

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/25515 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D01F 2/00, C08J
5/18, C08L 1/02, C08B 1/00 // C08L 1:02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/03408

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. September 2000 (29.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 48 401.5 7. Oktober 1999 (07.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **ALCERU SCHWARZA GMBH** [DE/DE];
Breitscheidstrasse 148, 07407 Rudolstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAUER, Ralf-Uwe**
[DE/DE]; Am Anger 9, 07407 Rudolstadt (DE). **KIND,**
Uwe [DE/DE]; Kastanienring 37, 07407 Rudolstadt (DE).

(74) Anwalt: **BRANDENBURG, Thomas**; Frankfurter
Strasse 68, 53773 Hennef (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK,
DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT,
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE SHAPED-BODIES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSE-FORMKÖRPERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing cellulose shaped bodies such as fibers, filaments or films from TCF- or ECF bleached cellulose wherein cellulose is dissolved in an aqueous tertiary amine oxide to produce a formable cellulose solution. The cellulose solution is shaped and thereby the shaped body is formed by coagulation of the shaped solution. Said method is characterized in that in order to reduce the degree of cellulose degradation, TCF-bleached cellulose having a carboxyl group content in the range of 1 to 35 $\mu\text{mol/g}$ or ECF-bleached cellulose having a carboxyl group content in the range of 1 to 50 $\mu\text{mol/g}$ is employed. The inventive method enables said cellulose shaped-bodies to be produced having a reduced degree of cellulose degradation.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern, Filamenten oder Folien, aus TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff, bei dem man den Zellstoff in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer formbaren Celluloselösung auflöst, die Celluloselösung verformt und durch Koagulation der verformten Lösung den Formkörper bildet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verringerung des Celluloseabbaus im Verfahren einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35 $\mu\text{mol/g}$ oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50 $\mu\text{mol/g}$ einsetzt. Durch das Verfahren können Cellulose-Formkörper mit verringertem Celluloseabbau hergestellt werden.



WO 01/25515 A1

Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern, Filamenten oder Folien, aus TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff, bei dem man den gebleichten Zellstoff in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer formbaren Celluloselösung auflöst, die Celluloselösung verformt und durch Koagulation der verformten Lösung den Formkörper bildet. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines TCF- oder ECF-gebleichten Zellstoffs zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern.

Die Probleme des Viskoseverfahrens führten zur Entwicklung neuer Verfahren zur Herstellung regenerierter Cellulose-Formkörper, bei denen die Cellulose ohne chemische Modifizierung in Lösung gebracht wird. Die aus diesen Lösungen erhaltenen Fasern und Filamente werden unter der Bezeichnung "Lyocell" zusammengefaßt. Besonders geeignete organische Lösungsmittel sind tertiäre Aminoxide, insbesondere N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO). Ein Verfahren zur Bildung einer Celluloselösung in wässrigem NMMO ist aus DE-A 44 41 468 bekannt. Die Herstellung cellulosischer Formkörper aus diesen Lösungen ist in EP-A 0 574 870 beschrieben.

In dieser Lösung erfährt die gelöste Cellulose und das Lösungsmittel unter den thermischen Bedingungen einen chemischen Abbau, was zu Verfärbungen der Spinnlösung führt. Trotz intensiven Auswaschens der gebildeten cellulosischen Formkörper verbleiben färben-

- 2 -

de Stoffe in dem Formkörper, wodurch dessen Weißgrad beeinträchtigt wird. Zur Verringerung des genannten Abbaus wird daher der Spinnlösung ein Stabilisator zugesetzt. Geeignete Stabilisatoren sind aus EP-A 0 047 929 und DD 218 104 bekannt.

Aus WO 97/23666 ist bekannt, daß der Einsatz von TCF-gebleichtem Zellstoff beim Lyocell-Verfahren zu Formkörpern mit einem höheren Weißgrad führt als der Einsatz eines ECF-gebleichten Zellstoffs. Beide Zellstoffe werden mit ähnlich hohen Ausgangsweißgraden um 90% und hohen Reinheiten, insbesondere bezüglich des Ligningehalts bereitgestellt. Es erschien daher fraglich, ob der TCF-Zellstoff generell bessere Weißgrade der aus diesem Zellstoff hergestellten Cellulose-Formkörper ergibt als ein ECF-Zellstoff.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern mit verringertem Celluloseabbau ausgehend von TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff. Die Verringerung des Celluloseabbaus soll im wesentlichen ohne besondere Maßnahmen im Lyocellverfahren erreicht werden. Weitere Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Es wurden Zellstoff- und Faserweißgrade verschiedener Zellstoffprovenienzen bestimmt, die entweder ECF- oder TCF-gebleicht waren. Die Bestimmung des Weißgrades an dem Zellstoff wurde nach DIN 53145, Teil 2 durchgeführt. Die Bestimmung des Weißgrades der Faser erfolgte nach der in WO 97/23666, Seite 6, beschriebenen Methode. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad der Zellstoffe nach der Cuoxamethode betrug etwa 550. Die am Zellstoff und an der Faser gemessenen Weißgrade sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

