

(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
2. Februar 2006 (02.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/010470 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08B 11/145, 31/12, 37/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/007540
- (22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2005 (12.07.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 035 870.2 23. Juli 2004 (23.07.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WOLFF CELLULOSICS GMBH & CO. KG [DE/DE]; 29656 Walsrode (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRACKHAGEN, Meinolf [DE/DE]; Beckersberg 3, 29664 Walsrode (DE). ENGELHARDT, Jürgen [DE/DE]; Vierder Weg 12, 29683 Bad Fallingbostel (DE). NACHTKAMP, Klaus [DE/DE]; Platanenring 51, 29664 Walsrode (DE). KOCH, Wolfgang [DE/DE]; An der Warnau 40, 29699 Bomlitz (DE). SCHULZE, Thomas [DE/DE]; Schlosstr. 22, 07407 Rudolstadt (DE).
- (74) Anwalt: LÜTJENS, Henning; c/o Bayer MaterialScience AG, Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, 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
- 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 PRODUCTION OF POLYSACCHARIDES AND POLYSACCHARIDE DERIVATIVES COMPRISING AMINOALKYL GROUPS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG AMINOALKYLGRUPPENHALTIGER POLYSACCHARIDE UND POLYSACCHARIDDERIVATE

(57) Abstract: The invention relates to a method for production of polysaccharides and polysaccharide derivatives comprising aminoalkyl groups whereby a) a polysaccharide or polysaccharide derivative is dispersed in a mixture of a water-miscible aprotic solvent and water, b) the polysaccharide or polysaccharide derivative is basified with an inorganic base, c) during the basification the amount of water used is adjusted to between 1 and 55 mol water per anhydroglycose unit of the polysaccharide or polysaccharide derivative, d) an amination with an etherification reagent is carried out optionally at increased temperature, e) optional neutralisation and f) the reaction product is filtered off, washed and, optionally, dried and milled. The invention further relates to polysaccharide derivatives, comprising aminoalkyl groups produced thus, with a given degree of total substitution.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aminoalkylgruppenhaltiger Polysaccharide und Polysaccharidderivate, bei dem man: a) ein Polysaccharid oder Polysaccharidderivat in einem Gemisch aus einem wassermischbaren aprotischen Lösungsmittel und Wasser dispergiert und b) das Polysaccharid oder Polysaccharidderivat mit einer anorganischen Base alkalisieret und c) während der Alkalisierung die eingesetzte Menge Wasser im Bereich zwischen 1 und 55 mol Wasser pro Anhydroglycoseeinheit des Polysaccharids oder Polysaccharidderivates einstellt und d) anschließend eine Aminierung mit einem Veretherungsreagenz bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur durchführt und dann e) gegebenenfalls neutralisiert und f) das Reaktionsprodukt abfiltriert, wäscht und dann gegebenenfalls trocknet und mahlt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind so hergestellte aminogruppenhaltige Polysaccharidderivate mit einem bestimmten Gesamtsubstitutionsgrad.

WO 2006/010470 A1

Verfahren zur Herstellung aminoalkylgruppenhaltiger Polysaccharide und Polysaccharid-derivate

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung aminoalkylgruppenhaltiger Polysaccharide und Polysaccharidderivate durch Veretherung freier Hydroxylgruppen von Polysacchariden oder Polysaccharidderivaten und die aminoethylgruppenhaltigen Polysaccharide oder Polysaccharid-derivate selbst.

Chitosan, 2-Amino-2-desoxy-cellulose, findet als einziges in großen Mengen zugängliches kationische Polysaccharid vielfältige Verwendungsmöglichkeiten. Es wird unter anderem als säurestabiler Verdicker in kosmetischen Zubereitungen, als Papierhilfsmittel sowie als Chelatisierungs- und Flockungsmittel verwendet. Die Gewinnung dieses natürlichen Polysaccharides ist jedoch ein aufwändiger Prozess, was sich in hohen Preisen der Produkte widerspiegelt. Der hohe Preis steht bisher einer breiten Anwendung von Chitosan entgegen.

Bisher bekannte Verfahren zur Herstellung aminogruppenhaltiger Polysaccharide oder Polysaccharidderivate weisen den Nachteil auf, dass nur ein geringer Teil der eingesetzten Aminierungsreagenzien an das Polysaccharid oder Polysaccharidderivat gebunden wird. Daher muss ein entsprechender Überschuss dieser Reagenzien verwendet werden, um hohe Substitutionsgrade zu erzielen (US-A 2 623 042).

In der DE-A 1 946 722 wird vorgeschlagen, Cellulose oder Cellulosederivate mit geringen Mengen organischer Lösungsmittel in einem Knetter z.B. mit Diethylaminoethylchlorid umzusetzen. Knetter bestehen z.B. aus einer doppelmuldenförmigen Knetkammer, in der zwei sich gegenseitig abstreifende Knetschaufeln rotieren und nahezu den gesamten Knetraum erfassen.

Insgesamt herrschen hohe Druck-, Zug- und Scherkräfte und somit starke Friktion im Knetgut durch eine wechselweise Annäherung und Entfernung der Schaufelflächen zu- und voneinander. Aufgrund der hohen Beanspruchung des Polysaccharides durch die hohen Druck-, Zug- und Scherkräfte kann ein unerwünschter Kettenabbau eintreten. Knetter zeichnen sich durch hohe Investitionskosten, bezogen auf das geringe Reaktorvolumen, aus. Dagegen sind Rührkessel oder Reaktionsmischer mit einem Fassungsvermögen von einigen 10 m^3 vergleichsweise günstig herzustellen.

