carbodiimid und das N,N'-(2,6,2',6'-Tetraisopropyl)-diphenyl-carbodiimid. Biscarbodiimide, die gemäß der Erfindung geeignet sind, werden beispielsweise in der DE-OS 20 20 330 beschrieben.

Als Polycarbodiimide sind Verbindungen geeignet, bei denen die Carbodiimideinheiten über ein- oder zweifach substituierte Arylkerne miteinander verbunden sind, wobei als Arylkerne Phenylen, Naphthylen, Diphenylen und der vom Diphenylmethan abgeleitete zweiwertige Reste in Betracht kommen und die Substituenten nach Art und Substitutionsort den Substituenten der im Arylkern substituierten Mono-Diarylcarbodiimiden entsprechen.

Das mit dem Masterbatch in konzentrierter Form zugeführte Endgruppenverschlußmittel ist vorzugsweise ein Polycarbodiimid mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 bis 15000, insbesondere jedoch von 5000 bis 10000. Diese Polycarbodiimide reagieren mit deutlich geringerer Geschwindigkeit mit den Carboxylendgruppen und liegen daher entweder gebunden oder in freier Form vor. Wenn es zu einer solchen Reaktion kommt, wird vorzugsweise zunächst nur eine Gruppe des Carbodiimids reagieren. Die weiteren im polymeren Carbodiimid vorhandenen Gruppen führen jedoch zu der gewünschten Depotwirkung und sind die Ursache für die wesentlich verbesserte Stabilität der erhaltenen Fasern und Filamente. Für diese gewünschte thermische und insbesondere hydrolytische Beständigkeit der geformten Polyester Massen ist es daher besonders bevorzugt, daß die in ihnen vorhandenen polymeren Carbodiimide noch nicht vollständig umgesetzt wurden, sondern noch freie Carbodiimidgruppen zum Abfangen weiterer Carboxylendgruppen aufweisen.

Ein besonders bevorzugtes Polycarbodiimid ist das handelsübliche aromatische Polycarbodiimid, das in o-Stellung zu den Carbodiimidgruppen, d.h. in 2,6- oder 2,4,6-Stellung am Benzolkern mit Isopropylgruppen substituiert ist. Ein derartiges Polycarbodiimid führt die Fa. Rhein-Chemie, Rheinhausen unter der Handelsbezeichnung [®]Stabaxol P100. Dieses Polycarbodiimid wird allerdings nur als Masterbatch mit einem polymeren nicht inerten Träger, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat angeboten.

Die erzeugten erfindungsgemäßen Polyesterfasern und -filamente können übliche Zusätze wie z.B. Titandioxyd als Mattierungsmittel bzw. Zusätze beispielsweise für Verbesserung der Anfärbarkeit oder zur Verminderung von elektrostatischen Aufladungen enthalten. In gleicher Weise sind natürlich auch Zusätze oder Comonomere geeignet, die die

Brennbarkeit der erzeugten Fasern und Filamente in bekannter Weise herabsetzen können.

Es können auch z.B. Buntpigmente, Ruß oder lösliche Farbstoffe in der Polyesterschmelze eingearbeitet werden oder bereits enthalten sein. Durch Zumischen anderer Polymere, wie z.B. Polyolefinen, Polyestern oder Polyamiden ist es möglich, gegebenenfalls gewünschte textil-technische Effekte zu erzielen. Auch der Zusatz an sich bekannter vernetzend wirkender Substanzen und ähnlicher Zusätze kann für ausgewählte Anwendungsgebiete Vorteile bringen.

Wie bereits oben ausgeführt ist zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyesterfasern und -filamente ein Vermischen und Aufschmelzen erforderlich. Vorzugsweise kann dieses Aufschmelzen im Schmelzextruder direkt vor dem eigentlichen Spinnvorgang erfolgen. Der Zusatz der Endgruppenverschlußmittel erfolgt entweder über die vorherige Herstellung von Stammansätzen, sogenannten Masterbatches oder zumindest teilweise direkt durch Beimischung in flüssiger oder fester Form. Mit Masterbatches als Konzentraten kann das zu behandelnde Polyester material direkt vor dem Extruder oder, bei Verwendung beispielsweise eines Doppelschneckenextruders, auch im Extruder mit dem Endgruppenverschlußmittel vermischt werden.

