



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 705 269 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.09.2006 Patentblatt 2006/39

(51) Int Cl.:
D01F 6/66 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06005377.4**

(22) Anmeldetag: **16.03.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **22.03.2005 EP 05006232**

(71) Anmelder: **EMS-CHEMIE AG
7013 Domat/Ems (CH)**

(72) Erfinder:
• **Sutter, Simon
7000 Chur (CH)**
• **Spindler, Jürg
7013 Domat/Ems (CH)**

(74) Vertreter: **Lauer, Joachim
Stapferstrasse 5
Postfach 2651
8033 Zürich (CH)**

(54) **Aus einem Polyhydroxyether enthaltenden Rohstoff gesponnenes thermoplastisches Fasermaterial, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendungen dafür**

(57) Die Erfindung beschreibt ein neues synthetisches Fasermaterial aus Polyhydroxyether, sowie ein Schmelzspinnverfahren zu seiner Herstellung. Das neuartige Material lässt sich insbesondere verwenden zur Stabilisierung der Verstärkungsfasern von Hochleistungs-Faserverbundwerkstoffen vor ihrer Einbettung in das Matrixmaterial. Bei dieser Verwendung löst sich das Polyhydroxyether Fasermaterial bei einer Temperatur oberhalb seiner Glasumwandlungstemperatur vollständig in dem Matrixmaterial auf, wodurch sich die Verstär-

kungsfasern weitgehend knickfrei anordnen können. Zusätzlich vernetzt es mit dem Matrixmaterial zu einer homogenen Matrix und bildet dadurch keine störende dritte Phase im Verbundwerkstoff. Verbessert wird auch die Matrix-Verstärkungsfasern-Kompatibilität. Die Biegefestigkeit von Probeplatten konnte im Vergleich zu der von Referenzplatten mit Polyesterfilament um 12% verbessert werden.

EP 1 705 269 A1

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

- 5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermoplastisches Fasermaterial, das aus einem Polyhydroxyether enthaltenden Rohstoff gesponnen ist, Verfahren zu seiner Herstellung sowie besondere Verwendungen dafür.

STAND DER TECHNIK

- 10 **[0002]** Zur Herstellung von synthetischen Fasern aus Polymeren wird heute bevorzugt das Schmelzspinnverfahren eingesetzt, weil es besonders wirtschaftlich ist. Nur noch für Polymere, welche sich nicht aus der Schmelze spinnen lassen, wird auf andere Spinnverfahren wie z.B. das Lösungsspinnen zurückgegriffen.
- 15 **[0003]** Schmelzspinnen setzt voraus, dass das zu verspinnende Polymer thermoplastisch ist und dass es im Schmelzustand unter Druck und bei der erforderlichen Extrusionstemperatur ausreichend stabil ist, das heisst, dass es weder abbaut noch aufbaut oder vernetzt. Polyhydroxyether ist ein thermoplastisches Polymer, das an vielen Materialien hervorragend anhaftet und auf Grund dieser Eigenschaft für eine Vielzahl von Applikationen gerne verwendet wird. Bei erhöhten Temperaturen ist es jedoch sehr wenig stabil, was gemäss US 3,375,297 seine Verwendung in Fällen einschränkt oder überhaupt verhindert, in denen Widerstandsfähigkeit gegenüber erhöhten Temperaturen erforderlich ist. Demzufolge sind insbesondere beim Schmelzspinnen Schwierigkeiten zu erwarten, da hier die Extrusionstemperatur wegen der feinen Kapillaren in der Düsenplatte der Spindüse deutlich weiter über der Erweichungstemperatur liegen muss als bei anderen Extrusionsverfahren.
- 20 **[0004]** In US 3,405,199 wird eine flammgeschützte, schlagzähe Formulierung basierend auf Polyhydroxyether beschreiben, welche für gängige thermoplastische Verarbeitungsverfahren wie z.B. Extrusion geeignet ist. Unter anderem wird an einer Stelle im Text die Möglichkeit erwähnt, Polyhydroxyether thermisch in eine nützliche Kontur zu formen, wie z.B. in einen Film oder eine Faser. Es wird aber weder näher beschrieben, wie dies bewerkstelligt werden kann, noch was für besondere Eigenschaften eine solche Faser aufweist, noch wozu so eine Faser verwendet werden könnte.
- 25 **[0005]** Bei der Herstellung von Bauteilen aus Faserverbundwerkstoffen mit in einer Matrix eingebetteten Verstärkungsfasern werden Fäden aus synthetischen Fasern, vor allem Polyesterfäden (PET), als Hilfsfäden zur Stabilisierung der Verstärkungsfasern vor ihrer Einbettung in die Matrix eingesetzt.
- 30 **[0006]** Bei mattenförmigen Unidirektionalen Gelegen (sogenannten UDs), wie sie für die Herstellung von Bauteilen aus Faserverbundwerkstoffen häufig eingesetzt werden, dient der Hilfsfaden dazu, die parallel zueinander liegen Verstärkungsfasern in ihrer parallelen Lage zu fixieren und die Gelege dadurch als zusammenhängende Matten handhabbar zu machen.
- 35 **[0007]** Beim sogenannten Liquid Moulding (LM) Verfahren oder damit verwandten Verfahren wie Resin Transfer Moulding (RTM), Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding (VARTM), Resin Film Infusion (RFI), Liquid Resin Infusion (LRI) und Resin Infusion Flexible Tooling (RIFT) werden die Verstärkungsfasern ohne Matrixmaterial zu einer Preform zusammengefügt und erst anschliessend z.B. in einer Form mit dem Matrixmaterial zusammengebracht. Damit das Preform während seines Aufbaus, seinem Handling und der Injektion oder Infusion des Matrixmaterials seine Form behält, werden die Verstärkungsfasern durch Stick-, Näh- oder Webtechniken mit dem Hilfsfaden stabilisiert, d.h. fixiert.
- 40 **[0008]** Der Hilfsfaden hat im fertigen Bauteil verschiedene Nachteile. Unter anderem werden die Verstärkungsfasern an den Kreuzungspunkten mit dem Hilfsfaden geknickt, wodurch sie nicht ideal in der Hauptkraftflussrichtung orientiert sind, was zu einer nicht unerheblichen Schwächung des Bauteils führen kann. Auch seine unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften, wie z.B. sein unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizient, können das Bauteil schwächen. Weitere Nachteile, die auftreten können, sind Schrumpfung oder eine raue Oberfläche des Bauteils.
- 45 **[0009]** Eine Verbesserung bringt hier der Einsatz von GRILON® Schmelzgarnen der Firma EMS mit tiefem Schmelzpunkt, idealerweise 60°C oder 85°C. Diese teilkristallinen Garne schmelzen beim Aushärten der Matrix und gehen je nach Bedingungen teilweise oder vollständig in Lösung, so dass sich die Verstärkungsfasern besser im Bauteil anordnen können. Das polymere Schmelzgarnmaterial bleibt im Bauteil neben Verstärkungsfaser und Matrix als dritte Phase als solches jedoch erhalten. Mit seinen anderen physikalischen Eigenschaften, wie z.B. wiederum einem unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten, schwächt es das Bauteil.
- 50 **[0010]** Zur Verbesserung der Haftung zwischen dem Matrixmaterial und den Verstärkungsfasern in Faserverbundwerkstoffen ist es bekannt, die Verstärkungsfasern vor ihrer Einbettung im Matrixmaterial mit einem Haftvermittler, einem sogenannten Sizing Agent vorzubehandeln. Wegen ihrer bereits erwähnten guten Hafteigenschaften wurden auch Polyhydroxyether als solche Sizing-Agents bereits eingesetzt, wie dies z.B. in US 6020063 oder in WO9101394A1 beschrieben ist. In US 6020063 ist im übrigen die chemische Strukturformel von Polyhydroxyether angegeben. Sizing Agents aus Polyhydroxyether haften gut an den wichtigsten Verstärkungsfasern wie Glasfasern und Kohlefasern und sind kompatibel mit üblichen Matrixsystemen auf Basis von Epoxy, ungesättigten Polyester, Cyanatester, Urethan, Phenol, Formaldehyde, Melamin oder Kombinationen davon. Sie werden in der Regel als wässrige Polymerdispersionen
- 55

