

(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
10. August 2006 (10.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/082043 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08B 31/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/000884

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Februar 2006 (01.02.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 004 586.3 1. Februar 2005 (01.02.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE). **WOLFF CELLULOSICS GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Postfach 1662, 29656 Walsrode (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **VOLKERT, Bert** [DE/DE]; Laehr'scher Jagdweg 70A, 14167 Berlin (DE). **FISCHER, Steffen** [DE/DE]; Fultenstr. 4, 14482 Potsdam (DE). **LOTH, Fritz** [DE/DE]; Mahlower Str. 211, 14513 Teltow (DE). **LANGER, Benedikt** [DE/DE]; Bahnhofstr. 16, 28857 Syke (DE). **ENGELHARDT, Jürgen** [DE/DE]; Vierder Weg 12, 29683 Bad Fallingb. (DE).

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**; Theresienhöhe 13, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, 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: STARCH PHOSPHATES AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: STÄRKEPHOSPHATE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing starch phosphates with a low carbamate content, which have a high degree of substitution with regard to the phosphate groups. The invention also relates to starch phosphates produced in such a manner.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Stärkephosphaten mit geringem Carbamatgehalt, die einen hohen Substituierungsgrad hinsichtlich der Phosphatgruppen aufweisen. Ebenso betrifft die Erfindung derart hergestellte Stärkephosphate.

WO 2006/082043 A1

Stärkephosphate und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Stärkephosphaten mit geringem Carbamatgehalt, die einen hohen Substituierungsgrad hinsichtlich der Phosphatgruppen aufweisen. Ebenso betrifft die Erfindung derart hergestellte Stärkephosphate.

Ein typisches Verfahren zur Herstellung von Stärkemono-phosphaten ist die Umsetzung der Stärke nach dem sog. Neukom-Verfahren (US 2,884,412). Dabei wird die Stärke zunächst in einer wässrigen Lösung von Alkaliphosphat suspendiert. Die somit imprägnierte Stärke wird filtriert, an der Luft oder im Trockenschrank bei Temperaturen unterhalb der Verkleisterungstemperatur vorgetrocknet und anschließend bei Temperaturen um 140 °C ($\pm$ 30 °C) getempert. Die entstehenden Produkte haben DS-Werte < 0,1 und weisen meist eine bräunliche Verfärbung auf. Diese Verfärbung kann, wie in DE 2 114 305 beschrieben, durch eine intensive

Vermischung bei 40 bis 70 °C während der Vorbehandlung unterdrückt werden. Durch diese Vorbehandlung ist für die Veresterung eine niedrige Temperatur und eine kürzere Reaktionszeit notwendig. Außerdem wird der Mischung Harnstoff als Veresterungshilfsmittel hinzugesetzt. Um Stärkephosphate mit erhöhten Viskositäten zu erhalten, ist eine wie in DE 1 212 010 beschriebene Fraktionierung erforderlich. Während die Produkte, hergestellt nach dem modifizierten Neukom-Verfahren, DS-Werte bis 0,2 aufweisen, werden in DE 19 859 123 Stärkephosphate mit Substitutionsgraden bis 1,0 beansprucht. Danach wird die Stärke mit dem Phosphatierungsmittel und Harnstoff bei 90 bis 140 °C im Vakuum (≤ 100 Torr) ohne weitere Durchmischung getempert. Es entstehen Produkte mit Substitutionsgraden der Carbamatgruppen und der Phosphatestergruppen jeweils im Bereich von 0,1 bis 1.

In Towle und Whistler, Methods Carbohydr. Chem 6, (1972), 408-410 werden Stärkephosphate mit DS bis zu 1,75 beschrieben. Dabei wird die Stärke in einem homogenen Verfahren in DMF als Lösungsmittel mit Tetrapolyphosphorsäure in Gegenwart von tri-Butylamin umgesetzt. Ebenfalls hohe Substitutionsgrade (bis DS = 1) werden in Tomasik et al., (Starch/(Stärke) 43/2 (1991) 66-69 durch eine heterogene Reaktionsführung im Slurry-Verfahren erreicht. In einem Gemisch aus Benzol und Phosphorsäureanhydrid wird die Stärke bei 80 °C umgesetzt. Es entstehen aber bevorzugt vernetzte Produkte.

