

(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
21. November 2002 (21.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/092891 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D01F 1/10**, 6/04,
6/06, 6/46, C08G 65/332, C08L 71/02, 23/02

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CZ, JP, MX, SK,
US.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05010

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Mai 2002 (07.05.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Erklärung gemäß Regel 4.17:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für die folgenden Bestimmungsstaaten BR, CZ, JP, MX, SK, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

(30) Angaben zur Priorität:
101 23 863.0 16. Mai 2001 (16.05.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WILD, Christine** [DE/DE]; Lortzingstrasse 25, 40724 Hilden (DE). **MATHIS, Raymond** [FR/DE]; Sandstrasse 16, 40627 Düsseldorf (DE). **BIRNBRICH, Paul** [DE/DE]; Untenitter 3, 42719 Solingen (DE). **PADURSCHEL, Petra** [DE/DE]; Stubbenhäuserstrasse 2, 40822 Mettmann (DE).

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: HYDROPHILIC ADDITIVES

(54) Bezeichnung: HYDROPHILIEADDITIVE

(57) **Abstract:** The invention relates to hydrophilic additives for synthetic fibres containing polyolefin; said additives are represented by general formula (I): A-B-C-B-A wherein A is a radical R-COO, wherein R represents a saturated, cross-linked or non-cross-linked alkyl radical having 7 - 21 C atoms, B represents a group (C_nH_{2n}O)_k, wherein n is a whole number from 2 - 4 and k can have a value of 1 - 15, C represents a linear or cross-linked alkylene radical having at least 2 and at the most 6 C atoms and the radical C can be, optionally, interrupted by oxygen atoms.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben werden Hydrophilieadditiv für synthetische Fasern, die Polyolefine enthalten, gemäss der allgemeinen Formel (I): A-B-C-B-A in der A einen Rest R-COO bedeutet, wobei R für einen gesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 7 bis 21 C-Atomen steht, B eine Gruppe (C_nH_{2n}O)_k bedeutet, wobei n für ganze Zahlen von 2 bis 4 steht und k jeweils die Werte 1 bis 15 aufweisen kann, C für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit mindestens 2 und höchstens 6 C-Atomen steht und der Rest C ggf. durch Sauerstoffatome unterbrochen sein kann.



WO 02/092891 A1

"Hydrophillieadditive"

Die vorliegende Erfindung betrifft Additive zur permanenten internen Hydrophilierung von Polyolefine enthaltenden Materialien, vorzugsweise von Polypropylenfasern.

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

Bei der Herstellung von Hygieneartikeln, wie Windeln oder Damenbinden, aber auch von Wischtücher oder Geovliesen werden absorbierende Materialien verwendet, um wäßrige Flüssigkeiten aufzunehmen. Um den direkten Kontakt mit dem absorbierenden Material beim Tragen zu verhindern und den Tragekomfort zu erhöhen wird dieses Material mit einem dünnen, wasserdurchlässigen Vliesstoff

5 umhüllt. Derartige Vliesstoffe werden üblicherweise aus synthetischen Fasern, wie Polyolefin- oder Polyesterfasern hergestellt, da diese Fasern preiswert zu produzieren sind, gute mechanische Eigenschaften aufweisen und thermisch belastbar sind. Allerdings eignen sich unbehandelte Polyolefin- oder Polyesterfasern für diesen Einsatzzweck nicht, da sie aufgrund ihrer hydrophoben Oberfläche keine ausreichende Durchlässigkeit für wäßrige Flüssigkeiten aufweisen.

