

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 046 737 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.10.2000 Patentblatt 2000/43

(51) Int. Cl.⁷: **D04H 1/60**

(21) Anmeldenummer: **00107105.9**

(22) Anmeldetag: **06.04.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **22.04.1999 DE 19918343**

(71) Anmelder: **Wacker-Chemie GmbH
81737 München (DE)**

(72) Erfinder:

- **Wierer, Korad Alfons, Dr.
84489 Burghausen (DE)**

- **Poths, Holger, Dr.
84489 Burghausen (DE)**
- **Goetze, Richard, Dr.
84489 Burghausen (DE)**

(74) Vertreter:

**Schuderer, Michael, Dr. et al
Wacker-Chemie GmbH
Zentralabteilung Patente
Marken und Lizenzen
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Faservliesen nach dem Airlaidverfahren**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Faservliesen nach dem Airlaidverfahren wobei die Fasern und das pulverförmige Bindemittel in einem Luftstrom abgelegt werden, dadurch gekennzeichnet, daß

in einem ersten Verfahrensschritt ein Faservlies oder Fasern bis zu einem Flächengewicht von 10 bis 50 g/m² ausgelegt werden,

im nächsten Schritt Fasern und ein thermoplastisches Polymerpulver auf der Basis von Polymerisaten von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester und (Meth)-Acrylsäureester getrennt oder als Mischung im Luftstrom in einer Menge von 10 bis 300 g/m² abgelegt werden und dieser Schritt gegebenenfalls so oft wiederholt wird, bis das gewünschte Flächengewicht erhalten wird, und

das Fasermaterial bei Temperaturen von 80°C bis 260°C und gegebenenfalls bei einem Druck von bis zu 100 bar verfestigt wird.

EP 1 046 737 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Faservliesen nach dem Airlaidverfahren, wobei Fasern und pulverförmiges Bindemittel im Luftstrom abgelegt werden, und die damit erhältlichen Vliese sowie deren Verwendung.

[0002] Die WO-A 96/39553 beschreibt den Stand der Technik zur Herstellung von luftgelegten Vliesstoffen nach dem Airlaidverfahren, welche ihre Anwendung beispielsweise in Hygieneprodukten, Haushaltsartikeln oder in Filtermedien finden. Dazu werden natürliche Fasern, beispielsweise Cellulosefasern (Fluffpulp), mit Luft auf ein Drahtband aufgeblasen, die Luft abgezogen und das so erhaltene flächige Fasergebilde mit einem wäßrigen Bindemittel oder thermoplastischen Fasern, unter Einfluß von Wärme, Druck und/oder Wasserstrahlen, verfestigt. Die WO-A 96/39553 selbst betrifft die Herstellung von Nonwovens nach dem Airlaidverfahren, wobei zur Faserbindung eine wäßrige Polymerdispersion eingesetzt wird und die Eindringtiefe des Latexbinders in das ausgelegte Fasergebilde durch den Sprühdruck bzw. das angelegte Vakuum gesteuert wird.

[0003] Nachteilig bei den nur mit wäßrigen Bindemitteln gebundenen Airlaids ist die mangelnde Durchbindung des Vlieses bei hohen Flächengewichten, so daß es zur Delaminierung der Vliesschichten im Innern kommen kann. Der Grund dafür ist, daß bei dicken Vliesen der Polymeranteil der Binderdispersion nicht durchgeht und ins Innere des Fasergebildes nur Wasser eindringt. Schwere Airlaids mit Flächengewichten von $> 60 \text{ g/m}^2$ werden dementsprechend durch einen zusätzlichen kostenaufwendigen Produktionsschritt, beispielsweise mittels Kaschierung mit Schmelzklebern konfektioniert.

[0004] Die Bindung von Airlaids mit thermoplastischen Bindefasern, überwiegend auf Polyolefinbasis, bereitet durch die Staubentwicklung (Linting) bei der Produktion bzw. Konfektionierung Schwierigkeiten, da diese Materialien nur eine ungenügende Staubbinding von sehr kurzen Naturfasern aufweisen. Desgleichen ist die Haftung dieser Bindefasern auf den polaren Fluffpulp-Fasern aufgrund ihres unpolaren Charakters nicht ausreichend, so daß erhöhte Bindemittelmengen nötig sind. Gleichzeitig wird das Aufnahmevermögen von wäßrigen Flüssigkeiten durch den hydrophoben Bindefaseranteil deutlich verringert, was einer Verwendung als Absorptionsmedium in Hygieneartikeln, einem der Hauptanwendungsgebiete für voluminöse Airlaids, entgegensteht.

[0005] Die WO-A 90/11171 beschreibt die Herstellung von Fasergebilden nach dem Airlaidverfahren, wobei Naturfasern, vorzugsweise Holzfasern, mit Binderlatex besprüht und getrocknet werden, so daß diese vollständig mit einer thermoplastischen Binderschicht imprägniert sind. Die Verfestigung des Faserverbundes erfolgt in einem zweiten Schritt durch Wärme und Druck. Nachteilig bei der vollständigen Imprägnierung ist die Veränderung der physikalischen Eigenschaften der vollständig umhüllten Naturfaseroberfläche. Dies kann zum Beispiel das Aufnahmevermögen des Faserverbundes für wäßrige Flüssigkeiten verschlechtern, so daß ein solches Verfahren nicht zur Herstellung von Airlaids mit Absorptionsvermögen geeignet ist. Darüberhinaus wird in dieser Schrift von Verarbeitungsbedingungen abgeraten bei denen die dispergierten Bindemittelteilchen trocknen, da die Ansicht vertreten wird, daß trockene Bindemittel keine oder nur geringe Haftung an der Faser zeigen.