Für die Herstellung von hochsubstituierten Stärkephosphaten mit einem DS zwischen 0,5 und 1,5 mit Polyelektrolyteigenschaften ist es wünschenswert, Produkte mit möglichst geringem Anteil an Vernetzungen zu erhalten. Unter ökonomischen und ökologischen Ge-

sichtspunkten ist die Herstellung solcher Derivate nach dem von Towle und Whistler beschriebenen Verfahren nicht effektiv.

Bisherige Verfahren zur Herstellung von hochsubstituierten Stärkephosphaten mit einem $DS < 1,0$ sind an die Verwendung von Lösungsmitteln gekoppelt. Verfahren ohne Lösungsmittel erreichen DS-Werte bis 1,0, wobei gleichzeitig ein hoher Anteil an Carbamatgruppen gebunden ist ($DS_{\text{Carb.}} 0,1$ bis 1,0).

Ausgehend hiervon war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung hochsubstituierter Stärkephosphate mit geringem Carbamatgruppenanteil bereitzustellen, mit der Maßgabe ein einfach zu handhabendes und damit wirtschaftliches Verfahren bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und die Stärkephosphate mit den Merkmalen des Anspruchs 13 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf. In den Ansprüchen 16 bis 20 werden bevorzugte Verwendungen der erfindungsgemäßen Stärkephosphate genannt.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung hoch substituierter Stärkephosphate bereitgestellt, das auf den folgenden Schritten basiert:

- a) In einem Vorbehandlungsschritt wird die Stärke in einem Gemisch aus Phosphatierungsmittel, Wasser und für den Fall, dass das Phosphatierungsmittel frei von Harnstoff ist, aufgelöst,

- b) das Wasser wird aus dem Gemisch in Schritt a) entfernt und
- c) anschließend erfolgt eine thermische Umsetzung zum Stärkephosphat.

Die Anwendung von hochsubstituierten Stärkephosphaten unter basischen Bedingungen erfordert, dass die Produkte möglichst gering mit Carbamatgruppen substituiert sind, da diese sonst unter Abgabe von Ammoniak abgespalten werden. Überraschenderweise konnte gezeigt werden, dass mit der erfindungsgemäßen Verfahrensführung gleichmäßig substituierte Stärkephosphate mit Substitutionsgraden an Phosphatgruppen von 0,01 bis 2, bevorzugt von 0,5 bis 1,55, und gleichzeitig minimalen Substitutionsgraden an Carbamatgruppen von $\leq 0,1$ bereitgestellt werden können.

Die Anwesenheit von Harnstoff ist nicht zwingend erforderlich, für den Fall, dass als Phosphatierungsmittel Harnstoffphosphat eingesetzt wird.

Vorzugsweise besteht das Gemisch aus Phosphatierungsmittel, Wasser und gegebenenfalls Harnstoff zu 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-% Harnstoff.

Das Gemisch besteht bevorzugt aus 3 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 20 Gew.-% Phosphatierungsmittel, wobei sich diese Angaben auf die Verwendung von Harnstoffphosphat als Phosphatierungsmittel beziehen.

Vorzugsweise besteht die Lösung aus Stärke in dem Gemisch aus 5 bis 20 Gew.-% Stärke, 3 bis 40 Gew.-% Phosphatierungsmittel, 20 bis 40 Gew.-% Harnstoff und 25 bis 55 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das Gemisch inklusive Stärke. Besonders bevorzugt sind hier

5 bis 15 Gew.-% Stärke, 10 bis 15 Gew.-% Phosphatierungsmittel, 30 bis 40 Gew.-% Harnstoff und 35 bis 45 Gew.-% Wasser.

Die in Schritt b) durchgeführte Entfernung des Wassers kann durch beliebige aus dem Stand der Technik bekannte Verfahrensweisen erfolgen. Bevorzugt ist hier eine azeotrope Destillation mit einem Alkohol, wie z.B. 2-Propanol.

Die thermische Umsetzung in Schritt c) erfolgt bevorzugt in einem Trockenschrank, einem Ofen oder einem Wirbelschichtreaktor. Dabei beträgt die bevorzugte Temperatur bei der thermischen Umsetzung 100 bis 150 °C, besonders bevorzugt 120 °C.