- 20 Es ist prinzipiell möglich, die Fasern durch nachträgliches Beschichten mit entsprechenden Präparationen die nötigen hydrophilen Eigenschaften zu verleihen (externe Additive) oder bereits durch Zusatz geeigneter Additive bei der Herstellung der Fasern, diese ausreichend hydrophil auszurüsten (interne Additive). Letzteres wird in der WO 95/10648 beschrieben, wobei dort Diester von Polyethylenglykol mit Fettsäuren bzw. deren Derivaten als geeignete permanenten Additive offenbart
- 25 werden. In den Beispielen werden Umsetzungsprodukte von Ölsäure mit Polyethylenglykol der Molmasse 400 als besonders vorteilhaft beschrieben. Aus der nicht-vorveröffentlichten DE 100 155 54 der Anmelderin sind weiterhin spezielle Umsetzungsprodukte von zwei Teilen Laurinsäure mit Polyethylenglykolen bekannt, die sich als interne Additive zur Hydrophilierung von Polyolefinfasern eignen.

Derartige Additive werden in der Regel zusammen mit einem Polyolefin-Granulat zu einem Vorgemisch (Masterbatch) verarbeitet, das dann als solches dem Polymergranulat vor der Verarbeitung zur Faser oder zu sonstigen Endprodukten zugesetzt und anschließend extrudiert wird. Gewünscht ist es aus Kostengründen aber, solche Additive direkt während des Extrusionsprozesses in der Extrusionsanlage zudosieren zu können. Bei dem Versuch, Additive gemäß dem Stand der Technik durch Direktdosierung zu verwenden, treten aber Probleme mit der Kältestabilität der Additive auf. Die Verbindungen weisen Kältetrübungspunkte von größer 20 °C auf. Beim Einsatz in einer Direktdosieranlage kommt es daher zu einer Auskristallisation der Verbindungen und somit zu einer Verstopfung der Düsen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, Additive zur permanenten Hydrophilierung von Polyolefinfasern bereitzustellen, welche die oben aufgezeigten Nachteile nicht aufweisen. Diese Additive müssen in der Lage sein, den Fasern bzw. Produkten ausreichende Hydrophilie zu verleihen, die auch bei Belastung, beispielsweise mehrfachem, wiederholten Benetzen mit Wasser, wie er bei Waschprozessen auftritt, erhalten bleibt.

Es wurde gefunden, daß bestimmte oligomere Ester die geforderten Eigenschaften aufweisen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft interne Hydrophilieadditive für synthetische Fasern, die Polyolefine enthalten wobei die Additive der allgemeinen Formel (I) folgen,



in der A jeweils einen Rest R-COO bedeutet, wobei R für einen gesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 7 bis 21 C-Atomen steht, B jeweils eine Gruppe $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_k$ bedeutet, wobei n für ganze Zahlen von 2 bis 4 steht und k die Werte von 1 bis 15 aufweisen kann und C für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit mindestens 2 und höchstens 6 C-Atomen steht der ggf. auch von Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann. Der Index k bezieht sich hierbei auf die einzelne Gruppe B und gibt nicht die Gesamtzahl der Gruppen B im Molekül an. Der Index k variiert aufgrund der unterschiedlichen, technisch bedingten Alkoxylierungsgrade der Einzelmoleküle und kann daher auch ungeradzahlig sein.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden beispielsweise durch Umsetzung von Diolen, z.B. Polyalkylenglykolen und Alkoxiden sowie mit gesättigten Fettsäuren erhalten. Dabei müssen zum einen

Diole mit 2 bis 6 C-Atomen vorhanden sein, die den Baustein C der erfindungsgemäßen Additive bilden, als auch Ethylen-, Propylen- und/oder Butylenoxid, welche die Gruppen B in den erfindungsgemäßen Verbindungen bilden. Die freien Hydroxylgruppen der Alkoxide werden mit gesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen terminiert.

Die Diole werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol. Prinzipiell können auch Mischungen der Diole eingesetzt werden, wobei es sich als vorteilhaft erwiesen hat, nur ein Diol zur Reaktion auszuwählen. In Abhängigkeit vom Diol, mit dem das Syntheseverfahren gestartet wurde werden Verbindungen der Formel (I) mit unterschiedlichen Gruppen C erhalten. Vorzugsweise ist diese zweiwertige Gruppe eine $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ oder $(\text{CH}_2)_4$ Gruppe.