[0006] Die Verwendung von pulverförmigen Bindemitteln wie Phenoplastpulver oder Polypropylenpulver ist bei der Herstellung von Krempelvliesen (Wirrvlieskarden) bekannt. Beispielsweise werden in der WO-A 90/14457 Glasfasern mit einer Krempelvorrichtung zu einem Wirrvlies ausgelegt und mit Pulver bestreut. Das pulverhaltige Vlies wird anschließend so gefaltet, daß mehrere Lagen übereinander liegen und durch Hitze- und Druckeinwirkung verfestigt. Die Kardierung von Fasern wird im Gegensatz zum Airlaidverfahren zur Herstellung von sehr dicken Faserkörpern mit einem Flächengewicht von 2000 bis 4000 g/m^2 eingesetzt, wobei im allgemeinen Fasern mit einer Faserlänge von $> 20 \text{ mm}$ verarbeitet werden. Nachteilig ist die aufwendige Ablagetechnik, welche auch bei geringeren Flächengewichten, wie sie für Airlaidprodukte charakteristisch sind, ein unregelmäßiges Vlies ergibt, dessen Unregelmäßigkeiten sich erst mit zunehmendem Flächengewicht ausgleichen.

[0007] Die Verwendung von vernetzbaren Polymerpulvern in Verfahren, worin das Pulver in vorher ausgelegte, gegebenenfalls vorverfestigte, Fasermaterialien nachträglich eingestreut wird, ist in der EP-B 687317 und der EP-A 894888 beschrieben. Nachteilig ist, daß mittels Auslegen einer Faser/Pulver-Mischung im Airlaidprozeß große Pulververluste auftreten und dickere Airlaids mittels einfachen Auslegens einer Faser/Pulver-Mischung nicht zugänglich sind, sondern die dabei erhältlichen Produkte aufwendig laminiert werden müßten.

[0008] Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Faservliesen nach dem Airlaid-Verfahren zur Verfügung zu stellen mit dem auch dicke und voluminöse Airlaidvliese mit einem Flächengewicht von $> 60 \text{ g/m}^2$ mit optimaler Durchbindung zugänglich werden, ohne die Notwendigkeit aufwendiger Laminierungsschritte und ohne daß die Absorptionsfähigkeit der Faser eingeschränkt wird.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Faservliesen nach dem Airlaidverfahren wobei die Fasern und das pulverförmige Bindemittel in einem Luftstrom abgelegt werden, dadurch gekennzeichnet, daß

a) in einem ersten Verfahrensschritt ein Faservlies oder Fasern bis zu einem Flächengewicht von 10 bis 50 g/m^2

ausgelegt werden,

b) im nächsten Schritt Fasern und ein thermoplastisches Polymerpulver auf der Basis von Polymerisaten von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester und (Meth-)Acrylsäureester getrennt oder als Mischung im Luftstrom in einer Menge von 10 bis 300 g/m² abgelegt werden und dieser Schritt gegebenenfalls so oft wiederholt wird, bis das gewünschte Flächengewicht erhalten wird, und

c) das Fasermaterial bei Temperaturen von 80°C bis 260°C und gegebenenfalls bei einem Druck von bis zu 100 bar verfestigt wird.

[0010] Als Fasermaterialien geeignet sind alle natürlichen und synthetischen Fasermaterialien. Eine Beschränkung bei der Auswahl an Fasermaterialien besteht a priori nicht; es kommen alle Faserrohstoffe in Betracht, die in der Nonwoven-Industrie zum Einsatz kommen, beispielsweise Polyester-, Polyamid-, Polypropylen-, Polyethylen-, Glas-, Keramik-, Viskose-, Carbon-, Cellulose-, Baumwolle-, Wolle- und Holzfasern. Bevorzugt werden Polyester-, Polyamid-, Glas-, Cellulose-, Baumwolle-, Wolle- und Holzfasern. Besonders bevorzugt werden Naturfasern wie Cellulose-, Baumwolle-, Wolle- und Holzfasern, insbesondere Cellulosefasern wie Zellstofffasern.

[0011] Geeignete thermoplastische Polymerpulver sind Polymerisate von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen und der Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen. Bevorzugt sind kurzkettige Vinylester mit 1 bis 4 C-Atomen im Carbonsäurerest wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, 1-Methylvinylacetat. Bevorzugt sind auch kurzkettige Methacrylsäureester oder Acrylsäureester mit 1 bis 4 C-Atomen im Esterrest wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat.

[0012] Gegebenenfalls können auch noch 0.05 bis 10.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, polarer Hilfsmonomere aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid, Methacrylamid; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamidopropansulfonat und N-Vinylpyrrolidon copolymerisiert werden.