Als Phosphatierungsmittel kommen vorzugsweise Phosphatsalze zur Anwendung. Hierbei sind insbesondere Phosphorsäure und/oder Harnstoffphosphat bevorzugt.

Erfindungsgemäß wird ebenso ein Stärkephosphat mit einem Substitutionsgrad an Phosphatgruppen von 0,01 bis 2,0, und einem Gehalt an Carbamatgruppen von $\leq 0,1$ bereitgestellt. Bevorzugt beträgt der Substitutionsgrad an Phosphatgruppen von 0,5 bis 1,5.

Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Stärkephosphate einen hohen Substitutionsgrad an gebundenen Phosphatgruppen besitzen, wobei die Phosphorgehalte dieser Gruppen 16 % betragen. Die gebundenen Phosphatgruppen setzen sich aus Mono-, Di- und Triphosphateestern zusammen, wobei der Hauptanteil aus Monophosphat besteht. Weiterhin besitzen die Produkte einen geringen Anteil von Carbamatgruppen $DS_{\text{Carb.}} \leq 0,1$.

Durch die Vorbehandlung wird die Zugänglichkeit für das Reagenz verbessert und es entstehen Produkte mit einer gleichmäßigeren Verteilung der Substituenten entlang der Kette.

Die Produkte sind weiß bis leicht gelblich, zeigen in 2%iger wässriger Lösung verdickende Eigenschaften und Polyelektrolytkomplexbildung mit entsprechend positiv geladenen Polymeren, wie beispielsweise Poly(diallyldimethylammonium)chlorid. Erfindungsgemäße Stärkephosphate zeigen zusätzlich ein hohes Wasserrückhaltevermögen.

Verwendung finden die erfindungsgemäßen Stärkephosphate u.a. im Baustoffsektor, beispielsweise als Additiv in mineralischen oder dispersionsgebundenen Baustoffsystemen, wo sie zur Einstellung der Rheologie und/oder der Wasserrückhaltung eingesetzt werden können. Eine weitere Verwendung ist die als Additiv in der Pharmazie und der Kosmetik. Weitere Anwendungsfelder betreffen die Verwendung als anionische Komponente für Polyelektrolytkomplexe. Ebenso können die erfindungsgemäßen Stärkephosphate als Trägermaterial, insbesondere in der Landwirtschaft, eingesetzt werden.

Anhand der nachfolgenden Beispiele soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier gezeigten speziellen Ausführungsformen beschränken zu wollen.

Beispiel 1

17,1 g Kartoffelstärke mit einem Trockengehalt von 82, 5 % werden in einer Lösung aus 57, 0 g Harnstoff und 20,7 g Harnstoffphosphat in 60,0 Gew.-% Wasser

1 h bei 25 °C gerührt. Anschließend werden insgesamt 910 ml 2-Propanol hinzu gegeben, die zusammen mit Wasser bei 60 °C/200 mbar Azeotrop abdestilliert werden. Das Zwischenprodukt wird bis zu einem Trockengehalt von 95 bis 99 % bei 60 °C/45 mbar getrocknet und in einem Trockenschrank bei 120 °C für 2 h umgesetzt. Nach Reinigung ergibt sich ein Produkt mit einem Gesamtphosphorgehalt von 9,8 % und einem anorganischen Phosphatgehalt von 0,26 %. Daraus ergibt sich ein an der Stärke gebundener Phosphatgruppensubstitutionsgrad $DS_{\text{Phosphat}} = 0,80$. Eine 2%ige wässrige Lösung ergibt ein trübes festes Gel. Der Gehalt an Carbamatgruppen beträgt $DS_{\text{Carbamat}} = 0,05$.