Die mit dem in der DE-A 1 946 722 geschilderten Verfahren verbundene Handhabung hochviskoser ggf. klebriger Reaktionsgemische ist problematisch, da diese zum Teil klebrigen Massen nicht gepumpt oder pneumatisch gefördert werden können. Die Reinigung der verdichteten Masse ist zudem erschwert, da die Waschflüssigkeit nicht ohne weiteres in das Innere der verdichteten Masse vordringen kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein wirtschaftliches Verfahren bereitzustellen, das ermöglicht aminoalkylgruppenhaltige Polysaccharide und -derivate

- mit einer hohen Ausbeute, bezogen auf das Veretherungsreagenz (mit Veretherungsreagenz ist hier das Reagenz zur Übertragung der Aminoalkylgruppe gemeint (Aminierung))
- in kostengünstigen weit verbreiteten Aggregaten wie z.B. Rührreaktoren und Reaktionsmischern

herzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung aminoalkylgruppenhaltiger Polysaccharide und Polysaccharidderivate, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) ein Polysaccharid oder Polysaccharidderivat in einem Gemisch aus einem wassermischbaren aprotischen Lösungsmittel und Wasser dispergiert und
- b) das Polysaccharid oder Polysaccharidderivat mit einer anorganischen Base alkalisiert und
- c) während der Alkalisierung die eingesetzte Menge Wasser im Bereich zwischen 1 und 55 mol Wasser pro Anhydroglycoseeinheit des Polysaccharids oder Polysaccharidderivates einstellt und
- d) anschließend eine Aminierung mit einem Veretherungsreagenz bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur durchführt und dann
- e) gegebenenfalls neutralisiert und
- f) das Reaktionsprodukt abfiltriert, wäscht, gegebenenfalls trocknet und mahlt.

Überraschenderweise können ohne erhöhten technische Aufwand in einfachen Rührreaktoren mit einem Lösungsmittelsystem, welches aus einem wassermischbaren aprotischen Lösungsmittel und Wasser in bestimmten Mengenverhältnissen besteht, höhere Ausbeuten erzielt werden als in anderen, dem Fachmann bekannten protischen oder nicht wassermischbaren Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen.

Die Ausbeute errechnet sich dabei gemäß der in EP-A 0 310 787 erwähnten Formel :

$$\text{Ausbeute (in \%)} = \text{DS}_{\text{theor.}} / \text{DS}_{\text{gem.}}$$

$\text{DS}_{\text{theor.}}$ = theoretisch möglicher DS, errechnet sich aus dem molaren Verhältnis von Veretherungsreagenz zu Anhydrozucker

5 $\text{DS}_{\text{gem.}}$ = gemessener DS, errechnet sich aus der Formel

$$\text{DS}_{\text{gem.}} = \frac{\%N \cdot M_{\text{PS}}}{(14 \cdot 100) - (\%N \cdot (M_{\text{Ve}} - 1))} \text{ mit}$$

M_{PS} = Molekulargewichtsanteil einer Monomereinheit der Polysaccharids oder Polysaccharidderivates in g/mol

$\%N$ = gemessener Stickstoffwert in Gew.-%, bezogen auf trockenes Produkt

10 M_{Ve} = Molekulargewicht des Veretherungsreagenzes in g/mol

Somit ergibt sich bei einem Stickstoffgehalt von 5,35 Gew.-% für eine Diisopropylaminoethylcellulose

$$\text{DS} = \frac{5,36\% \cdot 162,14 \text{ g/mol}}{(14 \text{ g/mol} \cdot 100\%) - (5,35\% \cdot (127,24 \text{ g/mol}))} = 1,21$$

15 Diese Formel liefert jedoch nur exakte Werte, wenn der Stickstoffgehalt sich nur auf das aminogruppenhaltige Polysaccharid bezieht. Die nach der Stickstoffbestimmung (nach Kjeldahl) angegebenen Werte beziehen sich jedoch auf die Gesamtmasse, gegebenenfalls korrigiert um die Feuchtigkeit. Ein genauere $\text{DS}_{\text{gem.}}$ errechnet sich, wenn der Stickstoffwert auf Aktivgehalt bezogen wird, d.h. der gemessene Stickstoffgehalt wird um die noch enthaltene Säuren und Salze korrigiert:

$$20 \text{DS}_{\text{gem.}} = \frac{\%N \cdot M_{\text{PS}} \cdot \frac{Ag}{100}}{(14 \cdot 100) - (\%N \cdot \frac{Ag}{100} \cdot (M_{\text{Ve}} - 1))}$$

mit Ag = Aktivgehalt, bezogen auf die gesamte Trockenmasse in %

Im Sinne dieser Erfindung zeigt ein wassermischbares aprotisches Lösungsmittel im Gemisch mit Wasser in dem Verhältnis, welches erfindungsgemäß während der Reaktion verwendet wird, bei Raumtemperatur keine Phasenseparation. Das erfindungsgemäß verwendete wassermischbare

aprotische Lösungsmittel weist keine Hydroxyl- oder Aminogruppen auf, die mit dem Veretherungsreagenz reagieren können.

Bevorzugte wassermischbare aprotische Lösungsmittel sind offenkettige oder cyclische Ether der allgemeinen Formel



In dieser Formel bedeuten

R_a und R_c unabhängig voneinander verzweigter, linearer oder zyklischer Alkylrest oder Arylrest mit 1 – 24 C-Atomen, bevorzugt ist $R_a=R_c=$ Methyl oder Ethyl und

$R_b=(C_nH_{2n}O)_m$ mit $n=2-4$ und $m=0-3$.

10 Zyklische Ether, z.B. Dioxan, können ebenfalls verwendet werden.

Besonders bevorzugte Ether sind zyklische oder offenkettige Ether mit 2-10 Kohlenstoffatomen und 1-3 Sauerstoffatomen, ganz besonders bevorzugt ist der Ether nicht-zyklisch, insbesondere wird Dimethoxyethan verwendet. Nicht wassermischbare Ether, wie z.B. Diethylether oder Methyl-tert.-Butylether sind nicht geeignet.

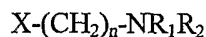
15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden offenkettige oder cyclische Verbindungen des Typs $R_aSO_2R_c$, z.B. Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan) eingesetzt.