[0013] Bevorzugt werden hydrophile Polymerisate, wobei die Hydrophilie der Polymerisate durch Teilverseifung der Vinylester bzw. (Meth)acrylsäureester-Einheiten sowie gegebenenfalls durch einen polaren Hilfsmonomeranteil im Polymerisat erhalten wird. Als hydrophile Polymerisate werden daher solche bezeichnet, welche mindestens 50 Gew.-% der obengenannten kurzkettigen Vinylester- oder (Meth)acrylsäureester-Einheiten enthalten oder mindestens 5 Gew.-% der genannten polaren Hilfsmonomere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere. Bei Kern-Schale-Polymerisaten gelten die genannten Werte in Gew.-% für das Schalenpolymer.

[0014] Insbesondere für Anwendungen im Baubereich können gegebenenfalls hydrophobe Copolymere eingesetzt werden, welche neben den Vinylester- bzw. (Meth)acrylat-Comonomeren noch ein oder mehrere hydrophobe Comonomere enthalten aus der Gruppe umfassend langkettige Vinylester mit 5 bis 11 C-Atomen im Esterrest, beispielsweise Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylaurat, Vinylpivalat und Vinylester von alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Shell); Vinylaromaten, beispielsweise Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol; Vinylhalogenide, beispielsweise Vinylchlorid; Olefine, beispielsweise Ethylen und Propylen; Diene, beispielsweise 1.3-Butadien und Isopren; sowie Diester von Dicarbonsäuren wie Fumarsäure oder Maleinsäure, beispielsweise Dibutylmaleat und Diisopropylfumarat. Im allgemeinen beträgt der Anteil an hydrophoben Comonomeren mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

[0015] Die pulverförmigen Bindemittel sind in einer bevorzugten Ausführungsform wärmehärtbar, das heißt sie vernetzen bei erhöhter Temperatur. Geeignet sind deshalb auch vernetzbare Comonomere, vorzugsweise in Mengen von 0.05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, wie Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid (NMMA), N-Methylolallylcarbamate, Alkylether von N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid wie deren Isobutoxyether oder n-Butoxyether. Weitere Beispiele für vernetzbare Comonomere sind Alkoxysilan-funktionelle Monomere wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, vorzugsweise Vinyltriethoxysilan und gamma-Methacryloxypropyltriethoxysilan. Bevorzugte vernetzbare Comonomere sind N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid (NMMA), N-Methylolallylcarbamate, Alkylether von N-Methylolacrylamid oder N-Methylolmethacrylamid wie deren Isobutoxyether oder n-Butoxyether.

[0016] Die Polymerzusammensetzung wird so gewählt, daß die pulverförmigen Bindemittel wärmeaktivierbar sind, das heißt bei erhöhter Temperatur erweichen. Deshalb wird die Polymerzusammensetzung so gewählt, daß eine Glasübergangstemperatur T_g von -40°C bis +150°C, vorzugsweise von -20°C bis +50°C, resultiert. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polymerisate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch

(Gew%/100) des Monomers n steht, und T_{g_n} die Glasübergangstemperatur in Grad Kelvin des Homopolymers des Monomer n ist. T_g -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 3rd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1989) aufgeführt.

[0017] Als hydrophile Polymerisate werden die nachstehend aufgeführten bevorzugt, wobei sich die Angaben in Gewichtsprozent, gegebenenfalls mit dem Anteil an polaren oder vernetzbaren Hilfsmonomeren, auf 100 Gew.-% aufaddieren:

Vinylacetat-Polymerisate, gegebenenfalls mit einem Gehalt an N-Methylolacrylamid von 0.05 bis 10 Gew.-%;
 Vinylacetat-Ethylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 30 Gew.-%, gegebenenfalls mit einem Gehalt an N-Methylolacrylamid von 0.05 bis 10 Gew.-%;
 Vinylacetat-Ethylen-Vinylchlorid-Copolymere mit einem Ethylengehalt und Vinylchlorid-Gehalt von zusammen 5 bis 30 Gew.-%;
 Vinylacetat-Acrylat-Copolymere mit einem oder mehreren kurzkettigen Acrylsäureestern aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat;
 Acrylsäureester-Polymerisate von einem oder mehreren kurzkettigen Acrylsäureestern aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, gegebenenfalls mit einem Gehalt an N-Methylolacrylamid von 0.05 bis 10 Gew.-%.

[0018] Als hydrophobe Polymerisate werden die nachstehend aufgeführten bevorzugt, wobei sich die Angaben in Gewichtsprozent, gegebenenfalls mit dem Anteil an vernetzbaren Hilfsmonomeren, auf 100 Gew.-% aufaddieren:

Vinylacetat-Copolymerisate, mit 20 bis 50 Gew.-% Diestern von Dicarbonsäuren, insbesondere Dibutylmaleat und/oder Diisopropylfumarat, welche gegebenenfalls noch 1 bis 15 Gew.-% Ethylen enthalten;
 Vinylacetat-Copolymere mit 20 bis 50 Gew.-% von einem oder mehreren copolymerisierbarer Vinylestern wie Vinyl-laurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer α -verzweigten Carbonsäure, insbesondere Versatidsäure-Vinylester (VeoVa9^R, VeoVa10^R, VeoVa11^R), welche gegebenenfalls noch 5 bis 30 Gew.-% Ethylen enthalten;
 Styrol-Acrylsäureester-Copolymere wie Styrol- n -Butylacrylat oder Styrol-2-Ethylhexylacrylat mit einem Styrol-Gehalt von jeweils 30 bis 70 Gew.-%.