Wird gemäß der bevorzugten Ausführungsform mit vorstabilisiertem Polyester gearbeitet, wird zunächst ein geeignetes Endgruppenverschlußmittel, vorzugsweise ein Mono- und/oder Biscarbodiimid, ohne Masterbatch insbesondere in flüssiger Form, zum Polyester zugesetzt. Dabei richtet sich die Menge des Zusatzes üblicherweise nach dem Endgruppengehalt des Ausgangspolyesters, vorzugsweise nach dem Carboxylendgruppengehalt, unter Berücksichtigung der voraussichtlich bei dem Aufschmelzvorgang noch entstehenden zusätzlichen Endgruppen des Polyesters. Um eine möglichst geringe Belastung der Umwelt und des Bedienungspersonals zu erreichen, ist es auch möglich, vorzugsweise mit unterstöchiometrischen Mengen an Mono- bzw. Biscarbodiimiden zu arbeiten. Insbesondere sollte die Menge an zugesetzten Mono- bzw. Biscarbodiimiden weniger als 90 % der stöchiometrisch errechneten Menge, besonders bevorzugt 50 bis 85 % der dem Carboxylendgruppengehalt entsprechenden stöchiometrischen Menge des Mono- bzw. Biscarbodiimids zugesetzt werden. Hierbei ist darauf zu achten, daß nicht Verluste durch ein vorzeitiges Verdampfen der eingesetzten Mono- bzw. Biscarbodiimide auftreten.

Gemäß der Erfindung wird mindestens ein Endgruppenverschlußmittel als Konzentrat in Form von Stammansätzen (Masterbatch) aus einem Trägermaterial und einem höheren Prozentsatz, z.B. 15 %, an Polycarbodiimid zugegeben. Diese als Masterbatch zugesetzten Endgruppenverschlußmittel sind vorzugsweise Polycarbodiimide.

In den hergestellten Fasern und Filamenten liegen dann die Endgruppenverschlußmittel noch unreaktiert oder als Reaktionsprodukt mit den reaktionsfähigen Gruppen vor. Bevorzugt sind Konzentrationen von 0,02 bis 2, insbesondere von 0,1 bis 0,6 Gew.-% Endgruppenverschlußmittel in den Polyesterfasern und -filamenten. Ganz besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 0,3 bis 0,5 Gew.-%.

Aufgrund von Nebenreaktionen, die bei der thermischen Belastung durch den gemeinsamen Schmelzvorgang des Polyesters und des eingesetzten Endgruppenverschlußmittels auftreten, sollte die Verweilzeit der Endgruppenverschlußmittel in der Schmelze vorzugsweise weniger als 5 min, insbesondere weniger als 3 min betragen.

Die Bestimmung der Hydrolyseresistenz erfolgt analog der in der EP-A-0 486 916 beschriebenen Methode über die Festigkeitsabnahme des Filaments nach einer Behandlung in einer das Filament schädigenden Umgebung. Das zu prüfende Monofilament wird 80 Stunden einer Atmosphäre aus Dampf mit einer Temperatur von 135°C ausgesetzt. Anschließend wird das Monofil getrocknet und die Reißfestigkeit nach üblichen Methoden bestimmt. Der Vergleich der Reißfestigkeit mit dem unbehandelten Monofil ist ein Maß für die Hydrolysebeständigkeit. Die prozentuale Restreißfestigkeit der erfindungsgemäßen Fasern liegt vorzugsweise oberhalb 50%, insbesondere oberhalb 75%. Besonders bevorzugt ist eine Restreißfestigkeit von mehr als 80%. Ganz besonders bevorzugt sind Werte oberhalb 90%.

Der Nachweis der inhomogenen Verteilung des eingebrachten Verschlußmittels über den Querschnitt des Monofilaments kann beispielsweise durch Abtrennen der äußeren Schicht des Monofilaments und Bestimmung des Anteils an Verschlußmittel im verbleibenden Kern und durch nachfolgenden Vergleich dieses Werts mit dem Anteil an Verschlußmittel in der ursprünglichen Faser erfolgen.

Es zeigt sich, daß besonders im Falle des Einsatzes von Trägern, die zum sich bekannten Migrationseffekt in der Faser führen, die Träger in den erfindungsgemäß hergestellten Fasern eine Art Kern-Mantel Struktur über den Querschnitt der Faser in Bezug auf das Endgruppenverschlußmittel hervorrufen. Hierbei reichert sich das Mittel zum Endgruppenverschluß im Bereich des Mantels der Faser an, so daß der Anteil an dem als Masterbatch zugesetzten Endgruppenverschlußmittel zum Mantel der Faser hin kontinuierlich zunimmt.