Polysaccharide sind bevorzugt aus Pflanzen oder Mikroorganismen oder deren Bestandteilen gewonnene natürliche Polysaccharide wie z.B. Dextran, Pullulan, Stärke, und Cellulose. Bevorzugt wird Cellulose eingesetzt. Polysaccharide, die Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthalten, wie z.B. Xylane, Xanthangummi und Carrageen können ebenfalls verwendet werden.

Polysaccharidderivate sind Derivate von Polysacchariden, insbesondere Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Methyl- und, Ethylpolysaccharide und mit diesen Substituenten gemischt substituierte Polysaccharide. Besonders bevorzugt sind Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Ethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Ethylhydroxypropylcellulose. Der Gesamtsubstitutionsgrad dieser Derivate liegt, sofern es sich um einen Celluloseether handelt, bevorzugt zwischen 0,1 und 4 besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 3. Der durchschnittliche Substitutionsgrad an Alkylsubstituenten (DS_{Alkyl}) beträgt zwischen 0 und 2,5 besonders bevorzugt zwischen 0 und 1,7. Der molare Substitutionsgrad an Hydroxyalkylsubstituenten ($MS_{Hydroxyalkyl}$) beträgt zwischen 0 und 3,5 besonders bevorzugt zwischen 0 und 2,5.

Bevorzugt wird als Polysaccharidderivat ein wasserunlöslicher Celluloseether oder ein Celluloseether mit einem thermischen Flockpunkt in Wasser eingesetzt.

Als Veretherungsagenzien eignen sich Verbindungen der allgemeinen Formel



5 wobei

X Fluchtgruppe, bevorzugt Chlor, Brom, Iod oder ein Sulfonsäurerest $R'SO_3$, wobei R' ein aromatischer oder aliphatischer Rest mit 1 – 24 C-Atomen ist, z.B. para-Toluyll oder Methyl,

X vorzugsweise aber Chlor ist und

10 n mindestens 2 sein muss,

die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander aliphatische oder verzweigte oder zyklische, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierte Alkyl- oder Aryl-Substituenten oder H bedeuten. Zwei Reste R_1 und R_2 können gemeinsam mit dem Stickstoff einen Ring bilden.

R_1 und R_2 enthalten unabhängig voneinander 1 – 24 C-Atome.

15 Beispiele für erfindungsgemäß zu verwendende Veretherungsreagenzien sind N-2-Chlorethyl-diisopropylamin, N-2-Chlorethyl-diethylamin, N-3-Chlorpropyl-diethylamin, N-2-Chlorethyl-dimethylamin und N-2-Chlorpropyl-dimethylamin. Die Reste R_1 und R_2 können zusammen mit dem Stickstoff einen zyklischen Rest bilden. Beispiele für erfindungsgemäß eingesetzte Veretherungsreagenzien, die in denen zwei Reste R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoff einen Ring bilden,
20 sind N-2-Chlorethyl-pyrrolidin, N-2-Chlorethyl-piperidin und N-2-Chlorethyl-morpholin. Die Veretherungsreagenzien können in Form der Ammoniumsalze, z.B. bevorzugt eines Hydrochlorids eingesetzt werden. Sowohl der Feststoff als auch eine Lösung von z.B. 65 Gew.-% oder 50 Gew.-% in Wasser oder einem anderen Lösungsmittel können verwendet werden.

Bevorzugt werden N-2-Chlorethyl-diisopropylamin Hydrochlorid und N-2-Chlorethyl-diethylamin
25 Hydrochlorid eingesetzt.

Pro mol Anhydroglucose werden etwa 0,1 - 3 mol, bevorzugt etwa 0,3 - 2 mol, besonders bevorzugt etwa 1-2 mol Veretherungsreagenz eingesetzt, wenn Cellulose als Ausgangsprodukt verwendet wird.

Wenn ein Cellulosederivat eingesetzt wird, so reichen 0,01 – 1,5 mol, bevorzugt 0,1 - 1 mol, besonders bevorzugt 0,1 - 0,8 mol Veretherungsreagenz pro mol Anhydroglucose aus.

Das Polysaccharid oder Polysaccharidderivat wird bevorzugt vor der Zugabe des Veretherungsreagenzes mit einer anorganischen Base, bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxid, besonders bevorzugt Natriumhydroxid, gerührt, damit sich Alkalicellulose bilden kann. Die Reihenfolge der Zugabe kann aber auch umgekehrt sein. In diesem Fall findet die Bildung der Alkalicellulose *in situ* statt.

Die Base kann dabei in fester Form oder in Form einer Lösung zugegeben werden. Werden ausschließlich feste Basen verwendet, so muss ggf. etwas Wasser hinzugefügt werden, da eine bestimmte Menge an Wasser während der Alkalisierung im System vorhanden sein muss.

Zum Beispiel sollten für eine ausreichende der Alkalisierung von Cellulose mindestens 1 mol Wasser pro mol Anhydroglucose, bevorzugt mindestens mol 5 mol Wasser pro mol Anhydroglucose, besonders bevorzugt mindestens 10 mol Wasser pro mol Anhydroglucose vorhanden sein.

Insgesamt sollten weniger als 55 mol, bevorzugt weniger als 45 mol, besonders bevorzugt weniger als 35 mol Wasser pro mol Anhydrozucker eingesetzt werden. Mehr Wasser führt zur Bildung von Nebenprodukten und vermindert die Ausbeute.

Wenn das freie Amin eingesetzt wird, kann während der Veretherung entstehende Säure durch die Aminogruppe gebunden werden. Es sollten jedoch bevorzugt mindestens 0,5 Äquivalente Base pro mol Veretherungsreagenz eingesetzt werden, besonders bevorzugt mindestens 0,8 Äquivalente, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen.

Höchstens sollten 1,5 Äquivalente Base pro mol Veretherungsreagenz eingesetzt werden, bevorzugt höchstens 1,2 mol und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform 1-1,1 mol.

Die Basenmenge muss entsprechend erhöht werden, wenn das Veretherungsreagenz in Form eines Ammoniumsalzes z.B. als Hydrochlorid eingesetzt wird. Dann muss zusätzlich mindestens eine äquimolare Menge, bezogen auf das Ammoniumsalz, an Base hinzugefügt werden, um das Amin, z.B. aus dem Hydrochlorid, freizusetzen.