- 3 -

Tabelle 1

Weißgrad / Zellstoffquelle	Herstellungsverfahren	Ausgangsweißgrad im Zellstoff	Weißgrad der ersponnenen Faser
Cellunier F Fa. Rayonier USA	ECF (ElementarChlor-Frei)	89,9	55,0
Temfilm Beispiel 1 Fa. Tembec Canada	TCF (TotalChlorFrei)	87,5	55,3
ALICELL Fa. Western Pulp USA	ECF	88,2	58,6
MoDo Fa. MoDo Paper	TCF	93,7	58,4
Temfilm Fa. Tembec Canada	TCF	89,2	58,6

Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß bei den ECF- oder TCF-gebleichten Zellstoffen verschiedener Provenienzen der Weißgrad in einem engen Bereich zwischen 87,5 und 93,7 liegt. Die Weißgrade der ersponnenen Fasern liegen ebenfalls eng zwischen 55,0 und 58,6 beieinander. Ein höherer Weißgrad der aus TCF-gebleichtem Zellstoff ersponnenen Faser war nicht erkennbar.

Unsere Untersuchungen haben nun ergeben, daß der Celluloseabbau im Verlauf des Lyocellverfahrens, d.h. im wesentlichen von der Bildung bis zur Koagulation der Spinnlösung, von dem Carboxylgruppengehalt des zur Bildung der Spinnlösung eingesetzten, gebleichten Zellstoffs abhängt. Dabei hat sich gezeigt, daß der Celluloseabbau der ersponnenen Faser umso geringer ist, je geringer der Carboxylgruppengehalt des zur Lösungsbildung eingesetzten Zellstoffs ist. Es lassen sich daher nach dem Lyocellverfahren Cellulosefasern mit verringertem Celluloseabbau dadurch herstellen, daß ein TCF- oder ECF-gebleichter Zellstoff mit niedrig gehaltenem Carboxylgruppengehalt zur Bildung der Spinnlösung eingesetzt wird.

Die oben genannte Aufgabe wird daher bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man zur Verringerung

- 4 -

des Celluloseabbaus im Verfahren einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35 $\mu\text{mol/g}$ oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50 $\mu\text{mol/g}$ einsetzt. Es hat sich gezeigt, daß der Celluloseabbau im Zuge der Herstellung und Verarbeitung der Extrusionslösung umso mehr hinten gehalten wird, je geringer der Carboxylgruppengehalt des eingesetzten Zellstoffs ist. Um einen geringen Abbau der Cellulose und des Aminoxids beim Lyocellverfahren zu erreichen, werden bei der Spinnlösungsherstellung TCF- und ECF-gebleichte Zellstoffe eingesetzt, deren Carboxylgruppengehalt in den genannten Bereichen liegt. Zellstoffe mit den genannten Carboxylgruppengehalten können von verschiedenen Zellstoffherstellern hergestellt werden. Durch den verringerten Abbau der Spinnlösungskomponenten entstehen auch weniger färbende Bestandteile, so daß sekundär auch der Weißgrad der gebildeten Formkörper verbessert wird.

Vorzugsweise setzt man in der Lösestufe einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 15 bis 30 $\mu\text{mol/g}$ oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 25 bis 35 $\mu\text{mol/g}$ ein. Die Bestimmung des Carboxylgruppengehalts der einzusetzenden Cellulose kann nach Döring erfolgen, vergl. K. Goetze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, 2. Bd. 3. Aufl., 1997, S. 1079.

Das bei dem bevorzugten Verfahren der Erfindung als Lösungsmittel eingesetzte tertiäre Aminoxid ist N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat (NMMO-MH).