aufgebracht. Zur Stabilisierung der Verstärkungsfasern bzw. einer daraus hergestellten Preform vor ihrer Einbettung in die Matrix eignen sie sich nicht.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die vorliegende Erfindung geht von der Erkenntnis aus, dass sich aus Polyhydroxyether trotz seiner geringen Stabilität gegenüber erhöhten Temperaturen sogar durch Schmelzspinnen in wirtschaftlicher Weise ein thermoplastisches Fasermaterial mit einer im wesentlichen amorphen Struktur herstellen lässt, welches mit besonderem Vorteil zur Stabilisierung der Verstärkungsfasern bzw. einer daraus hergestellten Preform vor ihrer Einbettung in die Matrix von Faserverbundwerkstoffen verwendbar ist.

[0012] Bei dieser Verwendung löst sich das Polyhydroxyether Fasermaterial bei einer Temperatur oberhalb seiner Glasumwandlungstemperatur vollständig in dem Matrixmaterial auf, wodurch beispielsweise das Knickproblem bezüglich der Verstärkungsfasern eliminiert wird. Zusätzlich vernetzt es jedoch mit dem Matrixmaterial bei dessen Aushärtung zu einer homogenen Matrix. Die Vernetzung erfolgt auf Grund sowie an den sich entlang der Molekülkette vielfach wiederholenden OH-Gruppen. Das Polyhydroxyether Fasermaterial wird auf diese Weise in der Matrix integriert und kann sich nicht länger negativ auf die mechanischen Eigenschaften des Bauteils auswirken. Im Ergebnis entsteht ein Verbundwerkstoff der nur aus den zwei Phasen, nämlich Verstärkungsfasern und Matrix, besteht. Das Problem der Inkompatibilität von Matrix und Hilfsfasern bzw. Hilfsfasermaterial wird eliminiert.

[0013] Da die chemischen Eigenschaften der eingangs erwähnten Sizing Agents und des Polyhydroxyether Fasermaterials nach der Erfindung im wesentlichen identisch sind, wird durch den Einsatz des erfindungsgemässen Materials die Matrix-Verstärkungsfasern-Kompatibilität ebenfalls nicht gestört, sondern im Gegenteil noch verbessert.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist gemäss einem ersten Aspekt der Erfindung ein thermoplastisches Fasermaterial, gesponnen aus einem Polyhydroxyether enthaltenden Rohstoff, wobei der Rohstoff Polyhydroxyether als einziges Polymer enthält, wobei der Polyhydroxyether eine im wesentlichen amorphe Struktur, ein Molekulargewicht M_w von 10'000 bis 80'000 Daltons sowie eine Glasumwandlungstemperatur T_g von maximal 100°C aufweist.

[0015] Molekulargewicht M_w bedeutet den gewichtsbezogenen Mittelwert des Molekulargewichts. Bevorzugt beträgt dieser Wert 20'000 bis 60'000 Daltons, insbesondere 30'000 bis 55'000 Daltons. Diese Polymere sind thermoplastisch und linear im Gegensatz zum chemisch verwandten Epoxy, was für das Faserspinnen von grosser Bedeutung ist. Unter geeigneten Abkühlbedingungen erstarren sie vollständig amorph. Dies ist von Vorteil bei der vorerwähnten Verwendung zur Stabilisierung der Verstärkungsfasern (bzw. einer daraus hergestellten Preform) vor ihrer Einbettung in die Matrix von Faserverbundwerkstoffen, weil sie sich dadurch leichter auflösen lassen. Ihre Glasübergangstemperatur T_g (DSC) liegt typischerweise zwischen 84° und 98°C und ist vorzugsweise kleiner als 95°C und besonders bevorzugt kleiner als 90°C.