Es lassen sich demnach mit den erfindungsgemäßen Masterbatches Polyesterfasern, vorzugsweise Monofilamente herstellen, die im Vergleich zu herkömmlichen homogenen Fasern bei gleicher Konzentration des Endgruppenverschlußmittels an der Oberfläche aufgrund der inhomogenen Verteilung eine geringere Gesamtmenge an Verschlußmittel innerhalb des Monofilaments aufweisen.

Die so hergestellten Fasern, bei denen das Endgruppenverschlußmittel mit einem Träger mit hydrophoben Eigenschaften zugeführt wurde, zeichnen sich durch eine besonders gute schmutzabweisende Wirkung aus.

Als Stabilitätstest wurde die feinheitsbezogene Höchstzugkraft (= Reißfestigkeit) an den erhaltenen Monofilamenten einmal direkt nach der Erzeugung und ein zweites Mal nach Lagerung der Monofile bei 135°C in einer Wasserdampf-atmosphäre nach 80 Stunden geprüft und der Quotient aus Restreißfestigkeit und ursprünglicher Reißfestigkeit errechnet. Er ist ein Maß für die erreichte Stabilisierungswirkung der Zusätze und wird in %, bezogen auf den Wert vor

der Lagerung, angegeben.

Vorzugsweise werden durch die Erfindung Fasern bereitgestellt, die nach der Behandlung im Dampf eine Restreif-
festigkeit von mehr als 50 % insbesondere mehr als 70 % aufweisen. Besonders bevorzugt sind Monofilamente mit
Restreiffestigkeiten größer 80 %, insbesondere größer 90%.

5 Der Stickstoffgehalt der erfindungsgemäßen Fasern ist selbstverständlich abhängig von der Menge des zugesetz-
ten Endgruppenverschlußmittels, sofern das Endgruppenverschlußmittel Stickstoff enthält. Bei ausschließlicher Ver-
wendung stickstoffenthaltender Endgruppenverschlußmittel, wie beispielsweise Carbodiimiden kann der
Stickstoffgehalt als Maß für den Gehalt an Endgruppenverschlußmitteln herangezogen werden. Solche erfindungsge-
mäßigen Fasern enthalten vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% Stickstoff, insbesondere weniger als 0,2 Gew.-%,
10 besonders bevorzugt weniger als 0,12 Gew.-% Stickstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht.

Die erfindungsgemäßen Polyesterfasern, vorzugsweise Polyesterfilamente sind besonders zum Einsatz unter
aggressiven Bedingungen, wie sie in einer Papiermaschine vorherrschen, geeignet. Dabei ist die Belastung der Umwelt
und insbesondere die Belastung des Bedienpersonals aufgrund des verringerten Gehalts an Endgruppenverschlußmit-
teln geringer als bei bekannten Polyesterfasern oder -filamenten vergleichbarer Struktur.

15 Bevorzugt werden Polyesterfilamente mit rundem oder profiliertem Querschnitt, die einen - gegebenenfalls äquiva-
lenten - Durchmesser von vorzugsweise 0,1 bis 2,0 mm aufweisen.

Vorzugsweise werden diese Filamente zur Herstellung von Papiermaschinensieben eingesetzt.

Beispiele

20 Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung ohne diese zu begrenzen. Bei allen Beispielen
wurde ein getrocknetes, feststoffkondensiertes Polyestergranulat mit einem mittleren Carboxylendgruppengehalt von 5
mVal/kg Polymerisat eingesetzt. Als niedermolekulares Endgruppenverschlußmittel diente ein monomeres Carbodi-
imid, mit der Bezeichnung N,N'-2,2',6,6'-Tetraisopropyldiphenyl-carbodiimid. Das in den nachfolgend beschriebenen
25 Versuchen eingesetzte hochmolekulare Endgruppenverschlußmittel war ein aromatisches Polycarbodiimid, das jeweils
in o-Stellung, d.h. in 2,6- oder 2,4,6-Stellung, mit Isopropylgruppen substituierte Benzolkerne aufwies. Es wurde nicht
im reinen Zustand, sondern als Masterbatch eingesetzt.