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung kann man eine Celluloselösung mit einem Gehalt an Alkalien oder organischen Verbindungen bilden, wobei die letzteren wenigstens vier Kohlenstoffatome, wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Substituenten -X-H enthalten, wobei X die Bedeutung von O oder NR

- 5 -

hat und R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sein kann. Durch diese Lösungszusätze kann der erfindungsgemäß erreichte geringe Abbau noch weiter reduziert werden. Die Menge der organischen Verbindung kann in dem Bereich 0,01 bis 0,5 Masse-%, bezogen auf die Lösungsmittelmenge liegen. Geeignete organische Verbindungen sind aus EP-A-0 047 929 bekannt. Eine häufig eingesetzte Verbindung ist Isopropylgallat.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird der Celluloseabbau auf einen Anteil in dem Bereich von 3 bis 20 Masse-%, bezogen auf den eingesetzten Zellstoff, beschränkt. Vorzugsweise liegt der abgebaute Celluloseanteil in dem Bereich von 8 bis 15 Masse-%.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines TCF-gebleichten Zellstoffs oder eines ECF-gebleichten Zellstoffs mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35 $\mu\text{mol/g}$ bzw. 1 bis 50 $\mu\text{mol/g}$ zur Bildung einer Celluloselösung in einem tertiäres Aminoxid enthaltenden Lösungsmittel für die Herstellung von Formkörpern nach dem Lyocellverfahren. Durch den Einsatz dieser Zellstoffe wird nicht nur der Abbau im Zuge des Lyocellverfahrens verringert, sondern auch der Weißgrad der gebildeten Formkörper erhöht.

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele 1 bis 6

Langfaser-Sulfitzellstoff wurde durch alkalische, peroxidverstärkte Sauerstoffextraktion, dann mit Ozon und mit Peroxid in bekannter Weise gebleicht. Die Bleichmethoden sind beispielsweise in R.P. Singh, The Bleaching of Pulp, TAPPI Press, Atlanta, USA beschrieben. Dabei wurden drei verschiedene Carboxylgruppengehalte eingestellt (Beispiele 1 bis 3). Drei weitere Proben des Zellstoffs

- 6 -

wurden mit Hypochlorit gebleicht. An den Zellstoffen wurde der Polymerisationsgrad und der Ausgangsweißgrad nach den oben angegebenen Methoden bestimmt, desgl. der Carboxyl- und Carbonylgruppengehalt des Zellstoffs. Aus den gebleichten Zellstoffen wurden Spinnlösungen mit 13% Cellulose, 10,5% Wasser und 76,5% NMMO in bekannter Weise hergestellt. Die Lösungen wurden nach dem Trocken-Naßverfahren bei 95°C mit einer Düse von 65 µm Lochdurchmesser versponnen. An den erhaltenen Fasern wurde der Polymerisationsgrad und der Weißgrad bestimmt. Die Bestimmung des Polymerisationsgrades erfolgte nach der Cuoxam-Methode, die des Faser-Weißgrades nach der oben angegebenen Methode. Die ermittelten Zahlenwerte sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Bleichung	TCF	TCF	TCF	ECF	ECF	ECF
Carboxylgruppengehalt µmol/g	20,2	24,9	34,8	31,1	35,1	41,2
Carbonylgruppengehalt *) µmol/g	52,1	48,2	35,6	28,1	24,5	82,2
DP Zellstoff	540	547	560	555	566	550
DP Faser	519	505	470	485	465	440
DP Abbau %	3,9	7,7	16,1	12,6	16,8	20,0
Ausgangsweißgrad Zellstoff	93,2	93,5	93,7	93,4	93,1	93,0
Weißgrad Faser	68,9	65,4	58,4	62,8	58,5	58,7

*) Bestimmung siehe K. Götze, aaO.

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß mit zunehmendem Carboxylgruppengehalt des TCF-gebleichten Zellstoffs und des ECF-gebleichten Zellstoffs ein erheblicher Abfall des Polymerisationsgrades und des Weißgrades der Faserzellulose zu beobachten ist. Für einen gegebenen gebleichten Zellstoff eröffnet die Einstellung seines Carboxylgruppengehalts damit die Möglichkeit, über den Polymerisa-

- 7 -

tionsgrad die textilphysikalischen Eigenschaften der ersponnenen Faser zu verbessern. Durch die reduzierte Farbkörperbildung im Zuge des Verfahrens tritt eine langsamere Verfärbung des Spinnbades ein, wodurch sich Kostenvorteile bei der Lösungsmittelregenerierung ergeben.