[0016] Für Composite Anwendungen der nachstehend noch beschriebenen Art, jedoch mit tiefer Aushärtetemperatur von 60 bis 90°C, kann ein Polyhydroxyether eingesetzt werden, bei welchem mit kurzen, aufgepfropften Polycaprolacton-Seitenketten (z.B.

[0017] InChemRez® PKCP-90) die Glasübergangstemperatur T_g reduziert wurde z.B. auf einen Wert zwischen 30 und 80°C, so dass diese einige Grade unter der Aushärtetemperatur liegt. Eine Reduktion der Glasübergangstemperatur T_g kann auch durch Zugabe eines Weichmachers erreicht werden.

[0018] Damit es mit den üblichen textilen Verfahren verarbeitbar oder weiterverarbeitbar und für die bereits erwähnte, noch näher beschriebene Verwendung ohne Probleme einsetzbar ist, sollte es eine Reißfestigkeit grösser als 5 cN/tex, bevorzugt grösser als 7 cN/tex und besonders bevorzugt grösser als 9 cN/tex aufweisen.

[0019] Das erfindungsgemässe Fasermaterial kann ein Monofilament sein oder ein solches enthalten, z.B. mit einem Titer von 20 - 12'000 dtex, bevorzugt 100 - 3'000 dtex, und besonders bevorzugt von 200 - 1'500 dtex.

[0020] Das erfindungsgemässe Fasermaterial kann ein Multifilament bzw. Multifilamentgarn mit einer Mehrzahl von Einzelfilamenten sein oder ein solches enthalten, z.B. mit einem Gesamtiter von 20 - 5'000 dtex, vorzugsweise von 100 - 1'500 dtex. Die Anzahl der Einzelfilamente beträgt z.B. 10 - 120, bevorzugt 20 - 50. Das erfindungsgemässe Fasermaterial kann auch eine Stapelfaser sein oder eine solche enthalten und z.B. durch gängige Spinnverfahren weiterverarbeitet sein zu Ringgarn, Compactgarn, Rotorgarn oder Streichgarn.

[0021] Aus dem erfindungsgemässen Fasermaterial können textile Flächengebilde wie Gewebe, Gestricke, Gewirke, Vliese, Filze, Gelege oder dergleichen hergestellt werden.

[0022] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist gemäss einem zweiten Aspekt der Erfindung ein Schmelzspinnverfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Fasermaterials gemäss dem vorbeschriebenen ersten Aspekt der Erfindung. Der erwähnte geringen Stabilität von Polyhydroxyether gegenüber erhöhten Temperaturen wird hierbei durch eine besondere Verfahrensführung Rechnung getragen. Das erfindungsgemässe Schmelzspinnverfahren weist deshalb nachstehende Merkmale auf:

- die Temperatur des Polyhydroxyethers in der Schmelze beträgt 160 - 300°C, bevorzugt 180 - 280°C und besonders

bevorzugt 190 - 240°C;

- der Druck des Polyhydroxyethers in der Schmelze beträgt 50 - 100 bar;
- die Verweilzeit des Polyhydroxyethers in der Schmelze beträgt weniger als 15 Minuten, bevorzugt weniger als 10 Minuten und besonders bevorzugt weniger als 8 Minuten;
- die Abkühlung der Fäden wird wirksam und der Spinn temperatur angepasst gestaltet.

[0023] Unter einer wirksamen und angepassten Abkühlung wird insbesondere verstanden:

- eine genügende Separierung der Einzelfilamente durch Verwendung einer Düsenplatte mit einer Kapillarendichte kleiner als 0.25 Löcher/cm² ;
- das schmelzgesponnene Material wird durch Anblasen mit Blasluft gekühlt, wobei die Blasluft auf 10 - 20 °C vorgekühlt ist;
- das schmelzgesponnene Material wird durch Anblasen mit Blasluft gekühlt, wobei der Blasluftverbrauch 200 - 300 m³/kg beträgt, wenn hohe Spinn temperaturen von mindestens 240°C zum Einsatz kommen, und kleiner als 200 m³/kg, wenn niedrigere Spinn temperaturen kleiner als 240°C eingesetzt werden;
- die Konvergenzlänge beträgt 4 - 6 m.

[0024] Beim Blasluftverbrauch bedeutet die Einheit m³/kg, dass es sich um den spezifischen Blasluftverbrauch bezogen auf den Polymerdurchsatz handelt, d.h. um das Verhältnis des Blasluftmengenstroms (in m³ Blasluft pro Zeiteinheit) zum Polymermassenstrom (in kg pro gleiche Zeiteinheit), der als Durchsatz durch die Spinnmaschine geht bzw. in Form der Polymerfäden produziert wird.

[0025] Bevorzugte Ausführungsarten des erfindungsgemässen Verfahrens sind durch eines oder mehrere der nachstehenden Merkmale gekennzeichnet:

- es wird eine Düsenplatte mit 10 - 100 Kapillaren, bevorzugt mit 20 - 50 Kapillaren verwendet;
- es wird eine Düsenplatte mit Kapillaren im Durchmesser von 0.35 - 0.80 mm, vorzugsweise von 0.40 - 0.60 mm, verwendet;
- das schmelzgesponnene Material wird mit einer Geschwindigkeit zwischen 800 - 1800 m/min, bevorzugt zwischen 1200 - 1600 m/min, abgezogen;
- das schmelzgesponnene Material wird um einen Faktor von 1.1 - 1.8 nachverstreckt um die Reissdehnung auf unter 150%, bevorzugt unter 100% und besonders bevorzugt unter 80% zu reduzieren;
- das schmelzgesponnene Material wird mit einer Geschwindigkeit von 1000 - 3000, bevorzugt 1500 - 2500 m/min aufgewickelt.