Die Reaktion wird in Gegenwart eines wassermischbaren aprotischen Lösungsmittels in einem Rührgefäß oder Reaktionsmischer durchgeführt. Die Reaktion kann in einem Rührgefäß durchgeführt werden, wenn das Verhältnis von Polysaccharid zu Slurry (Slurry = aprotisches wassermischbares Lösungsmittel + Wasser) 1:50 bis ca. 1: 10, bevorzugt etwa 1:25 bis 1:13 Gewichtsteile beträgt. Bei höheren Verhältnissen von bis zu etwa 1:4 Gewichtsteile wird der Ansatz gegebenenfalls schwerer rührbar. In diesem Fall kann ein Reaktionsmischer eingesetzt

werden. Diese werden z.B. unter der Bezeichnung All In One Reactor[®] von der Fa. Draiswerke, Mannheim oder unter dem Namen DRUVATHERM[®] Reaktor von der Fa. Gebr. Lödige Maschinenbau, Paderborn, angeboten. Diese Mischer bestehen im Allgemeinen aus einer horizontal angeordneten, zumeist zylinderförmigen Mischkammer. Darin befindet sich eine Welle, die mit
5 z.B. paddel- oder pflugscharförmigen Mischelementen versehen ist. Dreht sich die Welle, so werden Partikel aus dem Mischgutbett herausgeschleudert und im Raum über dem Mischgut verwirbelt und vermischt. Der Mischer kann gegebenenfalls mit weiteren Einbauten, wie z.B. sogenannte Messerköpfen oder Düsen versehen sein. [Karl Sommer in: „Mixing of Solids, 3. Designs of Solid – Solid Mixers, 3.3 Paddle Mixers“, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH
10 Verlag GmbH & Co. KgaA, 2002. DOI: 10.1002/14356007.b02_27, Article Online Posting Date: June 15, 2000]

Es ist nicht bekannt, warum die Reaktion mit Aminoalkylderivaten in einem Gemisch aus einem wassermischbaren aprotischen Lösungsmittel und einer bestimmten Menge Wasser in deutlich besseren Ausbeuten verläuft als in anderen Lösungsmitteln.

15 Die Reaktion wird bevorzugt bei Temperaturen von 40°C bis etwa 90°C, besonders bevorzugt 60°C bis etwa 75°C durchgeführt. Die Reaktionsdauer hängt von dem Reaktor, der Art des Polysaccharides oder -derivates und der eingesetzten Menge an Aminoalkylderivat ab und beträgt bevorzugt von 30 Minuten bis zu etwa 4 Stunden.

Nach der Reaktion wird das Produkt z.B. durch Filtration von Salzen und Nebenprodukten befreit.
20 Dazu wird ggf. vor oder nach der Filtration neutralisiert. Bevorzugt wird vor der Filtration neutralisiert. Der Filterkuchen wird mit einem geeigneten Waschmedium gewaschen. Als bevorzugte Waschmedien haben sich neben den wassermischbaren aprotischen Lösungsmitteln z.B. auch Aceton und deren Gemische mit Wasser bewährt. Vielfach kann auch zunächst mit Wasser und dann mit einem organischen Lösungsmittel gereinigt werden. Jedoch muss ein geeignetes
25 Waschmedium je nach Beschaffenheit des Produktes und der Nebenprodukte durch geeignete Versuche ausgewählt werden. Es ist aber auch möglich, die Nebenprodukte nicht zu entfernen und das Produkt in ungereinigter Form für technische Anwendungen einzusetzen.

Das aus dem Reaktionsmedium isolierte und ggf. gereinigte Produkt wird getrocknet und gemahlen. Dazu können handelsübliche Vorrichtungen verwendet werden.

30 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können aminogruppenhaltige Polysaccharide und -derivate in einfachen, weit verbreiteten Anlagen und in hoher Ausbeute hergestellt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher aminogruppenhaltige Polysaccharidderivate die

- a) Substituenten vom Typ $-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}_1\text{R}_2$ enthalten, gebunden an die Cellulose oder eine Seitenkette, z.B. Hydroxyalkylkette, worin n mindestens 2 ist und die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander aliphatische oder verzweigte oder zyklische, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierte Alkyl- oder Aryl-Substituenten oder H bedeuten oder zwei Reste R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoff einen Ring bilden können, wobei R_1 und R_2 enthalten unabhängig voneinander 1 – 24 C-Atome enthalten und
- b) Alkylsubstituenten vom Typ R_3 enthalten, wobei bevorzugt $\text{R}_3 = -(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$ mit $m=0-3$ und einem $\text{DS}_{\text{Alkyl}} > 0,1$ ist und
- 10 c) Hydroxyalkylsubstituenten vom Typ R_4 enthalten, wobei bevorzugt $\text{R}_4 = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})\text{O}-\{\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_p\text{H}_{2p+1})\text{O}\}_q-\text{C}_r\text{H}_{2r+1}$ mit $p=0$ oder 1, $q=0-30$, $r=0$ oder 1 und einem $\text{MS}_{\text{Hydroxyalkyl}} > 0,1$ ist und die
- d) einen Gesamtsubstitutionsgrad (Summe der einzelnen Substitutionsgrade) der Substituenten $-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}_1\text{R}_2$, sowie R_3 und R_4 , bestimmt aus dem Stickstoffgehalt [für Substituenten $-(\text{CH}_2)_n-\text{NR}_1\text{R}_2$] bzw. nach Zeisel-Spaltung [für Substituenten R_3 und R_4],
15 zwischen 0,8 und 2,5 pro Anhydroglucoseeinheit aufweisen.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele näher erläutert werden:

Beispiele

Der angegebene DS bezieht sich auf reine Aminoethylcellulose, d.h. die Gesamtmenge wurde um den Wassergehalt, den Chlorid- und Acetationengehalt sowie den Natriumionengehalt korrigiert. Der Natriumionengehalt wurde aus der Sulfatasche bestimmt unter der Annahme, dass diese zu
5 100 % aus Na₂SO₄ besteht.