[0019] Die Herstellung der Polymerisate erfolgt in bekannter Weise mittels Masse-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation und gegebenenfalls anschließender Trocknung. Die Trocknung kann mittels bekannter Verfahren erfolgen: Bei der Suspensionspolymerisation durch Absaugen und Trocknung; bei den Lösungspolymerisaten durch Ausfällen der Polymerisate oder Abdestillation des Lösungsmittels und anschließender Trocknung; bei den Emulsionspolymerisaten mittels Sprühtrocknung, oder mittels Koagulation der Dispersion und anschließender Wirbelschichttrocknung des Koagulats.

[0020] Die Polymerisation wird in herkömmlichen Reaktoren oder Druckreaktoren in einem Temperaturbereich von 30°C bis 80°C durchgeführt und mit den üblicherweise eingesetzten Methoden eingeleitet. Die Initiierung erfolgt mittels der gebräuchlichen, wasserunlöslichen oder wasserlöslichen Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 3.0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele für wasserunlösliche Initiatoren sind Dicyclperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dibenzoylperoxid; Beispiele für wasserlösliche Initiatoren sind Natriumpersulfat, Wasserstoffperoxid, t -Butylperoxid, t -Butylhydroperoxid; Kaliumperoxydiphosphat, Azobisisobutyronitril. Gegebenenfalls können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 0.01 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Reduktionsmittel kombiniert werden. Geeignet sind zum Beispiel Alkaliformaldehydsulfoxylate und Ascorbinsäure. Bei der Redoxinitiierung werden dabei vorzugsweise eine oder beide RedoxKatalysatorkomponenten während der Polymerisation dosiert.

[0021] Bei der Suspensionspolymerisation erfolgt die Polymerisation in Gegenwart der üblicherweise verwendeten Schutzkolloide wie Polyvinylalkohol, Cellulosederivate wie Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon; bei der Emulsionspolymerisation erfolgt die Polymerisation in Gegenwart der üblicherweise verwendeten Emulgatoren, das sind anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren. Die Einsatzmenge von Schutzkolloiden und Emulgatoren betragen normalerweise von 0.5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatizes, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Der Festgehalt der so erhältlichen Dispersion beträgt 20 bis 70 %.

[0022] Die Trocknung der Polymerdispersionen erfolgt vorzugsweise mittels Sprühtrocknung oder mittels Koagulation der Dispersion und anschließender Wirbelschichttrocknung des Koagulats. Zur Trocknung bevorzugt wird die Sprühtrocknung in üblichen Sprühtrocknungsanlagen, wobei die Zerstäubung mittels Ein-, Zwei- oder Mehrstoffdüsen

oder mit einer rotierenden Scheibe erfolgen kann. Die Austrittstemperatur wird im allgemeinen im Bereich von 55°C bis 100°C, bevorzugt 65°C bis 90°C, je nach Anlage, Tg des Harzes und gewünschtem Trocknungsgrad, gewählt. Zur Sprühtrocknung wird die Dispersion des Polymerisats mit einem Festgehalt von vorzugsweise 20 % bis 70 % gemeinsam mit Schutzkolloiden als Verdüsungshilfe versprüht und getrocknet werden. Als Schutzkolloide können dabei beispielsweise teilverseifte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Stärken, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalin-formaldehydsulfonate eingesetzt werden. Bevorzugt werden bei diesem Verfahrensschritt 5 bis 20 Gew% Schutzkolloid, bezogen auf das Polymerisat, zugesetzt.

[0023] Ein besonderer Vorteil der durch Suspensionspolymerisation hergestellten oder mittels Sprühtrocknung getrockneten Pulver liegt darin, daß dabei aufgrund des Anteils an Schutzkolloid wasseraktivierbare Bindepulver erhalten werden; das heißt die Schmelzviskosität der Polymerpulver läßt sich durch Zugabe von Wasser herabsetzen. Nicht wasseraktivierbare Polymerpulver erhält man beispielsweise durch Isolierung mittels Koagulation und anschließender Wirbelschichttrocknung. Bevorzugt werden zur Faserbindung wasseraktivierbare Pulver eingesetzt. Nicht mit Wasser aktivierbare Pulver sind besser siegelbare Bindemittel und werden dann angewandt, wenn der Faserverbund anschließend noch durch Heißsiegelung mit einem anderen Substrat verbunden werden soll.

[0024] Die Polymerpulver haben einen Schmelzindex MFI (Melt Flow Index) von 2 bis 300, vorzugsweise 15 bis 80 g/10 min bei 190 °C und einem Belastungsgewicht von 2.16 kg. Zur Bestimmung des MFI-Wertes wird nach Methode DIN 53735 auf einem Göttfert-MFI-Gerät Modell MPS-D verfahren. Das Molekulargewicht beträgt 15000 bis 800000, vorzugsweise 100000 bis 200000. Das Molekulargewicht ist als Gewichtsmittel, bestimmt mittels Gelpermeationsverfahren (GPC) gegen Natrium-Polystyrolsulfonat-Standards, angegeben. Die bevorzugte Korngröße beträgt 50 bis 400 µm, besonders bevorzugt 100 bis 400 µm.