Beispiele 7 bis 10

An vier gebleichten Dissolving-Zellstoffen wurde der Polymerisationsgrad, der Carboxylgruppengehalt sowie der Carbonylgruppengehalt und der Ausgangsweißgrad bestimmt. Aus den Zellstoffen wurden vier Spinnlösungen mit 13% Cellulose, 10,5% Wasser und 76,5% NMMO hergestellt. An den Spinnmassen wurde die Nullscherviskosität bei 85°C gemessen (Haake RS 75, Baujahr 1998). Die Spinnlösungen wurden bei 95°C mit einer Düse von 65 µm Lochdurchmesser nach dem üblichen Trocken-Naßverfahren versponnen. An der Spinnlösung wurde der Polymerisationsgrad der Cellulose bestimmt, ferner an den Fasern der Weißgrad. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Beispiel	7	8	9	10
Provenienz/ Parameter	Tembec Temfilm	MoDo Paper	Tembec TemSpr	Rayonier Cellunier
Bleichung	TCF	TCF	BCF	ECF
Nullscherviskosität /)bei 85°C [Pa s]	6967	4855	4730	4720
DP Zellstoff	538	510	520	510
DP Spinnlösung	490	455	452	450
DP Abbau [%]	9,9	10,8	13,1	11,7
Carboxylgruppen- gehalt [µmol/g]	20,9	24,4	36,8	28,8
Carbonylgruppen- gehalt [µmol/g]	51,3	48,2	24,6	24,3
Ausgangsweißgrad	90,5	92,1	91,1	92,1
Faserweißgrad	62,3	61,2	55,3	58,0

Tabelle 3

Beispiel	7	8	9	10
Provenienz / Parameter	Tembec Temfilm	MoDo Paper	Tembec TemSpr	Rayonier Cellunier
Bleichung	TCF	TCF	ECF	ECF
Nullscherviskosität 1) bei 85°C [Pa s]	6967	4855	4730	4720
DP Zellstoff	538	510	520	510
DP Spinnlösung	490	455	452	450
DP Abbau [%]	9,9	10,8	13,1	11,7
Carboxylgruppen- gehalt [µmol/g]	20,9	24,4	36,8	28,8
Carbonylgruppen- gehalt [µmol/g]	51,3	48,2	24,6	24,3
Ausgangsweißgrad	90,5	92,1	91,1	92,1
Faserweißgrad	62,3	61,2	55,3	58,0

Auch aus den Zahlenwerten der Tabelle 3 ist ersichtlich, daß mit zunehmendem Carboxylgruppengehalt des eingestellten Zellstoffs der Celluloseabbau zunimmt und der Faserweißgrad sich gegenüber dem Ausgangsweißgrad verschlechtert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulose-Formkörpern, wie Fasern, Filamenten oder Folien, aus TCF- oder ECF-gebleichtem Zellstoff, bei dem man den Zellstoff in einem wässrigen tertiären Aminoxid zu einer formbaren Celluloselösung auflöst, die Celluloselösung verformt und durch Koagulation der verformten Lösung den Formkörper bildet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Verringerung des Celluloseabbaus im Verfahren einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35 $\mu\text{mol/g}$ oder einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50 $\mu\text{mol/g}$ einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Lösestufe einen TCF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 15 bis 30 $\mu\text{mol/g}$ einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Lösestufe einen ECF-gebleichten Zellstoff mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 25 bis 35 $\mu\text{mol/g}$ einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiäres Aminoxid N-Methylmorpholin-N-oxid einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Celluloselösung mit einem Gehalt an Alkalien oder organischen Verbindungen bildet, wobei die letzteren wenigstens 4 Kohlenstoffatome, wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Substituenten -X-H enthalten, wobei X die Bedeutung von O oder NR hat und R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

- 10 -

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Celluloseabbau auf einen Anteil in dem Bereich von 3 bis 20%, bezogen auf eingesetzten Zellstoff, beschränkt.

7. Verwendung eines TCF-gebleichten Zellstoffs mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 35 $\mu\text{mol/g}$ zur Bildung einer Celluloselösung in einem tertiäres Aminoxid enthaltenden Lösungsmittel für die Herstellung von Formkörpern nach dem Lyocellverfahren.