Die Chemikalien wurden aus dem Handel bezogen. Der Stickstoffgehalt wurde nach der Kjeldahl-Methode bestimmt und basiert auf einer Doppelbestimmung der Probe. Die Viskositäten wurden in einer Lösung von 2 Gew.-% des Polymeren bei einem Schergefälle von 2,55 s⁻¹ mit einem Rheometer vom Typ Rotovisko VT 550, Fa.Haake, bestimmt.

10 **Beispiele 1-2***Variation des Dispergiermittels*

Cellulose (17,2 g; Trockengehalt 94,24 %) wird in einer Mischung aus dem angegebenen Dispergiermittel (330,8 g) und Wasser (41,1 g) in einer 500 ml Glas-Vierhalsplanschliff-Rundboden Rührapparatur mit Impeller-Rührer suspendiert.

15 Natronlauge (32,2 g, 49,6 Gew.-% in Wasser) wird zugegeben und nach 1 h bei Raumtemperatur wird Diisopropylaminoethylchlorid Hydrochlorid (40 g) zugegeben und die Reaktionsmischung unter Stickstoffatmosphäre auf 70°C erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h lässt man den Ansatz abkühlen und neutralisiert mit Eisessig (12 g). Das Produkt wird mehrmals mit 80%-igem wässrigem Aceton und schließlich reinem Aceton gewaschen, getrocknet und gemahlen.

Ansatz	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleich 1	Vergleich 2
Dispergiermittel	Dioxan	Dimethoxyethan	Methyl-tert.butylether	Toluol
Roh-Ausbeute, g	29,9	31,3	17,7	19,9
Trockengehalt, %	96,0	95,0	96,4	97,8
Stickstoffgehalt, % bez. auf Trockenmasse	4,3	4,4	0,3	2,5
DS (N)	1,0	1,1	0,03	0,4
Umsatz bezogen auf Diisopropylaminoethylchlorid Hydrochlorid, %	51	55	≈ 2	≈ 18
Acetatgehalt, % bez. auf Trockenmasse	2,0	3,0	0,04	0,1
Sulfatasche, % bez. auf Trockenmasse	3,0	5,6	n.B.*	n.B.
Chloridgehalt, % bez. auf Trockenmasse	8,7	9,4	0,03	0,4
Viskosität (V2 in 1%iger Essigsäure), mPa*s	5784	6542	0	888

In den Vergleichsbeispielen wurden protische oder nicht wassermischbare Lösungsmittel eingesetzt. Die Ausbeuten der Reaktion liegen deutlich unter 50 %.

Beispiel 3

5 Cellulose (63,7 g, Trockengehalt ca. 95 %) wird in einer Mischung aus dem angegebenen Dispergiermittel und Wasser in einem 2 Liter Doppelmantel-Glasreaktor mit MIG-Rührer, suspendiert.

10 Natronlauge-Prills (59,2 g) werden zugegeben und nach 1 h bei Raumtemperatur wird das Diisopropylaminoethylchlorid Hydrochlorid (148,1 g) zugefügt und die Reaktionsmischung unter Stickstoffatmosphäre auf 70°C erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h lässt man den Ansatz abkühlen und trägt die Reaktionsmischung in essigsäures Aceton ein. Das Produkt wird mehrmals mit Ethanol/Aceton/Wasser 40/40/10 (Gew.-%) und Aceton gewaschen, getrocknet und gemahlen.

	Dispergiermittel	Wasser, g	Dispergiermittel, g	Dispergiermittel/Wasser; Gew.-%	Verhalten in 1 % Essigsäure	N-Gehalt, Gew.-%
Vergleich 3	IPA ¹	68,3	1370	95/5	trübe Suspension	0,0
Vergleich 4	IPA ¹	140,3	1300	90/10	trübe Suspension	0,1
Vergleich 5	IPA ¹	212,3	1230	85/15	trübe Suspension	0,4
Vergleich 6	Toluol	146,3	1300	90/10	trübe Suspension	0,2
Vergleich 7	TBA ²	146,3	1300	90/10	trübe Suspension	1,1
Beispiel 3	Dioxan	140,3	1300	90/10	löslich	4,6

¹ IPA = Isopropylalkohol ²TBA = tert.-Butylalkohol

Eine nennenswerte Reaktion fand nur in Dioxan statt. Die Ausbeute beträgt > 50 %.

Beispiele 4-6

15 Die angegebene Menge gemahlener Cellulose wird in einer Mischung aus Dimethoxyethan und Wasser in einer 500 ml Glas-Vierhalsplanschliff-Rundboden Rührapparatur mit Impeller-Rührer suspendiert.

Natronlauge (ca. 50 Gew.-%) wird zugegeben und nach 1 h bei Raumtemperatur wird Diethylaminoethylchlorid Hydrochlorid zugegeben und die Reaktionsmischung unter Stickstoffatmos-

pähre auf 70°C erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h lässt man den Ansatz abkühlen und trägt die Reaktionsmischung in essigsäures Aceton ein. Das Produkt wird mehrmals mit 80%-igem wässrigem Aceton und schließlich reinem Aceton gewaschen, getrocknet und gemahlen.

Edukte:	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Cellulose, gemahlen Trockengehalt: 95,93%	16,9 g	25,0 g	31,3 g
1,2-Dimethoxyethan	330,8 g	319,6 g	293,3 g
Wasser	45,5 g	37,3 g	27,9 g
Natronlauge 49,56 Gew.-%	24,2 g	35,8 g	44,8 g
Diethylaminoethylchlorid-Hydrochlorid	27,2 g	40,2 g	50,3 g
Essigsäure	9,0 g	13,3 g	16,7 g
Roh-Ausbeute, g	24,3	38,8	50,8
Trockengehalt, %	95,4	95,3	94,7
Stickstoffgehalt, % bez. auf Trocken- masse	4,8	5,1	5,3
DS (N)	1,0	1,1	1,2
Umsatz bezogen auf Diethyl- aminoethylchlorid Hydrochlorid, %	65	72	78
Acetatgehalt, % bez. Auf Trockenmasse	1,1	1,7	2,3
Sulfatasche, % bez. Auf Trockenmasse	0,6	1,1	0,4
Chloridgehalt, % bez. Auf Trockenmasse	7,3	8,2	8,1
Visk. (V2 in 1%iger Essigsäure), mPa*s	7208	16100	17500

Beispiele 7-9

- 5 Es wird wie bei den voranstehenden Beispielen verfahren, mit dem Unterschied, dass Diisopropylaminoethylchlorid verwendet wird.