[0026] Bei niederen Spinn temperaturen von unter 240°C reicht eine verringerte Blasluftmenge im Bereich von 10 m³/kg - 200 m³/kg aus. Gegebenenfalls reicht auch noch weniger, d.h. wenn die anderen Bedingungen schon genügen, kann sogar ganz auf eine aktive Anblasung verzichtet werden. In letzterem Fall kühlen sich die Spinnfäden einfach passiv an der Umgebungsraumluft auf der Konvergenzstrecke, d.h. auf dem Weg zwischen dem Austritt aus der Düsenplatte und dem ersten Fadenführungsorgan, ab.

[0027] Das erfindungsgemässe Schmelzspinnverfahren kann im Übrigen ein Verfahren zum Spinnen von Kabeln mit anschliessendem Strecken und Schneiden zu Stapelfasern, ein Verfahren mit einstufigem Spinnstrecken von Stapelfasern, ein Bulk Continuous Filament Spinnen (BCF), ein Filamentspinnen von Partially Oriented Yarn (POY) oder Fully Drawn Yarn (FDY), ein Elektrosinnen von Mikrofasern oder auch ein Verfahren mit Spinnen von Monofilamenten in Luft oder in ein Wasserbad sein.

[0028] Dass vorstehend lediglich ein Schmelzspinnverfahren als Aspekt der Erfindung angegeben ist, soll nicht heissen, dass das thermoplastische Fasermaterial nach der Erfindung nur durch Schmelzspinnen herstellbar wäre. Das angegebene Schmelzspinnverfahren ist wegen seiner Wirtschaftlichkeit jedoch bevorzugt.

[0029] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist gemäss einem dritten Aspekt der Erfindung die Verwendung eines

thermoplastischen Fasermaterials wie vorstehend als erfindungsgemäss definiert bei der Herstellung von Bauteilen aus Faserverbundwerkstoffen mit in einer Matrix eingebetteten Verstärkungsfasern zur Fixierung der Verstärkungsfasern in einer definierten geometrischen Anordnung vor ihrer Einbettung in der Matrix.

[0030] Die Verstärkungsfasern können hierbei mit einem aus dem thermoplastischen Fasermaterial hergestellten Faden, insbesondere durch Stick-, Näh- und/oder Webtechniken, fixiert werden.

[0031] Die Verstärkungsfasern können auch mit einem aus dem thermoplastischen Fasermaterial hergestellten textilen Flächengebilde fixiert werden, indem ein solches Flächengebilde insbesondere in Form eines aus Stapelfasern hergestellten sog. Nonwovens z.B. zwischen die Lagen eines multiaxialen Geleges aus Verstärkungsfasern eingelegt wird. Indem das Polyhydroxyether Material unter Wärmeeinfluss viskos und klebrig wird, können die Verstärkungsfasern durch Anwendung von Wärme und ggf. Druck miteinander verbunden werden.

[0032] Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung einer stabilisierten Preform besteht darin, ein Flächengebilde, z.B. ein Gewebe oder ein Gelege, bestehend aus einer Mischung von Verstärkungsfasern und Polyhydroxyether Fasermaterial nach der Erfindung in einer Heisspresse oberhalb der Erweichungstemperatur des Polyhydroxyether Fasermaterials zu verpressen und zu formen. Dabei schmilzt das Polyhydroxyether Fasermaterial und dient als Schmelzklebstoff, welcher die Preform nach dem Abkühlen und Erstarren stabilisiert und zusammenhält. Während der Injektion des Matrixmaterials bleibt der Polyhydroxyether Schmelzkleber mechanisch stabil und erst während dem Aushärten des Matrixmaterials löst er sich in diesem auf und vernetzt mit dem Matrixmaterial zu einer homogenen Matrix.

[0033] Das erfindungsgemässe Fasermaterial lässt sich besonders gut zusammen mit Verstärkungsfasern aus Glas, Kohlenstoff, Aramid, Polybenzoxazol, Polybenzimidazol und/oder aus anderen, sogenannten "rigid rod" Polymeren verwenden sowie mit Matrixmaterialien aus einem vernetzbaren Harzsystem wie Epoxyharz, ungesättigtem Polyesterharz, Isocyanatesterharz, Phenolharz, Formaldehyde-Phenolharz, Melaminharz oder aus einer Kombination dieser Harze. Im Verbundbauteil könnte die Matrix auch komplett aus Polyhydroxyether bestehen.

[0034] Sofern eine Matrix aus einem vernetzbaren Harzsystem verwendet wird, ist es bevorzugt, wenn dieses wenigstens eine der folgenden vernetzenden Komponenten beinhaltet:

- ein Polyisocyanat;
- eine Carbonsäure;
- ein Anhydrid, insbesondere ein zyklisches Anhydrid;
- ein Phenolharz, insbesondere ein butyliertes Phenolharz;
- ein Melaminharz, insbesondere ein methyliertes Melaminharz;
- ein zyklisches Oxidharz und katalytische Mengen einer starken Säure.

[0035] Bei der Aushärtung des Harzsystems sollte die Temperatur höher sein als die Glasumwandlungstemperatur T_g des in dem erfindungsgemässen Fasermaterial eingesetzten Polyhydroxyethers, so dass sich erfindungsgemäss das Fasermaterial in der Matrix löst und mit dieser vernetzt.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0036] Das erfindungsgemässe Polyhydroxyether Fasermaterial wird bevorzugt durch Schmelzspinnen hergestellt. Insbesondere bevorzugt wird ein Spinnstreckverfahren.