Beispiel 2

45,2 g Kartoffelstärke mit einem Trockengehalt von 82,5 % werden in einer Lösung aus 150,7 g Harnstoff und 54,5 g Harnstoffphosphat in 158,3 g Wasser 1 h bei 25 °C gerührt. Anschließend werden insgesamt 2,5 l 2-Propanol hinzu gegeben, die zusammen mit Wasser bei 60 °C/200 mbar als Azeotrop abdestilliert werden. Das Zwischenprodukt wird bis zu einem Trockengehalt von 95 bis 99 % bei 60 °C/45 mbar getrocknet und in einem Knetter bei 120 °C für 2 h umgesetzt. Nach Reinigung ergibt sich ein Produkt mit einem Phosphorgehalt von 8,5 %, was einem Substitutionsgrad $DS_{\text{Phosphat}} = 0,65$ entspricht. Der Gehalt an Carbamatgruppen beträgt $DS_{\text{Carbamat}} = 0,07$. Eine 2%ige wässrige Lösung ist leicht trübe und zeigt verdickende Eigenschaften.

Beispiel 3

42,3 g Kartoffelstärke mit einem Trockengehalt von 82,5 % werden in einer Lösung aus 141,3 g Harnstoff und 51,1 g Harnstoffphosphat in 178,1 g Wasser 1 h

bei 25 °C gerührt. Anschließend werden 2,5 l 2-Propanol hinzu gegeben, die zusammen mit Wasser bei 60 °C/200 mbar als Azeotrop abdestilliert werden. Das Zwischenprodukt wird bis zu einem Trockengehalt von 95 bis 99 % bei 60 °C/45 mbar getrocknet und in einem Knetter bei 120 °C umgesetzt. Nach 2 h wird das Rohprodukt in Wasser gelöst und gereinigt. Es ergibt sich ein Produkt mit einem an der Stärke gebunden Phosphorgehalt von 8,9 %. Daraus ergibt sich ein Substitutionsgrad $DS_{\text{Phosphat}} = 0,69$. Der Gehalt an Carbamatgruppen beträgt $DS_{\text{Carbamat}} = 0,09$. Das Wasserrückhaltevermögen beträgt $WRV = 9750$ %. Das WRV wurde nach der Vorschrift Zellcheming IV/33/57 bestimmt. Eine 2%ige wässrige Lösung ist ein leicht trübes festes Gel und zeigt mit Poly(dadmac) einen deutlichen Niederschlag.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung hochsubstituierter Stärkephosphate, bei dem
 - a) in einem Vorbehandlungsschritt die Stärke in einem Gemisch aus Phosphatierungsmittel, Wasser und, für den Fall, dass das Phosphatierungsmittel frei von Harnstoff ist, Harnstoff aufgelöst wird,
 - b) das Wasser aus dem Gemisch in Schritt a) entfernt wird und
 - c) anschließend eine thermische Umsetzung zum Stärkephosphat erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Harnstoff, Phosphatierungsmittel und Wasser von 0 bis 50 Gew.-% Harnstoff enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Harnstoff, Phosphatierungsmittel und Wasser von 1 bis 50 Gew.-% Harnstoff enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3,

dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Harnstoff, Phosphatierungsmittel und Wasser von 20 bis 40 Gew.-% Harnstoff enthält.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Harnstoff, Phosphatierungsmittel und Wasser von 3 bis 40 Gew.-%, insbesondere von 10 bis 20 Gew.-% Phosphatierungsmittel enthält.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung 5 bis 20 Gew.-% Stärke, 3 bis 40 Gew.-% Phosphatierungsmittel, 20 bis 40 Gew.-% Harnstoff und 25 bis 55 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das Gemisch inklusive Stärke, enthält.
7. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,

dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung 8 bis 15 Gew.-% Stärke, 10 bis 15 Gew.-% Phosphatierungsmittel, 30 bis 40 Gew.-% Harnstoff und 35 bis 45 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das Gemisch inklusive Stärke, enthält.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser in Schritt b) durch azeotrope Destillation abgetrennt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die thermische Umsetzung in einem Trockenschrank, einem Ofen oder einem Wirbelschichtreaktor erfolgt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) die thermische Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 150 °C erfolgt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphatierungsmittel Phosphatsalze eingesetzt werden.

12. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,

dadurch gekennzeichnet, dass als Phosphatierungsmittel Phosphorsäure und/oder Harnstoff-

phosphat eingesetzt wird.