Edukte:	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
Cellulose, gemahlen TG: 95,93%	16,9 g	25,0 g	31,3 g
1,2-Dimethoxyethan	330,8 g	319,6 g	293,3 g
Wasser	45,5 g	37,3 g	27,9 g
Natronlauge (49,56 Gew.-%)	24,2 g	35,8 g	44,8 g
Diisopropylaminoethylchlorid-Hydro- chlorid	30,0 g	44,4 g	55,5 g
Essigsäure	9,0 g	13,3 g	16,6 g

Edukte:	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
Roh-Ausbeute, g	22,5	38,0	30,9
Trockengehalt, %	95,5	95,1	97,1
Stickstoffgehalt, % bez. auf Trockenmasse	3,7	4,3	2,0
DS (N)	0,8	1,0	0,3
Umsatz bezogen auf Diisopropylaminoethylchlorid Hydrochlorid, %	51	65	19
Acetatgehalt, % bez. Auf Trockenmasse	0,6	1,3	0,2
Sulfatasche, % bez. Auf Trockenmasse	4,1	1,9	0,9
Chloridgehalt, % bez. Auf Trockenmasse	8,8	8,1	4,1
Visk. (V2 in 1%iger Essigsäure), mPa*s	3564	5099	50

Im Beispiel 9 beträgt das Verhältnis von Cellulose zu Slurry 1:10,3 und liegt damit ausserhalb des bevorzugten Bereiches. Bei diesem Versuch wurde beobachtet, dass sich der Ansatz nur schwer rühren ließ und daher die Reagenzien nicht ausreichend verteilt werden konnten.

5 Beispiele 10-13

In einer 500 mL-Dreihalskolbenrührapparatur mit Rückflusskühler wird gemahlene Cellulose (17,0 g, Trockengehalt 95,12 %) in einer Mischung aus Dioxan (331 g) und Wasser (57,5 g) suspendiert.

10 Natronlauge-Prills (12 g) werden zugegeben und nach 1 h bei Raumtemperatur werden 30 g Diisopropylaminoethyl Hydrochlorid zugegeben und die Reaktionsmischung unter Stickstoffatmosphäre auf die angegebene Temperatur erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h lässt man den Ansatz abkühlen und trägt die Reaktionsmischung in Aceton ein. Das Produkt wird mit Essigsäure neutralisiert und mehrmals mit 80%-igem wässrigem Aceton und schließlich Aceton gewaschen, getrocknet und gemahlen.

	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13
Reaktionstemperatur, °C	60	70	80	90
Roh-Ausbeute, g	27,3	26,7	25,8	23,5
Trockengehalt, %	95,6	95,2	96,2	96,7
Stickstoffgehalt, % bez. auf Trockenmasse	3,8	3,9	3,7	3,6
DS (N)	0,9	0,8	0,9	0,8
Umsatz bezogen auf Diisopropylaminoethylchlorid Hydrochlorid, %	59	52	57	53
Acetatgehalt, % bez. auf Trockenmasse	0,2	0,4	0,2	0,1
Sulfatasche, % bez. auf Trockenmasse	0,4	0,2	0,2	0,3
Chloridgehalt, % bez. auf Trockenmasse	15,8	7,3	15,7	14,8
Visk. (V2 in 1%iger Essigsäure), mPa*s	6588	12000	5847	4394

Beispiele 14-18

In einer 500 mL-Dreihalskolbenrührapparatur wird gemahlene Cellulose (17,3 g, Trockengehalt 93,6 %) in einer Mischung aus Dimethoxyethan (331 g) und Wasser (41 g) suspendiert.

- 5 Natronlauge (50 Gew.-% in Wasser; 32,3 g) wird zugegeben und nach 1 h bei Raumtemperatur werden 40 g Diisopropylaminoethyl Hydrochlorid zugegeben und die Reaktionsmischung unter Stickstoffatmosphäre auf die angegebene Temperatur erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h lässt man den Ansatz abkühlen und trägt die Reaktionsmischung in Aceton ein. Das Produkt wird mit Essigsäure neutralisiert und mehrmals mit 80%-igem wässrigem Aceton und schließlich Aceton gewaschen, getrocknet und gemahlen.

	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
Reaktionstemperatur, °C	70	60	50	40	30
Roh-Ausbeute, g	30,6	32,4	33,3	33,0	32,3
Trockengehalt, %	95,3	90,0	92,1	95,7	97,0
Stickstoffgehalt, % bez. auf Trockenmasse	4,4	4,5	4,3	4,3	3,9
DS (N)	1,0	1,1	1,0	1,0	0,8
Umsatz bezogen auf Diisopropylaminoethylchlorid Hydrochlorid, %	51	53	49	50	39
Acetatgehalt, % bez. auf Trockenmasse	0,8	1,1	1,2	2,2	0,3

	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
Sulfatasche, % bez. auf Trocken- masse	2,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Chloridgehalt, % bez. auf Trocken- masse	7,9	8,6	8,2	8,4	6,7
Visk. (V2 in 1%iger Essigsäure), mPa*s	6975	7881	7542	5035	8388

Im Beispiel 18 war die Reaktionstemperatur außerhalb des bevorzugten Bereiches, so dass eine niedrige Ausbeute resultiert.