[0025] Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf herkömmlichen Airlaid-Anlagen mit mehreren hintereinandergeschalteten Forming Heads zum Einblasen der Faser- und/oder Pulver-Mischung mit Luft praktiziert werden. Die Anzahl der Forming Heads richtet sich dabei nach dem angestrebten Flächengewicht des Faservlieses und Verfahrensvarianten.

[0026] Im ersten Verfahrensschritt kann das Fasermaterial in Form eines vorgefertigten Faservlieses ausgelegt werden oder es kann mittels Luftlegen eine erste Faserlage aus losen Fasern aufgelegt werden. Wird ein vorgefertigtes Faservlies ausgelegt, wird der Vliesstoff (nonwoven) beispielsweise in Form von Gewirren, Gelegen, als Spinnvlies oder polymergebundenes Vlies ausgelegt. Beim Einsatz von losen Fasern werden in diesem und den nachfolgenden Schritten vorzugsweise kurze Fasern mit einer Faserlänge von ≤ 20 mm, vorzugsweise 1 bis 18 mm, insbesondere 2 bis 12 mm, eingesetzt. Das Flächengewicht des im ersten Schritt ausgelegten Faservlieses bzw. der ausgelegten losen Fasern beträgt 10 bis 50 g/m².

[0027] Im nächsten Schritt werden die Fasern und das thermoplastische Polymerpulver getrennt oder als Faser/Pulver-Mischung im Luftstrom in einer Menge von 10 bis 300 g/m², vorzugsweise von 10 bis 100 g/m² abgelegt. Im allgemeinen werden im Airlaidverfahren die Fasern und das Faserbindepulver in einem turbulenten Luftstrom, kontinuierlich oder diskontinuierlich, trocken gemischt und anschließend das Gemisch im Luftstrom abgelegt. Dieser Schritt kann ein- oder mehrfach wiederholt werden bis das angestrebte Flächengewicht des Vlieses erreicht ist.

[0028] Zweckmäßig wird so vorgegangen, daß die mehrfache Auftragung mittels mehrerer hintereinander angeordneter Forming Heads erfolgt. Die Auftragsmenge beträgt vorzugsweise 10 bis 100 g/m² pro Verfahrensschritt. Der Gewichtsanteil an Faserbindepulver beträgt jeweils 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Faser und Polymerpulver.

[0029] Vorzugsweise sollten die Faservliese oder Fasern beim Auslegen eine Restfeuchte von 5 bis 15 Gew.-% aufweisen, da die Restfeuchte ein Anquellen des Polymerpulvers und eine bessere Haftung des Polymerpulvers auf der Faser bewirkt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, insbesondere bei der Anwendung von wasseraktivierbaren Polymerpulvern, werden die ausgelegten Faservliese oder Faserlagen, entweder vor dem Auflegen der nächsten Lage oder nach Ablage aller Lagen, mit Wasser oder Dampf befeuchtet um das Polymerpulver zu aktivieren. Dazu werden die einzelnen Lagen mit 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Faser und Polymerpulver, befeuchtet. Die Befeuchtung kann mittels Wasserdampf erfolgen oder auch mittels Besprühen mit Wasser, gegebenenfalls können auch Kombinationen der einzelnen Verfahren eingesetzt werden. Bei der Herstellung von dicken Vliesstoffen wird das Dämpfen mit heißem Wasserdampf bevorzugt.

[0030] Die Trocknung und Verfestigung des ausgelegten Fasermaterials erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 80°C bis 260°C, vorzugsweise 120°C bis 200°C, gegebenenfalls unter einem Druck von bis zu 100 bar, wobei die Trocknungstemperatur und der anzuwendende Druck primär von der Art des Fasermaterials abhängen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Faserkörper mit sehr hohem Flächengewicht mittels Luftlegen zugänglich. Das Flächengewicht der Faserkörper beträgt im allgemeinen von 30 g/m² bis 1000 g/m², bevorzugt von 60 g/m² bis 1000 g/m², insbesondere von 60 g/m² bis 300 g/m².

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform können mit dem Faserbindepulver auch pulverförmige Zusatzstoffe miteingebracht werden, beispielweise Superadsorber (SAP), Füllstoffe wie Silicagel, Flammenschutzmittel, blähfähige Microperlen oder Aktivkohle. Damit können die Faserkörper für bestimmte Anwendungsgebiete konditioniert werden,

ohne daß dazu ein weiterer, aufwendiger Verfahrensschritt erforderlich wird.

[0032] Bei der Herstellung von Faserkörpern mit sehr hohem Flächengewicht, vorzugsweise von 60 bis 1000 g/m² kann auch so vorgegangen werden, daß Kombinationen von Polymerpulver und wäßriger Polymerdispersion eingesetzt werden. Dazu können wie beschrieben die Fasern und das Faserbindepulver im Gemisch im Luftstrom zu einem textilen Flächegebilde abgelegt werden und anschließend anstelle der Wasseraktivierung oder zusätzlich zur Wasseraktivierung das Fasergebilde mit einer wäßrigen Polymerdispersion besprüht werden. Dabei kann so vorgegangen werden, daß Polymerpulver und Polymerdispersion dieselbe Polymerbasis haben; man kann aber auch voneinander verschiedene Polymerisate aus der Gruppe der obengenannten Vinylester- bzw. Methacrylsäureester-Polymerisate einsetzen, beispielsweise ein wasseraktivierbares Pulver mit den Fasern ablegen und dieses Fasergebilde mit einer wäßrigen Dispersion eines nicht wasseraktivierbaren, aber siegelbaren Polymerisats besprühen.