Es kann aber auch vorteilhaft sein, daß die Gruppe C ein- oder mehrere Sauerstoffatome enthält. Vorzugsweise gilt dies für ein Additiv, welches auf Basis von Diethylenglykol, Dipropylenglykol oder ähnlichen Etherverbindungen gestartet wird. C in der Formel (I) ist dann eine zweiwertige Gruppe $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ bzw. $(\text{CH}_2)_3\text{-O-}(\text{CH}_2)_3\text{-O}$.

Die Alkoxide sind ausgewählt aus der Gruppe von Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, wobei hier auch beliebige Mischungen möglich sind. Werden verschiedenartige Alkoxide umgesetzt kann die Alkoxylierung sowohl Blockweise als auch randomisiert erfolgen. Die Anzahl von Alkoxideinheiten in den Verbindungen der Formel (I) schwankt im Bereich von insgesamt 2 bis 30, so daß k jeweils den Wert 1 bis 15 annehmen kann. Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), in der k jeweils für die Zahlen 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 10 und ganz besonders bevorzugt für 10 oder 5 steht. Weiterhin sind solche Verbindungen der Formel (I) bevorzugt, die auch Ethylenoxideinheiten als Gruppe B enthalten, vorzugsweise nur Ethylenoxideinheiten. Es können aber auch solche Verbindungen eingesetzt werden, die nur Propylenoxid-Gruppen enthalten. Weiterhin sind Misch-Alkoxyate, vorzugsweise auch Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen bevorzugt. In diesen Fällen sollte die Anzahl der Ethylenoxid-Gruppen mindestens gleich sein der Zahl der Propylenoxid-Gruppen (PO) und vorzugsweise sollte ein Überschuss an Ethylenoxid-Gruppen (EO) vorhanden sein. Hier sind Verhältnisse EO : PO von 5 : 1 bis 2 : 1 bevorzugt.

Geeignete gesättigte Fettsäuren, die die Gruppe A der erfindungsgemäßen Verbindungen bilden können, sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Octansäure, Nonansäure, Decansäure,

Undecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, Tetradecansäure, Pentadecansäure, Hexadecansäure, Heptadecansäure und Octadecansäure, sowie Nonadecansäure, Eicosansäure und Heneicosansäure sowie Docosansäure. Bevorzugt werden solche Verbindungen der Formel (I), in der R für einen gesättigten Alkylrest mit 9 bis 13 bzw. 9 bis 11 C-Atomen steht. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), die auf Decansäure (C₁₀) und die Undecansäure (C₁₁) basieren.

Die Verwendung von ungesättigten Säuren ist ebenfalls möglich, allerdings zeigen Verbindungen der Formel (I), deren Reste ungesättigte Funktionalitäten aufweisen, eine unzureichende Oxidationsstabilität.

Um die eingangs geschilderte Probleme zu überwinden, sollten die Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise einen Kältetrübungspunkt von weniger als 20 °C aufweisen. Der Kältetrübungspunkt im Sinne der vorliegenden Anmeldung wird gemäß DIN EN 23015 wie folgt bestimmt: Ein Reagenzglas mit Kältethermometer und zu prüfendem Produkt wird in eine Kältelösung (Ethylenglykol/Wasser ca. 1:1, ca. - 20°C aus Tiefkühlschrank) gestellt und solange gekühlt, bis eine deutlich sichtbare Trübung einsetzt. Anschließend wird durch Rühren mit dem Thermometer bei Raumtemperatur (21 °C) die Temperatur bestimmt, bei der das Produkt wieder vollkommen klar ist.

Bevorzugt sind dabei solche Verbindungen der Formel (I), deren Kältetrübungspunkt niedriger als 12 °C, vorzugsweise niedriger als 10 °C und insbesondere niedriger als 6 °C ist. Mit besonderem Vorteil werden Verbindungen der Formel (I) ausgewählt, deren Kältetrübungspunkt niedriger als 5 °C und insbesondere niedriger als 3 °C ist.

