(11) **EP 1 138 810 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 04.10.2001 Patentblatt 2001/40

(51) Int CI.⁷: **D01F 1/10**, D01F 6/46, C08K 5/103

(21) Anmeldenummer: 01102561.6

(22) Anmeldetag: 06.02.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 30.03.2000 DE 10015554

(71) Anmelder: Cognis Deutschland GmbH 40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- Birnbrich, Paul, Dr. 42719 Solingen (DE)
- Mathis, Raymond, Dr. 40627 Düsseldorf (DE)
- Wild, Christine, Dr. 40724 Hilden (DE)
- Padurschel, Petra 40822 Mettmann (DE)

(54) Hydrophilieadditiv

(57) Beschrieben wird die Verwendung von Umsetzungsprodukten von 1 Teil Polyethylenglykol mit 2 Tei-

len Fettsäuren mit 10 bis 12 C-Atomen oder deren Derivaten als Additiv zur permanenten Hydrophilierung von Polyolefinen enthaltenden Materialien.

Beschreibung

20

30

35

45

50

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Additive zur permanenten Hydrophilierung von Polyolefine enthaltenden Materialien vorzugsweise Polypropylenfasern.

[0002] In zahlreichen Fällen muß die Oberfläche von Kunststoff-Erzeugnissen mit speziellen Effekten versehen werden, die sich während der Formgebung entweder aus technischen Gründen gar nicht bzw. nur unvollkommen oder aber aus wirtschaftlichen Gründen nur unvorteilhaft erzeugen lassen. Ein solcher Effekte ist beispielsweise die Verbesserung der Benetzbarkeit mit polaren Flüssigkeiten wie Wasser technische Anwendungen liegen hier beispielsweise auf dem Gebiet der Herstellung von Hygieneartikeln.

[0003] Bei der Herstellung von Hygieneartikeln, wie Windeln oder Damenbinden, werden absorbierende Materialien verwendet, um wäßrige Flüssigkeiten aufzunehmen. Um den direkten Kontakt mit dem absorbierenden Material beim Tragen zu verhindern und den Tragekomfort zu erhöhen wird dieses Material mit einem dünnen, wasserdurchlässigen Vliesstoff umhüllt. Derartige Vliesstoffe werden üblicherweise aus synthetischen Fasern, wie Polyolefin- oder Polyesterfasern hergestellt, da diese Fasern preiswert zu produzieren sind, gute mechanische Eigenschaften aufweisen und thermisch belastbar sind. Allerdings eignen sich unbehandelte Polyolefin- oder Polyesterfasern für diesen Einsatzzweck nicht, da sie aufgrund ihrer hydrophoben Oberfläche keine ausreichende Durchlässigkeit für wäßrige Flüssigkeiten aufweisen.

[0004] Es ist prinzipiell möglich, die Fasern durch nachträgliches Beschichten mit entsprechenden Präparationen die nötigen hydrophilen Eigenschaften zu verleihen oder bereits durch Zusatz geeigneter Additive bei der Herstellung der Fasern, diese ausreichend hydrophil auszurüsten. Letzteres wird in der WO 95/10648 beschrieben, wobei dort Diester von Polethylenglykol mit Fettsäuren bzw. deren Derivaten als geeignete permanten Additive offenbart werden. In den Beispielen werden Umsetzungsprodukte von Ölsäure mit Polyethylenglykol der Molmasse 400 als besonders vorteilhaft beschrieben.

[0005] Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß ausgewählte Diester von Polyethylenglykolen bessere Eigenschaften in Bezug auf die hydrophile Ausrüstung von Polyolefine enthaltenden Materialien haben, als die in der WO 95/10648 konkret offenbarten Verbindungen.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Umsetzungsprodukten von 1 Teil Polyethylenglykol mit 2 Teilen Fettsäuren mit 10 bis 12 C-Atomen oder deren Derivaten als Additiv zur permanenten Hydrophilierung von Polyolefinen enthaltenden Materialien.

[0007] Im Rahmen der Erfindung werden die Additive in Polyolefine enthaltenden Materialien, vorzugsweise Fasern, Flächengebilden, wie Vliesen, Folien und Schäumen zur permanten Hydrophilierung eingesetzt. Hier eigenen sich an sich alle heute bekannten Polymer- und Copolymertypen auf Ethylen-beziehungsweise Propylen-Basis. Auch Abmischungen reiner Polyolefine mit Copolymeren sind grundsätzlich geeignet.