[0033] Es kann auch so vorgegangen werden, daß als letzter Verfahrensschritt vor der Wärmebehandlung nur mehr Dispersion aufgesprüht wird. Das Besprühen mit Polymerdispersion kann dabei einseitig oder von beiden Seiten her erfolgen. Neben der besseren Bindung von dicken Fasergebilden führt dies zu Fasergebilden mit besserer Bindung an der Oberflächen und zum Entstauben der Oberfläche der so behandelten Fasergebilde.

[0034] Bei diesen Verfahrensvarianten wird die Polymerdispersion mit einem Festgehalt von vorzugsweise 7 bis 30 % eingesetzt. Die Einsatzmenge an Polymerdispersion beträgt vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-% des Faseranteils. Die Trocknung und Verfestigung erfolgt analog der oben beschriebenen Vorgehensweise. Diese Verfahrensvariante wird dann bevorzugt, wenn sehr dicke Fasergebilde gefertigt werden, oder falls die Vliese in einem nächsten Verfahrensschritt laminiert werden sollen.

[0035] Bei der Laminierung werden die Fasergebilde in der oben angegebenen Art und Weise, mit oder ohne Aufsprühen von Polymerdispersion, behandelt und anschließend ein weiteres Substrat aufgelegt. Die Verfestigung der Lamine erfolgt unter den oben angegebenen Temperatur- und Druckbedingungen. Bei der Laminierung können zwei gleiche oder unterschiedliche Fasergebilde miteinander verklebt werden oder ein Fasergebilde mit einem weiteren Substrat verklebt werden. Als Substrate eignen sich Kunststoff-Folien wie Polyesterfolien oder Polyolefinfolien, Gewebe und Nonwovens wie Cellulosevliese, Holzfaserplatten wie Preßspanplatten, geschäumte flächige Materialien wie Polyurethanschäume.

[0036] Es kann auch so vorgegangen werden, daß im letzten Verfahrensschritt vor der Wärmebehandlung nur mehr ein Lage Faser ohne Zusatz von Polymerpulver oder Polymerdispersion abgelegt wird. Man erhält damit Fasergebilde, welche sich vor allem durch geringere Oberflächenklebrigkeit auszeichnen.

[0037] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Produkte eignen sich zur Verwendung im Automobilbau oder im Bausektor, beispielsweise als Dämmstoffe oder zur Verwendung im Hygienebereich, beispielsweise zur Herstellung von Windeln oder Damenbinden.

[0038] Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise werden in kostengünstiger Weise auch voluminöse Faservliese zugänglich, die ohne weitere Konfektionierung nicht delaminieren. Die Faservliese können in einem integrierten Herstellungsprozeß kostensparend weiterverarbeitet werden, beispielsweise zu Laminaten mit sich selbst oder anderen Vliese unter Erhalt von multifunktionellen Composites. Die Polymerpulver haben auch Bindevormögen für funktionelle, pulverförmige Zusatzstoffe, welche häufig in Faservliesen enthalten sind und können diese aufgrund der gleichmäßigen Verteilung wirkungsvoll binden. Im Vergleich zu herkömmlichen Bindefasern erhält man bei Verwendung der Bindepulver bessere Haftung an Naturfasern, eine verbesserte Staubeinbindung ohne daß das Absorptionsvermögen des Airlaids eingeschränkt wird.

[0039] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Vergleichsbeispiel 1:

[0040] Ein Airlaid aus Cellulosefasern (Faserlänge 2 bis 12 mm) mit einem Flächengewicht von 100 g/m² wurde mit 10 Gew.-% (s/s), bezogen auf das Gesamtgewicht aus Faser und Polymer, einer wäßrigen Dispersion eines selbstvernetzenden Vinylacetat-Ethylen-NMA-Mischpolymerisats beidseitig besprüht und anschließend im Trockenschrank bei einer Temperatur von 180°C und ohne Druck getrocknet. Die Festigkeit des Faservlieses wurde mit einer Schälnahtprüfung getestet. Dazu wurden 40 mm breite Streifen hergestellt und anschließend 5 Einzelstreifen nach ISO 9073-3 getestet und der Mittelwert ermittelt. Die Schälnahtfestigkeit des Airlaids betrug 0.15 N/cm.

Beispiel 2:

[0041] Cellulosefasern (Faserlänge 2 bis 12 mm) wurden in einem Flächengewicht von 50 g/m² ausgelegt und anschließend als Faser/Pulver-Gemisch eine Lage Cellulosefaser in einem Flächengewicht von 50 g/m² mit zusätzlich 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Faser und Pulver, eines pulverförmigen Vinylacetat-Diisopropylfumarat-Copolymers mit 30 Gew.-% Diisopropylfumarat aufgelegt. Das Vlies wurde im Trockenschrank bei den gleichen Bedingungen wie in Vergleichsbeispiel 1 getrocknet. Die Schälfestigkeit betrug 0.38 N/cm. Obwohl nichtvernetzbares

Bindemittel eingesetzt wurde, war die Schälhaftfestigkeit bei Pulverbindung deutlich erhöht gegenüber Vergleichsbeispiel 1.