[0037] Für die nachstehend beschriebenen Beispiele wurde eine von der EMS-CHEMIE AG entwickelte und gebaute Spinnstreckmaschine mit Kühlung durch Querstrom-Anblasung und mit abschliessender Aufwicklung verwendet.

BEISPIEL 1

[0038] Als Rohstoff wurde ein handelsübliches Polyhydroxyether, wie es z.B. die Firma InChem unter dem Namen InChemRez® PKHH Phenoxyl Resin vertreibt, mit einem Molekulargewicht M_w von 52'000 Daltons verwendet. Seine Glasübergangstemperatur T_g (DSC) lag bei 92 °C. Die Verwendung einer InChemRez® Qualität mit höherem oder tieferem Molekulargewicht oder die Verwendung eines ähnlichen Rohstoffes von einem anderen Hersteller wäre ebenfalls möglich.

[0039] Das Polyhydroxyether Polymer wurde in Form von Pellets der Spinnmaschine zugeführt. Bei Bedarf können über eine volumetrische oder bevorzugt über eine gravimetrische Dosiereinheit Hitze- und UV-Stabilisatoren oder andere Additive in dieser Phase noch zugegeben werden.

[0040] Die Pellets wurden vorgängig getrocknet auf eine Restfeuchte von kleiner als 0.01 % H₂O, um eine Bildung von Wasserdampfblasen in der Schmelze zu verhindern. In den gesponnenen Filamenten führen solche Blasen zu Fehlstellen, an denen es bereits bei geringster mechanischer Beanspruchung zu einem Abreissen kommen kann. Um den Rohstoff schonend zu behandeln, wurde zum Trocknen ein Vakuumtaumeltrockner eingesetzt. Getrocknet wurde

15 Stunden bei 80°C.

[0041] Im vorliegenden Falle lässt sich jedoch auch durch sehr gutes vorgängiges Trocknen eine Blasenbildung in der Schmelze nicht völlig vermeiden. Auf Grund der begrenzten thermischen Stabilität des Polyhydroxyether Polymers entsteht in der Schmelze durch Abspaltung von Hydroxylgruppen zusätzlicher Wasserdampf. Diesem unerwünschten Effekt kann durch eine kurze Verweilzeit und/oder niedrige Temperatur in der Schmelze entgegengewirkt werden.

[0042] Wie sich gezeigt hat wird die Blasenbildung bei Schmelzeverweilzeiten von mehr als 15 Minuten so stark, dass ein kontinuierliches Abziehen der Filamente so gut wie nicht mehr möglich ist, weil die noch schmelzeförmigen Filamente an den Schwachstellen mit zu grossen oder zu vielen Blasen reissen. Die Verweilzeit sollte daher weniger als 15 Minuten betragen. Bevorzugt beträgt die Verweilzeit weniger als 10 Minuten und besonders bevorzugt sogar weniger als 8 Minuten.

[0043] Zur Erzielung so kurzer Verweilzeiten wurden die Spinnmaschine und die Spinnparameter geeignet ausgelegt, u.a. durch Einsatz nur eines Extruders pro Spinn Düse und damit einer relativ kurzen Schmelzeleitung sowie einer volumenoptimierten Spinn Düse.

[0044] Die Extruder- und Spinnkopftemperatur sollte an die Schmelzviskosität, respektive an das Molekulargewicht des Polymeren angepasst sein, damit das Material ausreichend dehnfähig ist und keine Sprödbüche unmittelbar nach dem Spinnkopf auftreten, wo der Spinnverzug gross ist. Für InChemRez®-PKHH liegen diese ca 100° über dessen Fließbeginnntemperatur, das heisst bei 240 bis 300°C, bevorzugt bei 260 bis 280°C., Die Düsenplatte wies Kapillaren mit einem Durchmesser von 0.5 mm auf, wobei Durchmesser von 0.35 bis 0.80 mm ebenfalls möglich wären. Damit stellte sich ein Düsendruck von ca. 50 bis 100 bar ein, was eine gleichmässige Verteilung der Schmelze auf alle Kapillaren (Düsenlochbohrungen) garantierte.

[0045] In Folge des beim Austritt der Schmelze aus den Kapillaren stattfindenden Druckverlustes tendieren die vor-erwähnten, in der Schmelze vorhandenen Gasblasen dazu, sich auszudehnen oder es bilden sich sogar neue Blasen. Um auch in dieser Phase die Blasenbildung einzudämmen, wurde für eine intensive Abkühlung der aus den Kapillaren austretenden, frisch gesponnenen Einzelfilamente gesorgt. Durch die intensive Abkühlung erhöht sich die Viskosität der Schmelze so schnell, dass den Blasen für die Bildung und/oder Ausdehnung nur wenig Zeit bleibt. (Wenn hingegen mit niedriger Schmelzetemperatur gesponnen wird, sind die Anforderungen an die nachfolgende Abkühlung geringer.)

[0046] Die Düsenplatte war bei einem Durchmesser von 180 mm mit nur 40 Kapillaren versehen. Die Kapillarendichte war damit kleiner als 0.25 Löcher/cm². Sie war damit auch etwa 10 mal kleiner als beim Schmelzspinnen beispielsweise von Polyester oder Polyamid üblich. Der gegenseitige Abstand der aus den Kapillaren austretenden Einzelfilamente war dadurch umgekehrt vergleichsweise gross und der durch die Einzelfilamente gebildete FadenNorhang vergleichsweise besonders gut durchlässig. Dies ermöglichte einen optimalen Durchtritt des Blasluftstromes und dadurch eine sehr wirksame Abkühlung der Einzelfilamente. Im vorliegenden Beispiel (mit hoher Schmelzetemperatur) lag der Blasluftverbrauch bei 200 - 300 m³/kg. Für eine weitere Optimierung der Abkühlung wurde die Blasluft zusätzlich auf ca. 16°C vorgekühlt ist. Wie erwähnt, wurde im Querstrom angeblasen. Eine Zentralanblasung wäre auch möglich und eventuell sogar vorzuziehen.