[0008] Für die erfindungsgemäße Lehre besonders geeignete Polymertypen sind in der nachfolgenden Zusammenstellung aufgezählt: Poly(ethylene) wie HDPE (high density polyethylene), LDPE (low density polyethylene), VLDPE (very low density polyethylene), LLDPE (linear low density polyethylene), MDPE (medium density polyethylene), UHM-PE (ultra high molecular polyethylene), VPE (vernetztes Polyethylen), HPPE (high pressure polyethylene); Poly(propylene) wie isotaktisches Polypropylen; syndiotaktisches Polypropylen; Metallocen-katalysiert hergestelltes Polypropylen, schlagzäh-modifiziertes Polypropylen, Random-Copolymere auf Basis Ethylen und Propylen, Blockcopolymere auf Basis Ethylen und Propylen; EPM (Poly[ethylen-co-propylen]); EPDM (Poly[ethylen-co-propylen-cokonjugiertes Dien]).

[0009] Weitere geeignete Polymertypen sind: Poly(styrol); Poly(methylstyrol); Poly(oxymethylen); Metallocen-katalysierte alpha-Olefin- oder Cycloolefin-Copolymere wie Norbornen-Ethylen-Copolymere; Copolymere, die zu mindestens 60 % Ethylen und/oder Styrol enthalten und zu weniger als 40 % Monomere wie Vinylacetat, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylsäure, Acrylnitril, Vinylchlorid. Beispiele solcher Polymeren sind: Poly(ethylen-co-ethylacrylat), Poly(ethylen-co-vinylacetat), Poly(ethylen-co-vinylchlorid), Poly(styrol-co-acrylnitril). Geeignet sind weiterhin Pfropfcopolymere sowie Polymerblends, das heißt, Mischungen von Polymeren, in denen unter anderem die vorgenannten Polymere enthalten sind, beispielsweise Polymerblends auf Basis von Polyethylen und Polypropylen.

[0010] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Homo- und Copolymere auf Basis von Ethylen und Propylen besonders bevorzugt. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man dementsprechen als Polyolefin ausschließlich Polyethylen ein, in einer anderen Ausführungsform ausschließlich Polypropylen, in einer weiteren Ausführungsform Copolymere auf Basis von Ethylen und Propylen.

[0011] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Additive in Polypropylenfasern verwendet. Vorzugsweise werden als Diole Polyethylenglykole mit einem Molgewicht von 300 bis 600, vorzugsweise mit einem Molgewicht von 400, mit Fettsäuren oder deren Derivaten nach an sich bekannten Verfahren, vorzugsweise in Gegenwart von Katalysatoren, umgesetzt. Besonders bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 10 bis 12 C-Atomen und als geeignete Fettsäurederivate sind Methylester von C10 bis C12-Fettsäuren bevorzugt. Die Alkoholund die Säurekomponente werden im Mol-Verhältnis von etwa 1 zu 2 umgesetzt. Besonders bevorzugt ist die Verwen-

dung von Umsetzungsprodukten von Polyethylenglykol mit dem Molgewicht 400 mit Decan-oder Laurinsäure. Es können auch Mischungen der Säuren mit dem Polyethylenglykol umgesetzt werden.

[0012] Die Fasern enthalten die Additive vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und 1,0 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das Fasergewicht. Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilierten Polypropylenfasern beansprucht, wobei Polyolefine mit den Additive vermischt, anschließend diese Mischung bis zum Schmelzen erwärmt und nach üblichen Verfahren zu Fasern spinnt. Die Verfahren zur Verspinnung sind dem Fachmann bekannt und werden beispielsweise in der WO 95/10648 beschrieben oder in der US 3,855,046. [0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der gemäß dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten hydrophilisierten und durch wäßrige Medien benetzbaren Fasern auf Polyolefin Basis zur Herstellung textiler Flächengebilde. Vorzugsweise sind dabei die textilen Flächengebilde Vliesstoffe. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind diese textilen Flächengebilde zum Einsatz in Windeln bestimmt.