Bevorzugte Verbindungen, die sich als Additive im Sinne der vorliegenden Erfindung eignen, gehorchen der Formel (I) in der R für einen linearen Alkylrest mit 9 C-Atomen steht, k jeweils den Wert 5 hat, n für 2 und C für einen Rest CH₂-CH(CH₃) steht oder in der R für einen linearen Alkylrest mit 11 C-Atomen steht, k den Wert 5 hat, n für 2 und C für einen Rest CH₂-CH₂(CH₃) steht. Des weiteren ist es bevorzugt Hydrophilieadditive zu verwenden, bei denen in der Formel (I) A für einen Rest R-COO steht, wobei R für einen gesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 7 bis 21 C-Atomen steht, B jeweils eine Gruppe C₃H₆ bedeutet und C eine Gruppe CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O bedeutet. Ein bevorzugtes Additiv der Formel (I) weist als Teil C einen Diethylenglykol-Rest auf, als Gruppen B sind 5 bis 7 Teile EO und 2 bis 4 Teile PO enthalten, und der Rest R steht jeweils für einen Laurinsäurerest.

Die erfindungsgemäßen Additive können alleine oder in Abmischungen untereinander eingesetzt werden. Außerdem können weitere, aus dem Stand der Technik bekannte Additive für die Polymerextrusion bzw. -herstellung zugegeben werden.

Im Rahmen der Erfindung werden die Additive in Polyolefine enthaltenden Materialien, vorzugsweise Fasern, Flächengebilden, wie Vliesen, Folien und Schäumen zur permanent Hydrophilierung eingesetzt.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Additive in Vliesstoffen bzw. Schäumen eingesetzt. Unter Schäumen sind dabei, wie in der Fachwelt allgemein üblich, Kunststoffe zu verstehen, die aufgrund vorhandener innerer Hohlräume mit Additiven beladen werden können. Die Beladung sollte dabei in einfacher Weise derart möglich sein, daß der erfindungsgemäße Kunststoffschaum, der ein poröses Trägermaterial darstellt, mit wenigstens einem Additiv versetzt wird und mit diesem bei einer unter dem Schmelzpunkt der Basispolymeren, die zur Herstellung des Kunststoffschaums eingesetzt wurden, jedoch über dem Schmelzpunkt des Additivs liegenden Temperatur gemischt wird; dabei fließt das Additiv in die inneren Hohlräume des Kunststoffschaumes, d.h. der Kunststoffschaum nimmt aufgrund seiner speziellen Struktur die flüssigen Additive quasi wie ein Schwamm auf.

Bezüglich des Polyolefine enthaltenden Materials eignen sich an sich alle heute bekannten Polymer- und Copolymerarten auf Ethylen- beziehungsweise Propylen-Basis. Auch Abmischungen reiner Polyolefine mit Copolymeren sind grundsätzlich geeignet. Desgleichen können die Hydrophiliadditive in Mischungen aus Polyolefinen mit anderen synthetischen oder natürlichen Polymeren, z.B. Cellulose oder Hanf eingesetzt werden, um den Polyolefinfasern permanent hydrophile Eigenschaften zu geben.