In den Beispielen 1 - 8 handelte es sich bei dem Masterbatch um eine Mischung aus 15 Gew.-% Polycarbodiimid
(Handelsprodukt [®]Stabaxol P100 der Rhein-Chemie, Rheinhausen, Deutschland) und 85 Gew.-% eines PTFE-Copo-
30 lymeren mit Ethylen als Comonomer (Handelsprodukt [®]HOSTAFILON ET 6060 der Hoechst AG, Frankfurt).

Das Vermischen des niedermolekularen Carbodiimides in flüssiger Form mit dem Masterbatch und dem Polymer-
material erfolgte in Behältern durch mechanisches Schütteln und Rühren. Anschließend wurde diese Mischung einem
Einschneckenextruder der Fa. Reifenhäuser, Deutschland, Typ S 45 A vorgelegt. Die einzelnen Extruderzonen wiesen
Temperaturen von 282 bis 293°C auf, der Extruder wurde mit einem Austrag von 580 g Schmelze/min gefahren unter
35 Verwendung von üblichen Spinddüsen für Monofilamente. Die Verweilzeit der Mischungen im geschmolzenen Zustand
betrug 2,5 min. Die frisch ausgesponnenen Monofilamente wurden nach einer kurzen Luftstrecke in einem Wasserbad
abgeschreckt und anschließend kontinuierlich zweistufig verstreckt. Das Verstreckungsverhältnis lag bei allen Versu-
chen bei 1:4,3.

Die Temperatur bei der Verstreckung in der ersten Stufe betrug 80°C und in der zweiten Stufe 90°C, die Laufge-
40 schwindigkeit der Spinnfäden nach Verlassen des Abschreckbades betrug 32 m/min. Im Anschluß wurde eine Thermo-
fixierung in einem Fixierkanal bei einer Temperatur von 275°C durchgeführt. Sämtliche ausgesponnene Monofilamente
wiesen einen Enddurchmesser von 0,5 mm auf.

Beispiel 1

45 In diesem Beispiel wurden Monofile ohne jeglichen Zusatz ausgesponnen. Die erhaltenen Proben enthielten kei-
nen Stickstoff, da keine Carbodiimide vorhanden waren. Der Carboxylendgruppengehalt betrug 6,4 mVal/kg Polymer.
In der nachfolgenden Tabelle sind die Versuchsbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt worden.

50 Beispiele 2, 4 und 5

Unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurde wiederum ein Monofil hergestellt, wobei 0,25 oder 0,45
Gew.-% des N,N'-(2,6,2',6'-Tetraisopropyldiphenyl)-carbodiimid als Verschlußmittel für die Carboxylgruppen eingesetzt
wurde. Die Menge von 0,45 Gew.-% in Beispiel 2 entsprach einem Wert von 0,029 Gew.-% Stickstoff bezogen auf das
55 Gesamtgewicht.

Zusätzlich wurde noch das PTFE-Copolymer [®]HOSTAFILON ET, also ohne Polycarbodiimid, in unterschiedlichen
Mengen zugesetzt.

Beispiele 3, 6 und 7

Bei diesen Beispielen wurde ein Monofil hergestellt, worin erfindungsgemäß neben Monocarbodiimid auch ein Polycarbodiimid eingesetzt, welches als Masterbatch mit [®]HOSTAFロン ET als Träger zugeführt wurde.

Beispiel 8

Ebenfalls erfindungsgemäß wurde in diesem Beispiel gearbeitet. Bei der Herstellung dieses Monofils wurde ausschließlich Polycarbodiimid als Masterbatch zugesetzt. Der polymere Träger bestand abermals aus [®]HOSTAFロン ET.

Beispiele 9a und 9b

Zum Vergleich wurde ein Masterbatch auf Basis von 85 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 15 Gew.-% Polycarbodiimid (Handelsprodukt [®]Stabaxol KE 7646 der Rhein-Chemie, Rheinhausen, Deutschland) verwendet.