[0014] Für den letztgenannten Fall, den Einsatz von textilen Flächengebilden in Windeln, stellt der individuelle Benetzungstest eine geeignete Simulation dar. Windeln werden nämlich üblicherweise über einen Zeitraum von 3 bis 5 Stunden getragen, wobei ihre Innenseite durchschnittlich bis zu 3-mal mit Urin benetzt wird. Es muß dann gewährleistet sein, daß ein hydrophil ausgerüstetes Vlies auf Basis eines ansonsten hydrophoben Kunststoffs jeweils ausreichend benetzbar ist, so daß der Urin durch das Vlies penetrieren und vom Absorbermaterial der Windel gebunden werden kann

[0015] Vliesstoffe können nach allen im Stand der Technik bekannten Verfahren der Vliesherstellung, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 17, VCH Weinheim 1994, Seiten 572 - 581, beschrieben werden, hergestellt werden. Bevorzugt sind dabei Vliese, die entweder nach dem sogenannte "dry laid"-oder dem Spinnvlies- oder spunbond-Verfahren hergestellt wurden. Das "dry laid"-Verfahren geht von Stapelfasern aus, die üblicherweise durch Kardieren in Einzelfasern getrennt und anschließend unter Einsatz eines aerodynamischen oder hydrodynamischen Verfahrens zum unverfestigten Vliesstoff zusammengelegt werden. Dieser wird dann beispielsweise durch eine thermische Behandlung zum fertigen Vlies verbunden (das sogenannte "thermobonding"). Dabei werden die synthetischen Fasern entweder soweit erwärmt, daß deren Oberfläche schmilzt und die Einzelfasern an den Kontakstellen miteinander verbunden werden, oder die Fasern werden mit einem Additiv überzogen, welches bei der Wärmebehandlung schmilzt und so die einzelnen Fasern miteinander verbindet. Durch Abkühlung wird die Verbindung fixiert. Neben diesem Verfahren sind natürlich auch alle anderen Verfahren geeignet, die im Stand der Technik zum Verbinden von Vliesstoffen eingesetzt werden. Die Spinnvliesbildung geht dagegen von einzelnen Filamenten aus, die nach dem Schmelzspinnverfahren aus extrudierten Polymeren gebildet werden, welche unter hohem Druck durch Spinndüsen gedrückt werden. Die aus den Spinndüsen austretenden Filamente werden gebündelt, gestreckt und zu einem Vlies abgelegt, welches üblicherweise durch "thermobonding" verfestigt wird.

Beispiele

20

30

35

40

45

50

55

[0016] Im folgenden wird die Herstellung von Additiven gemäß der konkreten Offenbarung der WO 95/10648 beschrieben (Beispiele 1 und 2) und anschließend die Herstellung der erfindungsgemäßen Additive (Beispiele 3 und 4).

Beispiel 1: Herstellung eines Polyethylenglykol 400-dilaurats

[0017] 139g (0,35 mol) Polyethylenglykol 400 werden in Gegenwart von 1,45g Svedcat 5 (Sn-organischer Katalysator der Fa. Svedstab) mit 149,75g (0,7 mol) Methyllaurat versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoffschutzgas auf 100°C erhitzt. Das gebildete Methanol wird sukzessiv abdestilliert, dabei wird die Badtemperatur bis auf 180°C erhöht. Wenn kein Methanol mehr abgeschieden wird, wird der Druck auf 5mbar reduziert und restliches Methanol bei 180°C über 45 Minuten abdestilliert. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Methanol mehr abgeschieden wird. OHZ: 20mgKOH/g

Beispiel 2: Herstellung eines Polyethylenglykol 400-didecanoats

[0018] 180g Polyethylenglykol 400 werden in Gegenwart von 1,68g Svedcat 3 (Sn-organischer Katalysator der Fa. Svedstab) mit 155,6 Decansäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoffschutzgas auf 100°C erhitzt. Das gebildete Wasser wird sukzessiv abdestilliert, dabei wird die Badtemperatur bis auf 180°C erhöht. Wenn kein Wasser mehr abgeschieden wird, wird der Druck auf 5 mbar reduziert und restliches Wasser bei 180°C über 45 Minuten abdestilliert. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Wasser mehr abgeschieden wird. OHZ: 12 mgKOH/g, SZ: 8,7 g KOH/g