13. Stärkephosphat mit einem Substitutionsgrad an Phosphatgruppen von 0,01 bis 2 und einem Gehalt an Carbamatgruppen von kleiner oder gleich 0,1.
14. Stärkephosphat nach Anspruch 13,

dadurch gekennzeichnet, dass das Stärkephosphat nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 herstellbar ist.
15. Stärkephosphat nach einem der Ansprüche 13 oder 14,

dadurch gekennzeichnet, dass der Substitutionsgrad an Phosphatgruppen von 0,5 bis 1,55 beträgt.
16. Verwendung der Stärkephosphate nach einem der Ansprüche 13 bis 15 als Additiv in mineralischen und dispersionsgebundenen Baustoffsystemen.
17. Verwendung der Stärkephosphate nach einem der Ansprüche 13 bis 15 als Additiv in der Pharmazie oder der Kosmetik.
18. Verwendung der Stärkephosphate nach einem der Ansprüche 13 bis 15 als anionische Komponente für Polyelektrolytkomplexe.

19. Verwendung der Stärkephosphate nach einem der Ansprüche 13 bis 15 als Trägermaterial, insbesondere in der Landwirtschaft.
20. Verwendung der Stärkephosphate nach einem der Ansprüche 13 bis 15 zum Binden von Wasser.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/000884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08B31/06

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)
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.
X	DE 21 14 305 A1 (HOFFMANN'S STAERKEFABRIKEN AG; HOFFMANN'S STAERKEFABRIKEN AG, 4902 BAD) 28 September 1972 (1972-09-28) cited in the application examples	1-20
X	DE 198 59 123 C1 (EISU INNOVATIVE GESELLSCHAFT FUER TECHNIK UND UMWELTSCHUTZ MBH) 16 March 2000 (2000-03-16) cited in the application claims; examples	1-20
X	GB 968 427 A (PENICK & FORD LTD., INCORPORATED) 2 September 1964 (1964-09-02) examples; table B	1-20
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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

26 June 2006

Date of mailing of the international search report

05/07/2006

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

Vaccaro, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/000884

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HEINZE U ET AL: "NEW STARCH PHOSPHATE CARBAMIDES OF HIGH SWELLING ABILITY: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION" STARKE - STARCH, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol. 55, no. 2, February 2003 (2003-02), pages 55-60, XP001143198 ISSN: 0038-9056 examples 1,2,6; table 1 -----	13-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/000884

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2114305	A1	28-09-1972	NONE	
DE 19859123	C1	16-03-2000	AT 264875 T AU 2433000 A CA 2357880 A1 WO 0037505 A1 EP 1157044 A1 ES 2221475 T3 PT 1157044 T US 6703496 B1	15-05-2004 12-07-2000 29-06-2000 29-06-2000 28-11-2001 16-12-2004 30-09-2004 09-03-2004
GB 968427	A	02-09-1964	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/000884

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08B31/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 21 14 305 A1 (HOFFMANN'S STAERKEFABRIKEN AG; HOFFMANN'S STAERKEFABRIKEN AG, 4902 BAD) 28. September 1972 (1972-09-28) in der Anmeldung erwähnt Beispiele	1-20
X	DE 198 59 123 C1 (EISU INNOVATIVE GESELLSCHAFT FUER TECHNIK UND UMWELTSCHUTZ MBH) 16. März 2000 (2000-03-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-20
X	GB 968 427 A (PENICK & FORD LTD., INCORPORATED) 2. September 1964 (1964-09-02) Beispiele; Tabelle B	1-20
	----- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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</p> <p>* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. Juni 2006	05/07/2006
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 Vaccaro, E

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HEINZE U ET AL: "NEW STARCH PHOSPHATE CARBAMIDES OF HIGH SWELLING ABILITY: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION" STARKE - STARCH, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, Bd. 55, Nr. 2, Februar 2003 (2003-02), Seiten 55-60, XP001143198 ISSN: 0038-9056 Beispiele 1,2,6; Tabelle 1 -----	13-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/000884

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2114305	A1	28-09-1972	KEINE		
DE 19859123	C1	16-03-2000	AT	264875 T	15-05-2004
			AU	2433000 A	12-07-2000
			CA	2357880 A1	29-06-2000
			WO	0037505 A1	29-06-2000
			EP	1157044 A1	28-11-2001
			ES	2221475 T3	16-12-2004
			PT	1157044 T	30-09-2004
			US	6703496 B1	09-03-2004
GB 968427	A	02-09-1964	KEINE		