Die Monofile in den Beispielen 9a und 9b wurden mit einem höheren Gehalt an Masterbatch hergestellt. Beispiel 9a zeigt, daß eine Beispiel 7a entsprechende Restreißfestigkeit nach der Hydrolyse von etwa 83 % nur erreicht werden kann, wenn eine wesentliche größere Menge Polycarbodiimide als in Beispiel 7a zugesetzt wird.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse und Reaktionsbedingungen zusammengestellt. Aufgeführt werden der Monocarbodiimidzusatz ausgedrückt als Gewichtsprozent-Zusatz, dann, in einer zweiten Spalte der Zusatz des PTFE-Copolymers ohne Polycarbodiimid in Gew.-% und in einer dritten Spalte der Zusatz des Masterbatches in Gew.-%. Die Gewichtsprozentangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht. In einer vierten Spalte ist der Stickstoffgehalt der Proben nach der Herstellung angegeben, als Maß für den Carbodiimid-Gehalt. In den letzten 4 Spalten sind die Festigkeitswerte der Fasern vor und nach einer Lagerung im heißen Dampf angegeben, wobei die Festigkeit des unbehandelten Filaments in Newton [N] angegeben wurde und die Festigkeit des behandelten Filaments über die Restreißfestigkeit in %.

Die letztem beiden Spalten zeigen die Reißfestigkeitswerte und die Restreißfestigkeiten von Monofilen, die zuvor 10 Minuten bei 200°C fixiert wurden (bei den mit Dampf behandelten Fasern erfolgte die Fixierung vor der Behandlung mit Dampf).

Beispiel	Mono-/Bis- Carbodiimid [Gew.-%]	PTFE-Copol. [Gew.-%]	Masterbatch aus PTFE-Copol. und Polycarbodiimid [Gew.-%]	Stickstoffgehalt vor Hydrolyse [Gew.-%]	Reißfestigkeit [N]	Restreiß- festigkeit nach Hydrol. [%]	Reißfestigkeit nach Fixierung [N]	Restreißfestig- keit nach Hydrol. und nach Fixier. [%]
1	0	0	0	0	110	31		
2	0,45	0,75	0	0,029	109	65	55	51
3	0,45	0	0,75	0,043	111	75	72	65
4	0,25	2,5	0	0,015	108	52	42	39
5	0,45	2,5	0	0,029	107	64	63	59
6	0,25	0	2,5	0,053	107	72	70	65
7a	0,45	0	2,5	0,068	107	83	84	79
7b	0,45	0	4,8	0,107	101	89	101	83
8	0	0	2,5	0,037	109	48	43	40
9a	0,45	0	6 (Träger: PET)	0,118	109	83	82	80
9b	0,45	0	11 (Träger:PET)	0,217	109	85	85	81

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hydrolysebeständigen Polyesterfasern und -filamenten umfassend die Zuführung

eines Masterbatches enthaltend einen polymeren Träger und ein Endgruppenverschlußmittel zusammen mit dem fadenbildenden Polyester material zu einer Spinn düse, wobei der polymere Träger praktisch keine Endgruppen aufweist, die mit den Endgruppenverschlußmitteln reagieren.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Träger von halogenierten ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen abgeleitete Polymere, vorzugsweise fluorhaltige Copolymere auf Basis von Tetrafluorethylen, Ethylen und gegebenenfalls einem weiteren damit copolymerisierbaren α -Olefin verwendet werden.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polymere Träger Polymere oder Copolymere auf Basis von Ethylen, Propylen und höheren α -Olefinen verwendet werden.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Endgruppenverschlußmittel Carbodiimide, vorzugsweise Polycarbodiimide sind.
- 20 5. Masterbatch zur Herstellung von Polyesterfasern und -filamenten mit erhöhter Hydrolysebeständigkeit enthaltend einen polymeren Träger und ein Mittel zum Endgruppenverschluß, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Träger praktisch keine Endgruppen aufweist, die mit dem Endgruppenverschlußmittel unter den Herstellungsbedingungen der Polyesterfasern und -filamente reagieren können.
- 25 6. Masterbatch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zum Endgruppenverschluß Carbodiimide, vorzugsweise Polycarbodimide sind.
- 30 7. Masterbatch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der polymere Träger von halogenierten ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen abgeleitete Polymere enthält, vorzugsweise fluorhaltige Copolymere auf Basis von Tetrafluorethylen, Ethylen und gegebenenfalls einem weiteren damit verbundenen copolymerisierbaren α -Olefin.
- 35 8. Masterbatch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial des Masterbatches ein Polymeres oder Copolymeres auf Basis von Ethylen, Propylen und höheren α -Olefinen ist.
- 40 9. Masterbatch nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Endgruppenverschlußmittels im Masterbatch 5-30 Gew.-% beträgt.
- 45 10. Polyesterfasern oder -filamente mit erhöhter Hydrolysebeständigkeit enthaltend Mittel zum Endgruppenverschluß, dadurch gekennzeichnet, daß von halogenierten ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen abgeleitete Polymere, vorzugsweise fluorhaltige Copolymere auf Basis von Tetrafluorethylen, Ethylen und gegebenenfalls einem weiteren damit verbundenen copolymerisierbaren α -Olefin, enthalten sind und daß die Mittel zum Endgruppenverschluß über den Querschnitt des Monofilaments inhomogen verteilt sind, vorzugsweise die Inhomogenität darin besteht, daß vom Kern zum Mantel der Faser hin der Anteil an Endgruppenverschlußmittel kontinuierlich anwächst.
- 50 11. Polyesterfasern oder -filamente nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester ein mittleres Molekulargewicht entsprechend einer Intrinsic-Viskosität von mindestens 0,64 (dl/g), gemessen in Dichloressigsäure bei 25°C, besitzt.
- 55 12. Polyesterfasern oder -filamente nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der überwiegende Teil der Endgruppen durch Mono- oder Bis-carbodiimid verschlossen ist und zusätzlich noch Polycarbodiimid vorliegt.
13. Polyesterfasern oder -filamente mit erhöhter Hydrolysebeständigkeit mit darin enthaltenen Mitteln zum Endgruppenverschluß die Stickstoff enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß von halogenierten ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen abgeleitete Polymere, vorzugsweise fluorhaltige Copolymere auf Basis von Tetrafluorethylen, Ethylen und gegebenenfalls einem weiteren damit verbundenen copolymerisierbaren α -Olefin, enthalten sind und daß die Hydrolysebeständigkeit ausgedrückt durch die prozentuale Restreißfestigkeit größer ist als 50%, vorzugsweise 70% und der Gehalt an stickstoffenthaltenden Endgruppenverschlußmitteln geringer ist als 0,5 Gew.-%.
14. Polyesterfasern oder -filamente nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolysebeständigkeit ausgedrückt durch die prozentuale Restreißfestigkeit größer ist als 80%.
15. Polyesterfasern oder -filamente nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an stickstoffenthalt-