Beispiel 3: Herstellung eines Polyethylenglykol 400-dipalmitats

[0019] 140,7g Polyethylenglykol 400 werden in Gegenwart von 1,65g Svedcat 5 (Sn-organischer Katalysator der

Fa. Svedstab) mit 189,8g Methylpalmitat versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoffschutzgas auf 100°C erhitzt. Das gebildete Methanol wird sukzessiv abdestilliert, dabei wird die Badtemperatur bis auf 180°C erhöht. Wenn kein Methanol mehr abgeschieden wird, wird der Druck auf 5mbar reduziert und restliches Methanol bei 180°C über 45 Minuten abdestilliert. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Methanol mehr abgeschieden wird. OHZ: 20mg KOH/g

Beispiel 4: Herstellung eines Polyethylenglykol 400-dioleats

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

[0020] 122,3g Polyethylenglykol 400 werden in Gegenwart von 1,88g Svedcat 5 (Sn-organischer Katalysator der Fa. Svedstab) mit 177,9g Methyloleat versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoffschutzgas auf 100°C erhitzt. Das gebildete Methanol wird sukzessiv abdestilliert, dabei wird die Badtemperatur bis auf 180°C erhöht. Wenn kein Methanol mehr abgeschieden wird, wird der Druck auf 5mbar reduziert und restliches Methanol bei 180°C über 45 Minuten abdestilliert. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Methanol mehr abgeschieden wird. OHZ: 9,3 mg KOH/g [0021] Mit unterschiedlichen Prüfsubstanzen (A und B = erfindungsgemäßes Beispiele; V1 bis V2 = Vergleichsversuche) ausgerüstete Polypropylen-Prüfkörper wurden einem Benetzungstest unterworfen, der wie folgt durchgeführt wird:

- 1. Man vermengt 600 g eines hochmolekularen Polypropylen-Granulates (Handelsprodukt "Eltex PHY 671" der Firma Solvay) mit 9,0 g (=1,5 Gew.-%) der - hinsichtlich einer hydrophilen Ausrüstung - zu prüfenden Substanz. Diese Mischung wird durch einen Trichter in einen Extruder eingebracht (Doppelschneckenextruder DSK 42/7 der Firma Brabender OHG / Duisburg). Ein Extruder ist - wie dem Fachmann hinlänglich bekannt - eine Kunststoff-Verarbeitungsmaschine, welche zum kontinuierlichen Mischen und Plastifizieren sowohl von pulver- als auch granulatförmigen Thermoplasten geeignet ist. Unter dem Einfülltrichter befindet sich neben einer Wasserkühlung, die ein verfrühtes Schmelzen des Granulates bzw. Pulvers verhindern soll, auch eine gegenläufige Doppelschnecke, die der Länge nach in drei Heizzonen aufgeteilt ist. Die Temperatur der Heizzonen und die Drehzahl der Doppelschnecke lassen sich über einen Datenverarbeitungs-Plast-Corder PL 2000 regeln, der über eine PC-Schnittstelle mit dem Extruder verbunden ist. Dabei werden die Heizzonen I, II und III auf eine Temperatur von jeweils 200°C eingestellt, wobei die drei Heizzonen luftgekühlt werden, um die Temperatur konstant zu halten. Die Mischung von Polypropylen-Granulat und Prüfsubstanz wird automatisch durch die gegeneinander laufende Doppelschnecke in den Extruder eingezogen und entlang der Schnecke befördert. Die Drehzahl wird auf 25 Umdrehungen pro Minute eingestellt, um eine gute Durchmischung und Homogenisierung zu gewährleisten. Diese homogene Mischung gelangt schließlich in eine Düse, die eine vierte Heizzone darstellt. Die Temperatur dieser Düse wird auf 200 °C eingestellt - bei dieser Temperatur verläßt also die Mischung den Extruder. Die Düse wird so gewählt, daß der mittlere Durchmesser des Stranges nach dem Austritt aus dieser Düse im Bereich von etwa 2 - 3 mm liegt. Dieser Strang wird granuliert, d.h. in kleine Stücke geschnitten, wobei man Längen von etwa 2-4 mm einstellt. Das erhaltene Granulat läßt man auf 20 °C abkühlen. Dieses Granulat wird in einer Schmelzspinnanlage bei einer Verarbeitungstemperatur von 280 °C (d.h man stellt sowohl die Schmelzsterntemperatur als auch die Temperatur der Spinndüse auf 280 °C ein) gravimetrisch (d.h. durch Schwerkrafteinwirkung) in Fasern überführt. Die erhaltenen Fasern weisen einen Fasertiter im Bereich von etwa 10 - 30 dtex auf (1 dtex entspricht 1 g Faser pro 10000 m Faserlänge). Anschließend werden 500 m dieser Faser auf eine Rolle mit einem Durchmesser von 6,4 cm aufgewickelt. Diese auf die Rolle aufgewickelte Faser wird von der Rolle abgezogen und das abgezogene kreisförmige Gebilde durch mittiges Verknoten stabilisiert, wobei ein Gebilde erhalten wird, das die Form einer "8" hat; dieses Gebilde wird nachfolgend als "Strängchen" bezeichnet.
- 2. Man füllt einen 1-I-Meßzylinder (Glaszylinder mit einem Innendurchmesser von 6,0 cm) mit destilliertem Wasser von 20 °C und zwar bis zur 1000-ml-Markierung. Nun hält man das zu prüfende Strängchen in der Weise, das seine Längsrichtung mit der Vertikale des Meßzylinders übereinstimmt, d.h. daß das Strängchen als vertikale "8" erscheint. An den untersten Teil dieser "8" hängt man nun ein Gewicht, das aus Cu-Draht besteht, wobei die Masse des Cu-Drahtes 0,2064 g Cu pro Gramm Strängchen beträgt. Dieser Cu-Draht wird in Form von Windungen an dem Strängchen befestigt, wobei der Durchmesser der Cu-Draht-Windungen etwa 1 bis 2 cm beträgt; anschließend werden diese Cu-Draht-Windungen durch leichtes Drücken zwischen Daumen und Zeigefinger zusammengepreßt. Nun hält man das Strängchen mit dem Cu-Gewicht über die Wasseroberfläche des Meßzylinders und zwar so, daß der untere Teil des Cu-Gewichtes in das Wasser eintaucht und der unterste Teil des Strängchens sich etwa 2 mm über der Wasseroberfläche befindet Dann läßt man das Strängchen los und mißt mit einer Stoppuhr die Zeit in Sekunden, die das Strängchen benötigt, um vollständig einschließlich seiner Oberkante ins Wasser einzutauchen (vollständige Eintauchzeit). Beginn und Ende der Meßzeit sind dadurch definiert, daß das unterste Ende des Strängchens jeweils die 1000 ml- und das obere Ende des Strängchens ebenfalls die 1000 ml- Marke passiert. Dieser erste Meßwert wird als C1-Wert ("Wert des ersten Benetzungscyclus") bezeichnet.

3. Das Strängchen wird unmittelbar nach Bestimmung des C1-Wertes aus dem Meßzylinder genommen, mit Zellstoff abgetupft und 1 Stunde in einem Umlufttrockenschrank (Typ UT 5042 EK der Firma Heraeus) bei 40 °C getrocknet. Anschließend wird Schritt 2 wiederholt. Der jetzt erhaltene Wert in Sekunden der vollständigen Eintauchzeit wird als C2-Wert ("Wert des zweiten Benetzungscyclus") bezeichnet. Trocknung und Bestimmung der vollständigen Eintauchzeit werden nun erneut wiederholt, wobei man den C3-Wert ("Wert des dritten Benetzungscyclus") erhält. Sofern die vollständige Eintauchzeit (C1- bis C3-Werte) oberhalb von 180 Sekunden liegen, wird der jeweilige Cyclus beendet.

[0022] Der Benetzungstest gilt als bestanden wenn C1 bis C3 unter 5 Sekunden liegen.

[0023] Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt; angegeben sind dabei die vollständigen Eintauchzeiten (in Sekunden).