Beispiel 3:

[0042] Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, mit dem Unterschied, daß nach dem Auslegen des Vlieses und vor dem Trocknen 30 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht von Faser und Pulver, aufgesprüht wurden. Die Schälhaftfestigkeit erhöhte sich erneut und betrug 0.41 N/cm.

Beispiel 4:

[0043] Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, mit dem Unterschied, daß 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Faser und Pulver, einer 70:30-Mischung (w/w) aus dem pulverförmigen Bindemittel gemäß Beispiel 2 und einem SAP-Pulver (Famor SX FAM) eingesetzt wurde. Trotz des hohen Anteils an SAP-Pulver war die Schälhaftfestigkeit mit 0.30 N/cm deutlich höher als beim Einsatz einer größeren Menge vernetzbarer Bindemitteldispersion (Vergleichsbeispiel 1). Es war auch kein Ausstauben des Superadsorber-Pulvers feststellbar.

Vergleichsbeispiel 5:

[0044] Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, mit dem Unterschied, daß 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Faser und Pulver, eines pulverförmigen, hydrophoben Polyolefincopolymers (PE/PP) eingesetzt wurden. Die Schälhaftfestigkeit war mit 0.08 N/cm gegenüber den erfindungsgemäß eingesetzten Vinylester- bzw. (Meth)acrylsäureester-Polymerisaten deutlich reduziert.

[0045] In Abb. 1 ist eine REM-Aufnahme eines mit PE/PP-Bikomponentenfasern thermisch verfestigten Airlaids (100 g/m²) wiedergegeben. Die schlechte Benetzung des Fluff pulps ist gut zu erkennen.

[0046] Abb. 2 zeigt demgegenüber ein mit einem pulverförmigen Bindemittel (Beispiel 3) verfestigtes Airlaid (100 g/m²), welches sehr gute Benetzung der Fasern aufweist.

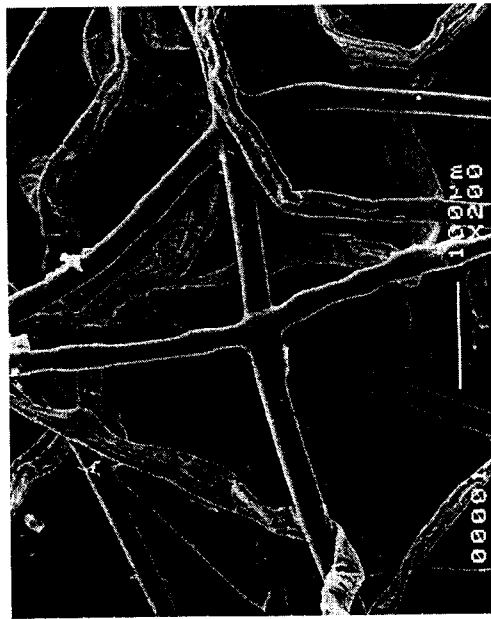


Abb.1: REM-Aufnahme (200-fache Vergrößerung) eines thermisch verfestigten 100 g/m² Airlaids.



Abb.2: REM-Aufnahme (300-fache Vergrößerung) eines mit einem pulverförmigen Bindemittel (Bsp. 3) verfestigten 100 g/m² Airlaidvlieses

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Faservliesen nach dem Airlaidverfahren wobei die Fasern und das pulverförmige Bindemittel in einem Luftstrom abgelegt werden, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) in einem ersten Verfahrensschritt ein Faservlies oder Fasern bis zu einem Flächengewicht von 10 bis 50 g/m² ausgelegt werden,
 - b) im nächsten Schritt Fasern und ein thermoplastisches Polymerpulver auf der Basis von Polymerisaten von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Vinylester und (Meth-)Acrylsäureester getrennt oder als Mischung im Luftstrom in einer Menge von 10 bis 300 g/m² abgelegt werden und dieser Schritt gegebenenfalls so oft wiederholt wird, bis das gewünschte Flächengewicht erhalten wird, und
 - c) das Fasermaterial bei Temperaturen von 80°C bis 260°C und gegebenenfalls bei einem Druck von bis zu 100 bar verfestigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Polymerpulver auf der Basis von kurzkettigen Vinylester mit 1 bis 4 C-Atomen im Carbonsäurerest und kurzkettigen Methacrylsäureester oder Acrylsäureester mit 1 bis 4 C-Atomen im Esterrest eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß noch 0.05 bis 10.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, polarer Hilfsmonomere aus der Gruppe umfassend ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und deren Salze, N-Vinylpyrrolidon und/oder vernetzbare Comonomere copolymerisiert sind.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polymerpulver auf der Basis von hydrophilen Polymerisaten eingesetzt werden, welche mindestens 50 Gew.-% der obengenannten kurzkettigen Vinylester- oder (Meth)acrylsäureester enthalten oder mindestens 5 Gew.-% der genannten polaren Hilfsmonomere, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polymerpulver eingesetzt werden, auf der Basis von Vinylester- bzw. (Meth)acrylat-Comonomeren, welche mindestens 20 Gew.-% ein oder mehrere hydrophobe Comonomere enthalten aus der Gruppe umfassend langkettige Vinylester mit 5 bis 11 C-Atomen im Esterrest, Vinylaromaten, Vinylhalogenide, Olefine, Diene, sowie Diester von Dicarbonsäuren wie Fumarsäure oder Maleinsäure enthalten.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate eine Glasübergangstemperatur T_g von -40°C bis +150°C aufweisen.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die ausgelegten Faservliese oder Faserlagen entweder vor dem Auflegen der nächsten Lage oder nach Ablage aller Lagen mit 5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von Faser und Faserbindepulver, Wasser oder Dampf befeuchtet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mit dem Polymerpulver auch pulverförmige Zusatzstoffe wie Superadsorber, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, blähfähige Microperlen oder Aktivkohle zugegeben werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Kombinationen von Polymerpulver und wäßriger Polymerdispersion eingesetzt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß im letzten Verfahrensschritt vor der Wärmebehandlung nur mehr ein Lage Faser ohne Zusatz von Polymerpulver oder Polymerdispersion abgelegt wird.
11. Faservliese mit einem Flächengewicht von 30 g/m² bis 500 g/m², erhältlich mit einem Verfahren nach Anspruch 1 bis 10.
12. Verwendung der Faservliese aus Anspruch 10 im Automobilbau, im Bausektor und im Hygienebereich.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 7105