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

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

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

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Additive in Polypropylenfasern verwendet. Derartige Fasern weisen vorzugsweise eine melt flow rate von größer 10 bis 1500 dg/min (gemessen bei 230 °C und 2,16 kg Belastung) auf wobei Fasern mit beispielsweise 150 bis 1200 oder 20 bis 25 bzw. 400 bis 1000 dg/min bevorzugt sein können.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydrophilieadditiven gemäß Formel (I) für synthetische Fasern, die Polyolefine enthalten, wobei ein Diol, ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Ethandiol, 1,2 Propandiol, 1,3-Propandiol oder 1,4-Butandiol oder Diethylenglykol oder Dipropylenglykol mit Alkoxiden ausgewählt aus der Gruppe Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid umgesetzt und anschließend das Reaktionsprodukt mit einer gesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäure mit 8 bis 22 C-Atomen verestert wird. Bevorzugt ist es, mischalkoxylierte Produkte, die vorzugsweise Ethylenoxid und Propylenoxid-Gruppen enthalten im Sinne der vorliegenden technischen Lehre einzusetzen. Besonders bevorzugt sind solche Additive der Formel (I) in den C für einen mit Sauerstoffatomen unterbrochenen Alkylrest steht und B jeweils eine Gruppe C_3H_6 bedeutet. Vorzugsweise ist in solchen Verbindungen C ein Diethylenglykol-Rest. A hat dann die oben angegebene Bedeutung.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als interne Additive in polyolefinhaltigen Fasern führt zu einer verbesserten Hydrophilierung der Fasern, wobei gleichzeitig noch eine gut Wasserabsorption erzielt wird. Derartig intern additivvierte Fasern eignen sich daher für eine Vielzahl von technischen Verwendungen, insbesondere im Bereich von Hygienevliesstoffen oder für Wischtücher.

Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung von Gegenständen, die ganz oder teilweise Polyolefine enthalten beansprucht, wobei man eine Polymergranulat, das ganz oder teilweise Polyolefine enthält, mit Verbindungen der Formel (I) in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Granulat, versetzt und anschließend in an sich bekannter Weise zu Fasern oder Folien verarbeitet, vorzugsweise durch Extrusion.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die extrudierten und mit Additiven versehenen Fasern oder Folien mit Wasser nachzubehandeln. Diese Nachbehandlung sollte vorzugsweise direkt und unmittelbar nach der Extrusion erfolgen, um eine optimale Hydrophilierung zu erreichen. Vorzugsweise wird die Wasserbehandlung so ausgeführt, daß die extrudierten Produkte mit Wasser von 80 bis 90 °C in Kontakt gebracht werden. Dies kann durch Sprühen, Tauchen oder über Kissrollen erfolgen. Auch eine Behandlung der Produkte mit Wasserdampf, vorzugsweise überhitztem Wasserdampf, ist geeignet. Anschließend werden die behandelten Produkte getrocknet.

Die Gegenstände, vorzugsweise Fasern bzw. Folien, oder Flächengebilden wie Vliesstoffe, aus diesen Fasern, enthalten die Additive vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Gegenstände.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) als interne Hydrophilieadditive in Polyolefinen enthaltenen Fasern oder Flächengebilden, insbesondere in Vliesstoffen. Eine Verwendung als externe Additive, also z.B. als Bestandteile einer extern anzuwendenden Präparation ist zwar auch möglich, aber nicht Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Vliesstoffe können nach allen im Stand der Technik bekannten Verfahren der Vliesherstellung, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 17, VCH Weinheim 1994,

Seiten 572 - 581, beschrieben werden, hergestellt werden. Bevorzugt sind dabei Vliese, die entweder nach dem sogenannte „dry laid“- oder dem Spinnvlies- bzw. spunbond-Verfahren oder im melt-blow-Verfahren hergestellt wurden. Das „dry laid“-Verfahren geht von Stapelfasern aus, die üblicherweise durch Kardieren in Einzelfasern getrennt und anschließend unter Einsatz eines aerodynamischen oder hydrodynamischen Verfahrens zum unverfestigten Vliesstoff zusammengelegt werden. Dieser wird dann beispielsweise durch eine thermische Behandlung zum fertigen Vlies verbunden (das sogenannte „thermobonding“). Dabei werden die synthetischen Fasern entweder soweit erwärmt, daß deren Oberfläche schmilzt und die Einzelfasern an den Kontaktstellen miteinander verbunden werden, oder die Fasern werden mit einem Additiv überzogen, welches bei der Wärmebehandlung schmilzt und so die einzelnen Fasern miteinander verbindet. Durch Abkühlung wird die Verbindung fixiert. Neben diesem Verfahren sind natürlich auch alle anderen Verfahren geeignet, die im Stand der Technik zum Verbinden von Vliesstoffen eingesetzt werden. Die Spinnvliesbildung geht dagegen von einzelnen Filamenten aus, die nach dem Schmelzspinnverfahren aus extrudierten Polymeren gebildet werden, welche unter hohem Druck durch Spinndüsen gedrückt werden. Die aus den Spinndüsen austretenden Filamente werden gebündelt, gestreckt und zu einem Vlies abgelegt, welches üblicherweise durch „thermobonding“ verfestigt wird.