Beispiele 19-24

In den Beispielen 19-24 wird wie in den Beispielen 14-18 verfahren, mit dem Unterschied dass die Reaktionstemperatur 70°C ist und die Zusammensetzung der flüssigen Phase variiert wird. In den Beispielen 23 und 24 wird Diethylaminoethylchlorid Hydrochlorid (DEC) in einer Menge von 1,5 mol pro mol Anhydroglucose eingesetzt. Die Menge an NaOH wird ebenfalls auf 3 mol pro mol Anhydroglucose angepasst (Zwei mol pro mol Veretherungsreagenz).

	mol Wasser pro mol Anhydroglucose	Reagenz	mol Reagenz pro mol Anhydroglucose	Verhältnis DMX / Wasser	DS (N)	Umsatz bezogen auf Diisopropyl-aminoethylchlorid Hydrochlorid, %	Viskosität (in 1%iger Essigsäure), mPa*s
Beispiel 19	10,8	DIC ¹	2	95 / 5	1,19	59	1051
Beispiel 20	21,6	DIC ¹	2	90 / 10	1,46	73	1096
Beispiel 14	32,4	DIC ¹	2	85 / 15	1,02	51	6975
Beispiel 21	43,2	DIC ¹	2	80 / 20	0,87	44	7872
Beispiel 22	54,0	DIC ¹	2	75 / 25	0,75	38	3559
Beispiel 23	7,1	DEC ²	1,5	95/5	1,28	64	1660
Beispiel 24	14,1	DEC ²	1,5	90/10	1,10	55	3660

¹ DIC = Di-isopropylaminoethylchlorid

² DEC = Diethylaminoethylchlorid

An diesen Beispielen wird demonstriert, dass bei Wassergehalten außerhalb des bevorzugten Bereiches die Ausbeute unter 50 % absinkt (Beispiele 21 und 22).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung aminoalkylgruppenhaltiger Polysaccharide und Polysaccharidderivate, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) ein Polysaccharid oder Polysaccharidderivat in einem Gemisch aus einem wasser-
5 mischbaren aprotischen Lösungsmittel und Wasser dispergiert und
 - b) das Polysaccharid oder Polysaccharidderivat mit einer anorganischen Base alkali-
siert und
 - c) während der Alkalisierung die eingesetzte Menge Wasser im Bereich zwischen 1
10 und 55 mol Wasser pro Anhydroglycoseeinheit des Polysaccharids oder Poly-
saccharidderivates einstellt und
 - d) anschließend eine Aminierung mit einem Veretherungsreagenz bei gegebenenfalls
erhöhter Temperatur durchführt und dann
 - e) gegebenenfalls neutralisiert und
 - f) das Reaktionsprodukt abfiltriert, wäscht und dann gegebenenfalls trocknet und
15 mahlt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als wassermischbares aproti-
sches Lösungsmittel ein wassermischbarer Ether verwendet wird.
3. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
20 das Verhältnis von Polysaccharid oder Polysaccharidderivat zur Gesamtmenge an wasser-
mischbarem aprotischen Lösungsmittel und Wasser 1:4 bis 1:50 Gewichtsteile beträgt.
4. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die
Reaktion bei Temperaturen von etwa 40 bis 90°C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als
Polysaccharid Cellulose verwendet wird.
- 25 6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als
Polysaccharid ein oder mehrere Polysaccharide aus der Gruppe Pullulan, Stärke, Dextran,
Guar, Xylane, Xanthangummi oder Carrageen verwendet werden.

7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Polysaccharidderivate Celluloseether verwendet werden.
8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktion ein Polysaccharid eingesetzt wird und etwa 2 mol Veretherungsreagenz pro Anhydrozuckereinheit oder weniger eingesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß 0,01 bis 1,5 mol Veretherungsreagenz pro Anhydroglucoseeinheit (AGU) verwendet werden.
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß 0,1 bis 3 mol Veretherungsreagenz pro AGU verwendet werden.
- 10 11. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im gereinigten Reaktionsprodukt mehr als 50 % des eingesetzten Veretherungsreagenzes an die Cellulose gebunden ist, berechnet aus dem Stickstoffgehalt des gereinigten Reaktionsproduktes.
12. Aminogruppenhaltige Polysaccharidderivate die
- 15 a) Substituenten vom Typ $-(CH_2)_n-NR_1R_2$ enthalten, worin n mindestens 2 ist und die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander aliphatische oder verzweigte oder zyklische, gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierte Alkyl- oder Aryl-Substituenten oder H bedeuten oder zwei Reste R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoff einen Ring bilden können, wobei R_1 und R_2 unabhängig voneinander 1 – 24 C-Atome enthalten und
- 20 b) Alkylsubstituenten vom Typ R_3 enthalten, wobei bevorzugt $R_3 = -(CH_2)_m-CH_3$ mit $m=0-3$ und einem DS > 0,1 ist und
- c) einen Gesamtsubstitutionsgrad (Summe der einzelnen Substitutionsgrade) der Substituenten $-(CH_2)_n-NR_1R_2$ und R_3 , bestimmt aus dem Stickstoffgehalt [für Substituenten $-(CH_2)_n-NR_1R_2$] bzw. nach Zeisel-Spaltung [für Substituenten R_3],
- 25 zwischen 0,8 und 2 pro Anhydroglucoseeinheit aufweisen.
13. Aminogruppenhaltige Polysaccharidderivate, die
- a) Substituenten vom Typ $-(CH_2)_n-NR_1R_2$ enthalten, gebunden an die Cellulose oder eine Seitenkette, z.B. Hydroxyalkylkette, worin n mindestens 2 ist und die Reste R_1 und R_2 unabhängig voneinander aliphatische oder verzweigte oder zyklische,
- 30

gegebenenfalls mit Heteroatomen substituierte Alkyl- oder Aryl-Substituenten oder H bedeuten oder zwei Reste R_1 und R_2 gemeinsam mit dem Stickstoff einen Ring bilden können, wobei R_1 und R_2 unabhängig voneinander 1 – 24 C-Atome enthalten und