[0047] Die Konvergenzlänge zwischen Düsenplatte und einer Präparationseinrichtung vor der dem ersten Galettenduo betrug ca. 5 m und war damit um einiges grösser als diejenigen, die beim Schmelzspinnen der üblichen Faserpolymere zur Anwendung kommen. Die Einzelfilamente hatten dadurch verhältnismässig viel Zeit zum Abkühlen und zum Verlust ihrer Klebrigkeit.

[0048] Um ein Multifilament bzw. Multifilamentgarn von 500 dtex mit den 40 Einzelfilamenten zu erhalten wurde bei einem Durchsatz von 90 g/min pro Spinn Düse mit 1200 m/min mit Galettenduos abgezogen und gleich um einen Faktor 1.5 verstreckt auf eine Wickelgeschwindigkeit von 1800 m/min.

[0049] Die Galettenduos waren beheizt, um das aus den Einzelfilamenten gebildete Multifilamentgarn nach dem Verstrecken bei Temperaturen zwischen 80 und 120°C zu fixieren. Durch eine leichte Relaxation von 0 bis 3% zwischen Galettenduo 2 und Galettenduo 3 konnte die Fixierung weiter verbessert und ein störendes Schrumpfen in der Weiterverarbeitung weitgehend verhindert werden.

[0050] Das so hergestellte Polyhydroxyether Multifilamentgarn hatte folgende Eigenschaften:

Titer	tex	50
Anzahl Einzelfilamente	f	40
Reisskraft	N	5,5
Reissfestigkeit	cN/tex	11

EP 1 705 269 A1

(fortgesetzt)

Titer	tex	50
Reissdehnung	%	41
Reissenergie	N cm	102
Glasübergangstemperatur	°C	93

BEISPIEL 2

[0051] Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz eines Polyhydroxyethers mit niedrigerem Molekulargewicht. Es wurde InChemRez® PKHB+ mit einem Molekulargewicht Mw von 32'000 Daltons eingesetzt.

[0052] Es wurde die gleiche Spinnanlage wie in Beispiel 1 eingesetzt und es wurde gleich vorgegangen. Die tiefere Schmelzviskosität ermöglichte reduzierte Spinntemperaturen von 200 bis 220°C, bei welchen das Material unter der Spinn Düse immer noch genug dehnfähig war. Auf diesem niedrigeren Temperaturniveau konnte die Gasblasenbildung in der Schmelze vermieden werden. Somit war keine intensive Anblasung der Filamente mehr notwendig.

[0053] Die tiefere Extrusionstemperatur verlangte aber andererseits auch mildere Abkühlbedingungen, damit der frische Faden seine Streckbarkeit behält, deshalb wurde der Kühlluftstrom auf 10-50m³/kg reduziert.

[0054] Es wurde eine Spinn Düse mit 28 Löchern verwendet, das heisst die Lochdichte war noch geringer als bei Beispiel 1.

[0055] Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 1500m/min und es konnte nur eine Endverstreckung um den Faktor 1.1 - 1.2 eingestellt werden. Vor dem Aufwickeln wurden die Filamente luftverwirbelt mit einem Heberlein Polyjet SP25 für besseren Fadenschluss.

[0056] Das hergestellte Polyhydroxyether Multifilamentgarn hatte folgende Eigenschaften:

Titer	tex	50
Anzahl Einzelfilamente	f	28
Reisskraft	N	4.7
Reissfestigkeit	cN/tex	9.4
Reissdehnung	%	38
Glasübergangstemperatur	°C	85

[0057] Durch das tiefere Molekulargewicht als in Beispiel 1 hatte das Garn eine etwas geringere Reissfestigkeit, dafür war der Spinnprozess stabiler und das Garn zeigte kaum gebrochene Einzelfilamente.

BEISPIEL 3

[0058] Auf einer von EMS-CHEMIE entwickelten und gebauten Pilot-Stapelfaseranlage wurden 10 Spulen von Beispiel 1 mit diesem Polyhydroxyether Multifilamentgarn parallel über Kopf abgezogen und gefacht, lufttexturiert und zu Stapelfasern geschnitten mit einer Stapellänge von 80 mm.

[0059] Da dieses Verfahren für grössere Mengen nicht wirtschaftlich ist, empfiehlt sich das Spinnstrecken auf einer EMS - ESPE Stapelfaseranlage.

[0060] Die Anwendungseigenschaften des Polyhydroxyether Fasermaterials wurden durch Tests wie folgt ermittelt:

[0061] Das Auflöseverhalten in Epoxidharz (Araldite® PY 306 von Huntsman) wurde mit einem Heiztischmikroskop untersucht (Leitz DMRBE von Leica mit FP 82 Heiztisch und FP90 Prozessor von Mettler Toledo). Nach 2 Stunden bei isotherm 180°C waren keine Polyhydroxyether Fasern mehr erkennbar.

[0062] Die Vernetzung wurde durch einen Extraktionstest überprüft. Dazu wurden 10% kurz geschnittene Polyhydroxyether Fasern in Epoxy (Araldite® PY306 von Huntsman, Araldite® MY0510 von Huntsman, EPIKURE™ 3601 von Resolution Performance Products) gelöst und ausgehärtet. Die gegossene Platte wurde unter Kühlung mit Trockeneis gemahlen, und Partikel kleiner als 60 Micron abgeschieden. Als Referenz wurde eine Platte ohne Polyhydroxyether Fasern und eine mit 10% Polyesterfasern (GRILENE® F3 6.7dtex) hergestellt und auf dieselbe Art präpariert. Die Pulverfraktionen >60 Micron wurde in m-Kresol (Merck) während 2 Stunden bei 95°C unter Rühren extrahiert. Das Polyhydroxyether Fasermaterial hatte sich unter diesen Bedingungen vollständig aufgelöst.