8. Verwendung eines ECF-gebleichten Zellstoffs mit einem Carboxylgruppengehalt in dem Bereich von 1 bis 50 $\mu\text{mol/g}$ zur Bildung einer Celluloselösung in einem tertiäres Aminoxid enthaltenden Lösungsmittel für die Herstellung von Formkörpern nach dem Lyocellverfahren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/03408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D01F2/00 C08J5/18 C08L1/02 C08B1/00 //C08L1:02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 D01F C08J C08L C08B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ROGOWIN S A: "CHEMIEFASERN" , VEB FACHBUCHVERLAG , LEIPZIG, 1960 XP002161407 page 168, line 18 -page 169, line 15 ---	1-8
Y	WO 97 23666 A (CHEMIEFASER LENZING AG ;RUEF HARTMUT (AT); EICHINGER DIETER (AT);) 3 July 1997 (1997-07-03) cited in the application page 1, line 1 -page 3, line 30 ---	1-8
Y	EP 0 047 929 A (AKZO GMBH) 24 March 1982 (1982-03-24) cited in the application the whole document -----	5,6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
° Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-weight: bold;">26 February 2001</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">08/03/2001</p>	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Tarrida Torrell, J</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/03408

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9723666 A	03-07-1997	AT 402827 B	25-09-1997
		AT 209995 A	15-01-1997
		AT 167242 T	15-06-1998
		AU 708427 B	05-08-1999
		AU 1132597 A	17-07-1997
		BR 9607326 A	30-12-1997
		CA 2212995 A	03-07-1997
		CN 1182460 A	20-05-1998
		DE 59600279 D	16-07-1998
		EP 0811086 A	10-12-1997
		ES 2119576 T	01-10-1998
		JP 11501090 T	26-01-1999
		NO 973720 A	13-08-1997
		EP 0047929 A	24-03-1982
AR 227558 A	15-11-1982		
AT 12266 T	15-04-1985		
AU 7515881 A	25-03-1982		
BR 8105702 A	25-05-1982		
CA 1193375 A	10-09-1985		
DD 201703 A	03-08-1983		
DK 396781 A	14-03-1982		
ES 8505497 A	16-09-1985		
FI 812595 A	14-03-1982		
GR 74667 A	29-06-1984		
JP 1668786 C	29-05-1992		
JP 3029819 B	25-04-1991		
JP 57077311 A	14-05-1982		
NO 813032 A	15-03-1982		
PT 73641 A,B	01-10-1981		
US 4426228 A	17-01-1984		
ZA 8106253 A	25-08-1982		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen
PCT/DE 00/03408

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 D01F2/00 C08J5/18 C08L1/02 C08B1/00 //C08L1:02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 D01F C08J C08L C08B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	ROGOWIN S A: "CHEMIEFASERN", VEB FACHBUCHVERLAG, LEIPZIG, 1960 XP002161407 Seite 168, Zeile 18 -Seite 169, Zeile 15 ---	1-8
Y	WO 97 23666 A (CHEMIEFASER LENZING AG ;RUEF HARTMUT (AT); EICHINGER DIETER (AT);) 3. Juli 1997 (1997-07-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 -Seite 3, Zeile 30 ---	1-8
Y	EP 0 047 929 A (AKZO GMBH) 24. März 1982 (1982-03-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	5,6
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. Februar 2001		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 08/03/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/03408

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9723666 A	03-07-1997	AT 402827 B	25-09-1997
		AT 209995 A	15-01-1997
		AT 167242 T	15-06-1998
		AU 708427 B	05-08-1999
		AU 1132597 A	17-07-1997
		BR 9607326 A	30-12-1997
		CA 2212995 A	03-07-1997
		CN 1182460 A	20-05-1998
		DE 59600279 D	16-07-1998
		EP 0811086 A	10-12-1997
		ES 2119576 T	01-10-1998
		JP 11501090 T	26-01-1999
		NO 973720 A	13-08-1997
		EP 0047929 A	24-03-1982
AR 227558 A	15-11-1982		
AT 12266 T	15-04-1985		
AU 7515881 A	25-03-1982		
BR 8105702 A	25-05-1982		
CA 1193375 A	10-09-1985		
DD 201703 A	03-08-1983		
DK 396781 A	14-03-1982		
ES 8505497 A	16-09-1985		
FI 812595 A	14-03-1982		
GR 74667 A	29-06-1984		
JP 1668786 C	29-05-1992		
JP 3029819 B	25-04-1991		
JP 57077311 A	14-05-1982		
NO 813032 A	15-03-1982		
PT 73641 A, B	01-10-1981		
US 4426228 A	17-01-1984		
ZA 8106253 A	25-08-1982		