5 und

- b) Alkylsubstituenten vom Typ R_3 enthalten, wobei bevorzugt $R_3 = -(CH_2)_m-CH_3$ mit $m=0-3$ und einem $DS_{Alkyl} > 0,1$ ist und
- c) Hydroxyalkylsubstituenten vom Typ R_4 enthalten, wobei bevorzugt $R_4 = -CH_2-CH(C_pH_{2p+1})O-\{CH_2-CH(C_pH_{2p+1})O\}_q-C_rH_{2r+1}$ mit $p=0$ oder 1 , $q=0-30$, $r=0$ oder 1 und einem $MS_{Hydroxyalkyl} > 0,1$ ist und die
- 10 d) einen Gesamtsubstitutionsgrad (Summe der einzelnen Substitutionsgrade) der Substituenten $-(CH_2)_n-NR_1R_2$, sowie R_3 und R_4 , bestimmt aus dem Stickstoffgehalt [für Substituenten $-(CH_2)_n-NR_1R_2$] bzw. nach Zeisel-Spaltung [für Substituenten R_3 und R_4], zwischen 0,8 und 2,5 pro Anhydroglucoseeinheit aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/007540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08B11/145 C08B31/12 C08B37/00

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 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 4 460 766 A (FELCHT ET AL) 17 July 1984 (1984-07-17) column 6, lines 20-30; examples 12, V2, V3, V4	1-5, 8-10, 12 6
X	DE 19 46 722 A1 (HENKEL & CIE GMBH) 13 May 1971 (1971-05-13) cited in the application examples 1-4, 6, 7, 9-11	1, 2, 4, 5, 7-11
X	US 2 623 042 A (VAUGHAN CHARLES L. P) 23 December 1952 (1952-12-23) cited in the application examples 2-4, 7	12, 13
X	GB 1 474 551 A (MODOKEMI AB) 25 May 1977 (1977-05-25) example 1	12, 13
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

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

Date of mailing of the international search report

16 September 2005

26/09/2005

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

Radke, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/007540

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 1 395 090 A (HERCULES POWDER COMPANY) 9 April 1965 (1965-04-09) page 5, right-hand column -----	6
Y	US 4 129 722 A (IOVINE ET AL) 12 December 1978 (1978-12-12) examples S-7 -----	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/007540

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4460766	A	17-07-1984	BR 8206918 A	04-10-1983
			CA 1193250 A1	10-09-1985
			DE 3147434 A1	09-06-1983
			EP 0080678 A2	08-06-1983
			ES 8401990 A1	01-04-1984
			FI 824090 A	31-05-1983
			JP 1615511 C	30-08-1991
			JP 2042081 B	20-09-1990
			JP 58103501 A	20-06-1983
			ZA 8208552 A	28-09-1983
DE 1946722	A1	13-05-1971	FR 2061404 A5	18-06-1971
			GB 1315508 A	02-05-1973
			NL 7011977 A	18-03-1971
US 2623042	A	23-12-1952	NONE	
GB 1474551	A	25-05-1977	DE 2416021 A1	24-10-1974
			FR 2224484 A1	31-10-1974
			IT 1009425 B	10-12-1976
			SE 379222 B	29-09-1975
FR 1395090	A	09-04-1965	NONE	
US 4129722	A	12-12-1978	BE 870956 A1	01-02-1979
			CA 1084048 A1	19-08-1980
			DE 2840011 A1	21-06-1979
			FR 2411847 A1	13-07-1979
			GB 2010297 A	27-06-1979
			JP 1344069 C	29-10-1986
			JP 54083983 A	04-07-1979
			JP 60019761 B	17-05-1985
			NL 7809944 A	19-06-1979

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/007540

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08B11/145 C08B31/12 C08B37/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 460 766 A (FELCHT ET AL) 17. Juli 1984 (1984-07-17)	1-5, 8-10, 12
Y	Spalte 6, Zeilen 20-30; Beispiele 12, V2, V3, V4	6
X	DE 19 46 722 A1 (HENKEL & CIE GMBH) 13. Mai 1971 (1971-05-13) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-4, 6, 7, 9-11	1, 2, 4, 5, 7-11
X	US 2 623 042 A (VAUGHAN CHARLES L. P) 23. Dezember 1952 (1952-12-23) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 2-4, 7	12, 13
X	GB 1 474 551 A (MODOKEMI AB) 25. Mai 1977 (1977-05-25) Beispiel 1	12, 13
	----- -/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. September 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/09/2005

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

Radke, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/007540

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FR 1 395 090 A (HERCULES POWDER COMPANY) 9. April 1965 (1965-04-09) Seite 5, rechte Spalte	6
Y	US 4 129 722 A (IOVINE ET AL) 12. Dezember 1978 (1978-12-12) Beispiele S-7	6

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/007540

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4460766	A	17-07-1984	BR 8206918 A	04-10-1983
			CA 1193250 A1	10-09-1985
			DE 3147434 A1	09-06-1983
			EP 0080678 A2	08-06-1983
			ES 8401990 A1	01-04-1984
			FI 824090 A	31-05-1983
			JP 1615511 C	30-08-1991
			JP 2042081 B	20-09-1990
			JP 58103501 A	20-06-1983
			ZA 8208552 A	28-09-1983
DE 1946722	A1	13-05-1971	FR 2061404 A5	18-06-1971
			GB 1315508 A	02-05-1973
			NL 7011977 A	18-03-1971
US 2623042	A	23-12-1952	KEINE	
GB 1474551	A	25-05-1977	DE 2416021 A1	24-10-1974
			FR 2224484 A1	31-10-1974
			IT 1009425 B	10-12-1976
			SE 379222 B	29-09-1975
FR 1395090	A	09-04-1965	KEINE	
US 4129722	A	12-12-1978	BE 870956 A1	01-02-1979
			CA 1084048 A1	19-08-1980
			DE 2840011 A1	21-06-1979
			FR 2411847 A1	13-07-1979
			GB 2010297 A	27-06-1979
			JP 1344069 C	29-10-1986
			JP 54083983 A	04-07-1979
			JP 60019761 B	17-05-1985
			NL 7809944 A	19-06-1979