[0063] Nach Trocknung und Rückwägen der Pulverfraktionen wurden folgende Gewichtsverluste ermittelt:

Probe	Gewichtsverlust
Epoxy ohne Fasern	2.1 %
Epoxy mit 10% Polyhydroxyether Faser	2.8%
Epoxy mit 10% Polyester Faser	10.7%

[0064] Das Resultat zeigt, dass der grösste Teil des Polyhydroxyether Fasermaterials mit dem Epoxyharz reagiert hatte und nicht mehr löslich war im Gegensatz zu der Polyesterfaser, welche nicht vernetzt werden konnte.

[0065] Die mechanischen Eigenschaften wurden an Kohlefaser - Epoxy Verbundwerkstoffplatten geprüft. Es wurde ein 1200 mm breites UD Gewebe hergestellt mit einer Kohlefaser T-700S 6K von der Firma Toray. Im Schuss wurde alle 10 mm zur Fixierung ein Polyhydroxyether Multifilamentgarn 500 dtex f40 eingewoben. Als Referenz wurde eine Probe mit einem kommerziell verfügbaren Polyester Filamentgarn Trevira® (330 dtex) eingesetzt, also ein feinerer Faden, welcher auf Grund des dünneren Querschnittes weniger stören sollte.

[0066] Referenz- und Probeplatte wurden mit Epoxyharz (Araldite ® PY306 von Huntsman, Araldite ® MY051 0 von Huntsman, EPIKURE™ 3601 von Resolution Performance Products) imprägniert. 5 Lagen wurden aufeinandergelegt in den Winkeln 0°/+45°/90°/-45°/0° und in einer Presse (PSO Presse von OMS, IT) während 2.5 Stunden bei 180°C ausgehärtet.

[0067] Die Biegefestigkeit der Probeplatte mit Polyhydroxyether Fasermaterial nach der Erfindung konnte im Vergleich zur Referenzplatte mit Polyesterfilament um 12% verbessert werden.

[0068] Hierzu trägt bei, dass die Verwendung des erfindungsgemässen Fasermaterials nach seiner Auflösung und Vernetzung mit dem Matrixmaterial die Verstärkungsfaser-Matrix-Haftung im Verbundwerkstoff verbessert.

[0069] Stickversuche für das Tailored Fiber Placement TFP wurden auf einer Versuchs-Bandlegemaschine von Moun-tek /Tajima, DE gefahren. Ein Polyhydroxyether Multifilamentgarn wurde vorgängig mit 300 T/m Z hochgedreht um bessere Laufeigenschaften in der Nadel zu erreichen. Auf Grund seines grossen Querschnittes musste eine Spezialnadel eingesetzt werden. Es konnten Geschwindigkeiten bis 500 rpm gefahren werden.

Patentansprüche

1. Thermoplastisches Fasermaterial, gesponnen aus einem Polyhydroxyether enthaltenden Rohstoff, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rohstoff Polyhydroxyether als einziges Polymer enthält, wobei der Polyhydroxyether eine im wesentlichen amorphe Struktur, ein Molekulargewicht M_w von 10'000 bis 80'000 Daltons sowie eine Glasumwandlungstemperatur T_g von maximal 100°C aufweist.
2. Thermoplastisches Fasermaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyhydroxyether ein Molekulargewicht M_w von 20'000 bis 60'000 Daltons und bevorzugt zwischen 30'000 bis 55'000 Daltons aufweist.
3. Thermoplastisches Fasermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyhydroxyether eine Glasumwandlungstemperatur T_g kleiner als 95°C und bevorzugt kleiner als 90°C aufweist.
4. Thermoplastisches Fasermaterial nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyhydroxyether zur Absenkung seiner Glasumwandlungstemperatur T_g auf einen Wert zwischen 30 und 80°C chemisch, vorzugsweise durch Aufpfropfen von kurzen Polycaprolacton-Seitenketten, modifiziert ist.
5. Thermoplastisches Fasermaterial nach einem der Ansprüche 1 - 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Reissfestigkeit grösser als 5 cN/tex, bevorzugt grösser als 7 cN/tex und besonders bevorzugt grösser als 9 cN/tex aufweist.
6. Thermoplastisches Fasermaterial nach einem der Ansprüche 1 - 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Monofilament mit einen Titer von 20 - 12'000 dtex, bevorzugt 100 - 3'000 dtex, und besonders bevorzugt von 200 - 1'500 dtex, ist oder enthält.
7. Thermoplastisches Fasermaterial nach einem der Ansprüche 1 - 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Multifilament mit einer Mehrzahl von Einzelfilamenten mit einen Gesamtiter von 20 - 5000 dtex, vorzugsweise 100 - 1000 dtex, ist oder enthält.