	Additiv (jeweils 1,5 Gew%) in PP-Faser (Eltex PHY 677)	C1 [sec] (nach Spinnen)	C2 [sec] (24h nach C 1, Trocknung bei RT)	C3 [sec] (24h nach C 2, Trocknung bei RT)
Α	PEG-400-dilaurat	1,1	1,6	1,5
В	PEG-400-didecanoat	1,5	2,4	2,5
V1	PEG-400-dioleat	> 180	> 180	> 180
V2	PEG-400-dipalmitat	6,5	6,6	50,2

[0024] Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Additive eine deutlich besserer Hydrophilierung der PP-Fasern ermöglichen, als sie aus der WO 95/10648 offenbarten Verbindungen.

Patentansprüche

- 1. Verwendung von Umsetzungsprodukten von 1 Teil Polyethylenglykol mit 2 Teilen Fettsäuren mit 10 bis 12 C-Atomen oder deren Derivaten als Additiv zur permanenten Hydrophilierung von Polyolefinen enthaltenden Materialien.
- 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive zur permanenten Hydrophilierung von Polyolefine enthaltenden Fasern, Flächengebilden oder Folien eingesetzt werden.
- 3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß Polyethylenglykol mit einem Molgewicht von 300 bis 600, vorzugsweise mit einem Molgewicht von 400, mit Fettsäuren oder deren Derivaten umgesetzt werden.
- 40 4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäurederivate ausgewählt sind aus der Gruppe der Methylester von C10 bis C12-Fettsäuren.
 - 5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß gesättigte, unverzweigte Fettsäuren ausgewählt sind.
 - 6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Additive Umsetzungsprodukte von Polyethylenglykol 400 mit Laurinsäure oder Decansäure ausgewählt sind.
 - 7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Additive in Polypropylenfasern verwendet werden.
 - 8. Polypropylenfasern, enthaltend Additive gemäß Anspruch 1 in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und 1,0 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Fasergewicht.
- 55 9. Verfahren zur Herstellung von Polypropylenfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyolefine mit den Additive vermischt, anschließend diese Mischung bis zum Schmelzen erwärmt und nach üblichen Verfahren zu Fasern spinnt.

5

10

15

25

30

35

45

50

10. Verwendung von Fasern nach dem Verfahren gemäß Anspruch 9 zur Herstellung textiler Flächengebilde.

5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			
40			
45			
50			
55			



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 10 2561

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokun der maßgeblich	nents mit Angabe, soweit erforderlich, en Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
X,D	WO 95 10648 A (KIMB 20. April 1995 (199 * Seite 2. Zeile 11 * Anspruch 7 *	5-04-20)	1-10	D01F1/10 D01F6/46 C08K5/103
А	US 3 048 266 A (HAC 7. August 1962 (196 * Spalte 1, Zeile 4 * Tabelle 1 *	2-08-07)	1-10	
Α	EP 0 943 724 A (CHI 22. September 1999 * Zusammenfassung * * Tabelle 1 *	(1999-09-22)	1-10	
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)
				D01F C08K
Der vo	rliegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patentansprüche erstellt	_	
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	1	Prüfer
	DEN HAAG	26. Juli 2001	Fio	cco, M
X : von Y : von ande A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kater inologischer Hintergrund itschriftliche Offenbarung schenliteratur	tet E : älteres Patentdo nach dem Anme g mil einer D : in der Anmeldun gorie L : aus anderen Grü	kument, das jedo Idedatum veröffer ig angeführtes Do inden angeführtes	ntlicht worden ist kument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 10 2561

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.

26-07-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichur	
WO	9510648	Α	20-04-1995	US	5439734		08-08-199
				AU	685864	-	29-01-199
				AU CA	8018394 2116608	A	04-05-199
				DE	69424060	D	14-04-199 25-05-200
				DE	69424060	T	11-01-200
				EP	0723607	Δ	31-07-199
				FR		A	21-04-199
				GB	2282817	A.B	19-04-199
				JP	9503829	T	15-04-199
US :	 3048266		07-08-1962	BE	615683	 A	Martin Patric words Region annual marker about annua admir desire elektroni
				DE	1494382	Α	12-03-197
				GB	941796	Α	13-11-19
EP (0943724	Α	22-09-1999	JP	10008380	Α	13-01-199
				JP	10057727	Α	03-03-199
				US	6214463	В	10-04-200
				WO	9749855	Α	31-12-199

EPO FORM P0461

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