tenden Endgruppenverschlußmitteln geringer ist als 0,2 Gew.-%.

5 **16.** Polyesterfasern oder -filamente nach wenigstens einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es Monofile mit rundem oder profiliertem Querschnitt sind, die einen - gegebenenfalls äquivalenten - Durchmesser von 0,1 bis 2,0 mm aufweisen.

17. Verwendung eines Masterbatch nach Anspruch 5 zur Herstellung von Fasern oder Filamenten aus Polyester.

10 **18.** Verwendung des Filaments nach Anspruch 16 zur Herstellung von Papiermaschinensieben.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 9409

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 107 (C-1169), 22.Februar 1994 & JP 05 302212 A (TORAY IND INC), 16.November 1993, * Zusammenfassung *	1,2,4-7, 9-11, 13-18	D01F6/62 D01F1/10 D01F6/92
Y	---	12	
P,X	GB 2 292 385 A (TORAY INDUSTRIES ;TORAY MONOFILAMENT CO (JP)) * das ganze Dokument *	1,3-6,8, 9,17,18	
X	& WO 95 21218 A ---	1,3-6,8, 9,17,18	
X	EP 0 072 917 A (BASF AG) * das ganze Dokument *	1,3-6,8, 9,17,18	
Y	---	12	
Y	EP 0 503 421 A (HOECHST AG) * das ganze Dokument *		
A	---	1-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	CH 645 658 A (INVENTA AG) * das ganze Dokument *		D01F
A	---	1-18	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9531 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 95-237442 XP002027945 & JP 07 145 511 A (NIPPON ESTER CO LTD) , 6.Juni 1995 * Zusammenfassung *		
D,A	---	1-18	
D,A	EP 0 506 983 A (TORAY INDUSTRIES) * das ganze Dokument *		
D,A	---	1-18	
D,A	DE 43 07 392 C (BLOCH KLAUS ;MONOFIL TECHNIK GES FUER SYNTH (DE)) * das ganze Dokument *		

	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21.März 1997	Prüfer Tarrida Torrell, J
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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 (P4C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 9409

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	EP 0 417 717 A (HOECHST AG) * das ganze Dokument *	1-18	
A	WO 83 01253 A (BHATT GIRISH M) * das ganze Dokument *	1-18	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21.März 1997	Prüfer Tarrida Torrell, J
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 Patendokument, 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)