Beispiele

Synthese der Additive

Allgemeine Synthesevorschrift für die erfindungsgemäßen Additiv 1-4: Jeweils X mol Fettsäure werden mit y mol Diol in Gegenwart von 0,5% H_3PO_2 (50%ig) bei 240°C unter Stickstoff umgesetzt. Wenn kein Wasser mehr überdestilliert, wird die Temperatur auf 100°C herabgesetzt und evakuiert (15mbar). Sobald die Säurezahl über eine Stunde konstant ist kann die Reaktion beendet werden. Hierzu wird die H_3PO_2 mit einem zweifachen Überschuß an wasserfreiem Natriumcarbonat bei 80°C neutralisiert (ca. 30min). Die Salze werden anschließend abfiltriert unter Zuhilfenahme eines Filterhilfsmittels (hyflo Celite).

Additiv 1

2,05 mol Dodecansäure werden nach obiger Vorschrift mit 1,00 mol 1,2 Propandiol x 10EO über 9 h umgesetzt. SZ: 1,7; OHZ: 7,9

Additiv 2

2,05 mol Dodecansäure werden nach obiger Vorschrift mit 1,00 mol 1,2 Propandiol x 12EO über 9 h umgesetzt. SZ: 1,5; OHZ: 6,6

Additiv 3

1,95 mol Dodecansäure werden nach obiger Vorschrift mit 1,00 mol 1,3 Propandiol x 10EO über 8 h umgesetzt. SZ: 1,5; OHZ: 11,4

Additiv 4

2,00 mol Decansäure werden nach obiger Vorschrift mit 1,00 mol 1,3 Propandiol x 10EO über 7 h umgesetzt. SZ: 1,6; OHZ: 15,2

Benetzungstest

Zum Beleg für die Wirkung der erfindungsgemäßen Additive 1 bis 5 in Polypropylengranulaten wurde der unten beschriebene Benetzungstest durchgeführt.