8. Thermoplastisches Fasermaterial nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Multifilament mit 10 - 120, bevorzugt 20 - 50, Einzelfilamenten ist oder enthält.
- 5 9. Thermoplastisches Fasermaterial nach einem der Ansprüche 1 - 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Stapelfaser ist oder enthält.
10. Thermoplastisches Fasermaterial nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es aus Stapelfaser zu Ringgarn, Compactgarn, Rotorgarn oder Streichgarn weiterverarbeitet ist.
- 10 11. Thermoplastisches Fasermaterial nach einem der Ansprüche 1 - 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zu einem textilen Flächengebilde wie einem Gewebe, einem Gestricke, einem Gewirke, einem Vlies, einem Filz oder einem Gelege weiterverarbeitet ist.
- 15 12. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Fasermaterials nach einem der Ansprüche 1 - 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Schmelzspinnverfahren ist und die nachstehenden Merkmale aufweist:
 - die Temperatur des Polyhydroxyethers in der Schmelze beträgt 160 - 300°C;
 - der Druck des Polyhydroxyethers in der Schmelze beträgt 50 - 100 bar;
 - die Verweilzeit des Polyhydroxyethers in der Schmelze beträgt weniger als 15 Minuten;
 - 20 - die Abkühlung des schmelzgesponnenen Materials wird wirksam und der Spinn temperatur angepasst gestaltet.
13. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur des Polyhydroxyethers in der Schmelze 180 - 280°C und bevorzugt 190 - 240°C beträgt.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verweilzeit des Polyhydroxyethers in der Schmelze weniger als 10 Minuten und bevorzugt weniger als 8 Minuten beträgt.
- 30 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 - 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine wirksame und an die Temperatur des Polyhydroxyethers in der Schmelze angepasste Abkühlung des schmelzgesponnenen Materials folgendermassen erreicht wird:
 - es wird eine Düsenplatte mit einer Kapillarendichte kleiner als 0.25 Löcher/cm² verwendet;
 - das schmelzgesponnene Material wird durch Anblasen mit Blasluft gekühlt, wobei die Blasluft auf 10 - 20 °C vorgekühlt ist;
 - 35 - der Blasluftverbrauch beträgt 200 - 300 m³/kg, wenn Spinn temperaturen grösser als 240°C eingesetzt werden und kleiner als 200 m³/kg, wenn Spinn temperaturen kleiner als 240°C eingesetzt werden;
 - die Konvergenzlänge beträgt 4 - 6 m.
- 40 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 - 15 **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Merkmale aufweist:
 - es wird eine Düsenplatte mit 10 - 100 Kapillaren, bevorzugt mit 20 - 50 Kapillaren, verwendet;
 - es wird eine Düsenplatte mit Kapillaren im Durchmesser von 0.35 - 0.8 mm, vorzugsweise von 0.40 - 0.60 mm, verwendet;
 - 45 - das schmelzgesponnene Material wird mit einer Geschwindigkeit zwischen 800 - 1800 m/min, bevorzugt zwischen 1200 - 1600 m/min, abgezogen;
 - das schmelzgesponnene Material wird um einen Faktor von 1.1 - 1.8 nachverstreckt, um die Reissdehnung auf unter 150%, bevorzugt auf unter 100% und besonders bevorzugt auf unter 80% zu reduzieren;
 - 50 - das schmelzgesponnene Material wird mit einer Geschwindigkeit von 1000 - 3000 m/min, bevorzugt 1500 - 2500 m/min aufgewickelt.
17. Verwendung eines thermoplastischen Fasermaterials nach einem der Ansprüche 1 - 11 bei der Herstellung von Bauteilen aus Faserverbundwerkstoffen mit in einer Matrix eingebetteten Verstärkungsfasern zur Fixierung der Verstärkungsfasern in einer definierten geometrischen Anordnung vor ihrer Einbettung in der Matrix.
- 55 18. Verwendung nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verstärkungsfasern mit einem aus dem thermoplastischen Fasermaterial hergestellten Faden, insbesondere durch Stick-, Näh- und Webtechniken, fixiert werden.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 oder 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verstärkungsfasern mit einem aus dem thermoplastischen Fasermaterial hergestellten textilen Flächengebilde fixiert werden.

20. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 - 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verstärkungsfasern mit dem thermoplastischen Fasermaterial bei einer Temperatur oberhalb von dessen Erweichungstemperatur wenigstens teilweise verschmolzen werden.

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 - 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verstärkungsfasern aus Glas, Kohlenstoff, Aramid, Polybenzoxazol, Polybenzimidazol und/oder aus anderen, sogenannten "rigid rod" Polymeren bestehen.

22. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 - 21 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Matrix aus einem vernetzbaren Harzsystem wie Epoxyharz, ungesättigtes Polyesterharz, Isocyanatesterharz, Phenolharz, Formaldehyde-Phenolharz, Melaminharz oder aus einer Kombination dieser Harze besteht.

23. Verwendung nach einem der Ansprüche 17 - 22 **dadurch gekennzeichnet, dass** das vernetzbare Harzsystem wenigstens eine der folgenden vernetzenden Komponenten beinhaltet:

- ein Polyisocyanat;
- eine Carbonsäure;
- ein Anhydrid, insbesondere ein zyklisches Anhydrid;
- ein Phenolharz insbesondere ein butyliertes Phenolharz;
- ein Melaminharz, insbesondere ein methyliertes Melaminharz;
- ein zyklisches Oxidharz und katalytische Mengen einer starken Säure.

24. Verwendung nach den Ansprüchen 22 oder 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur bei der Aushärtung des Harzsystems höher ist als die Glasumwandlungstemperatur T_g des im thermoplastischen Fasermaterial eingesetzten Polyhydroxyethers.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 00 5377

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 3 405 199 A (SNEDEKER ROBERT HOWARD) 8. Oktober 1968 (1968-10-08) * Spalte 5, Zeilen 23-25 * -----	1-24	INV. D01F6/66
A,D	US 3 375 297 A (BARTH BRUCE P ET AL) 26. März 1968 (1968-03-26) * das ganze Dokument * -----	1-24	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 7. Juni 2006	Prüfer Lux, R
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 06 00 5377

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.

07-06-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3405199 A	08-10-1968	KEINE	
US 3375297 A	26-03-1968	BE 681761 A	28-11-1966
		GB 1141030 A	22-01-1969

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3375297 A [0003]
- US 3405199 A [0004]
- US 6020063 A [0010] [0010]
- WO 9101394 A1 [0010]