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	DE 43 06 808 A (WACKER CHEMIE GMBH) 8. September 1994 (1994-09-08) * Ansprüche *	1-12	D04H1/60
D,A	EP 0 894 888 A (WACKER CHEMIE GMBH) 3. Februar 1999 (1999-02-03) * das ganze Dokument *	1-12	
A	US 5 886 121 A (WIERER KONRAD ET AL) 23. März 1999 (1999-03-23) * Beispiele 1,2 *	1-12	
A	EP 0 301 772 A (BONAR CARELLE LTD) 1. Februar 1989 (1989-02-01) * Seite 7, Zeile 15 - Seite 11, Zeile 9; Ansprüche; Abbildung 1 *	1-12	
A	US 4 869 950 A (ELSEN JEFFREY M ET AL) 26. September 1989 (1989-09-26) * Beispiele *	1-12	
D,A	WO 90 14457 A (AHLSTROEM OY) 29. November 1990 (1990-11-29) * Seite 2, Zeile 26 - Seite 3, Zeile 31 *	1-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) D04H C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 9. August 2000	Prüfer Barathe, R
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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 7105

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4306808 A	08-09-1994	AT 145258 T	15-11-1996
		AU 675704 B	13-02-1997
		AU 6257694 A	26-09-1994
		BR 9405880 A	26-12-1995
		CA 2161119 A,C	15-09-1994
		CN 1106854 A	16-08-1995
		CZ 9501407 A	13-12-1995
		DE 59401045 D	19-12-1996
		WO 9420661 A	15-09-1994
		EP 0687317 A	20-12-1995
		ES 2094054 T	01-01-1997
		FI 954129 A	04-09-1995
		HU 70690 A,B	30-10-1995
		JP 2739611 B	15-04-1998
		JP 8503255 T	09-04-1996
		KR 138805 B	15-05-1998
		NO 953446 A,B,	01-09-1995
		PL 310466 A	11-12-1995
		RU 2101404 C	10-01-1998
		SK 72995 A	04-12-1996
		US 5668216 A	16-09-1997
		US 5886121 A	23-03-1999
EP 0894888 A	03-02-1999	DE 19733133 A	04-02-1999
		CN 1208062 A	17-02-1999
		CZ 9802425 A	17-02-1999
		JP 2994341 B	27-12-1999
		JP 11172573 A	29-06-1999
		PL 327765 A	01-02-1999
		US 5977244 A	02-11-1999
US 5886121 A	23-03-1999	DE 4306808 A	08-09-1994
		AT 145258 T	15-11-1996
		AU 675704 B	13-02-1997
		AU 6257694 A	26-09-1994
		BR 9405880 A	26-12-1995
		CA 2161119 A,C	15-09-1994
		CN 1106854 A	16-08-1995
		CZ 9501407 A	13-12-1995
		DE 59401045 D	19-12-1996
		WO 9420661 A	15-09-1994
		EP 0687317 A	20-12-1995
		ES 2094054 T	01-01-1997
		FI 954129 A	04-09-1995
		HU 70690 A,B	30-10-1995
		JP 2739611 B	15-04-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 7105

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

09-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5886121 A		JP 8503255 T	09-04-1996
		KR 138805 B	15-05-1998
		NO 953446 A,B,	01-09-1995
		PL 310466 A	11-12-1995
		RU 2101404 C	10-01-1998
		SK 72995 A	04-12-1996
		US 5668216 A	16-09-1997
EP 0301772 A	01-02-1989	CA 1308241 A	06-10-1992
		DK 416188 A	28-01-1989
		FI 883216 A	28-01-1989
		JP 1040651 A	10-02-1989
		US 5041104 A	20-08-1991
US 4869950 A	26-09-1989	KEINE	
WO 9014457 A	29-11-1990	FI 892355 A	18-11-1990

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82