Benetzungstest

1. Man vermengt 600 g eines hochmolekularen Polypropylen-Granulates (Handelsprodukt "Eltex PHY 671" der Firma Solvay) mit 9,0 g (=1,5 Gew.-%) der - hinsichtlich einer hydrophilen Ausrüstung - zu prüfenden Substanz. Diese Mischung wird durch einen Trichter in einen Extruder eingebracht (Doppelschneckenextruder DSK 42/7 der Firma Brabender OHG / Duisburg). Ein Extruder ist - wie dem Fachmann hinlänglich bekannt - eine Kunststoff-Verarbeitungsmaschine, welche zum kontinuierlichen Mischen und Plastifizieren sowohl von pulver- als auch granulatförmigen Thermoplasten geeignet ist. Unter dem Einfülltrichter befindet sich neben einer Wasserkühlung, die ein verfrühtes Schmelzen des Granulates bzw. Pulvers verhindern soll, auch eine gegenläufige Doppelschnecke, die der Länge nach in drei Heizzonen aufgeteilt ist. Die Temperatur der Heizzonen und die Drehzahl der Doppelschnecke lassen sich über einen Datenverarbeitungs-Plast-Corder PL 2000 regeln, der über eine PC-Schnittstelle mit dem Extruder verbunden ist. Dabei werden die Heizzonen I, II und III auf eine Temperatur von jeweils 200°C eingestellt, wobei die drei Heizzonen luftgekühlt werden, um die Temperatur konstant zu halten. Die Mischung von Polypropylen-Granulat und Prüfschubstanz wird automatisch durch die gegeneinander laufende Doppelschnecke in den Extruder eingezogen und entlang der Schnecke befördert. Die Drehzahl wird auf 25 Umdrehungen pro Minute eingestellt, um eine gute Durchmischung und Homogenisierung zu gewährleisten. Diese homogene Mischung gelangt schließlich in eine Düse, die eine vierte Heizzone darstellt. Die Temperatur dieser Düse wird auf 200 °C eingestellt - bei dieser Temperatur verläßt also die Mischung den Extruder. Die Düse wird so gewählt, daß der mittlere Durchmesser des Stranges nach dem Austritt aus dieser Düse im Bereich von etwa 2 - 3 mm liegt. Dieser Strang wird granuliert, d.h. in kleine Stücke geschnitten, wobei man Längen von etwa 2-4 mm einstellt. Das erhaltene Granulat läßt man auf 20 °C abkühlen. Dieses Granulat wird in einer Schmelzspinnanlage bei einer Verarbeitungstemperatur von 280 °C (d.h. man stellt sowohl die Schmelzsterntemperatur als auch die Temperatur der Spinn Düse auf 280 °C ein) gravimetrisch (d.h. durch Schwerkrafteinwirkung) in Fasern überführt. Die erhaltenen Fasern weisen einen Fasertiter im Bereich von etwa 10 - 30 dtex auf (1 dtex entspricht 1 g Faser pro 10000 m Faserlänge). Anschließend werden 500 m dieser Faser auf eine Rolle mit einem Durchmesser von 6,4 cm aufgewickelt. Diese auf die Rolle aufgewickelte Faser wird von der Rolle abgezogen und das abgezogene kreisförmige Gebilde durch mittiges Verknoten stabilisiert, wobei ein Gebilde erhalten wird, das die Form einer "8" hat; dieses Gebilde wird nachfolgend als "Strängchen" bezeichnet.

2. Man füllt einen 1-l-Meßzylinder (Glaszylinder mit einem Innendurchmesser von 6,0 cm) mit destilliertem Wasser von 20 °C und zwar bis zur 1000-ml-Markierung. Nun hält man das zu prüfende Strängchen in der Weise, das seine Längsrichtung mit der Vertikale des Meßzylinders übereinstimmt, d.h. daß das Strängchen als vertikale "8" erscheint. An den untersten Teil dieser "8" hängt man nun ein Gewicht, das aus Cu-Draht besteht, wobei die Masse des Cu-Drahtes 0,2064 g Cu pro Gramm Strängchen beträgt. Dieser Cu-Draht wird in Form von Windungen an dem Strängchen befestigt, wobei der Durchmesser der Cu-Draht-Windungen etwa 1 bis 2 cm beträgt; anschließend werden diese Cu-Draht-Windungen durch leichtes Drücken zwischen Daumen und Zeigefinger zusammengepreßt. Nun hält man das Strängchen mit dem Cu-Gewicht über die Wasseroberfläche des Meßzylinders und zwar so, daß der untere Teil des Cu-Gewichtes in das Wasser eintaucht und der unterste Teil des Strängchens sich etwa 2 mm über der Wasseroberfläche befindet. Dann läßt man das Strängchen los und mißt mit einer Stoppuhr die Zeit in Sekunden, die das Strängchen benötigt, um vollständig einschließlich seiner Oberkante ins Wasser einzutauchen (vollständige Eintauchzeit). Beginn und Ende der Meßzeit sind dadurch definiert, daß das unterste Ende des Strängchens jeweils die 1000-ml- und das obere Ende des Strängchens ebenfalls die 1000 ml- Marke passiert. Dieser erste Meßwert wird als C1-Wert ("Wert des ersten Benetzungszyklus") bezeichnet.
3. Das Strängchen wird unmittelbar nach Bestimmung des C1-Wertes aus dem Meßzylinder genommen, mit Zellstoff abgetupft und 1 Stunde in einem Umlufttrockenschrank (Typ UT 5042 EK der Firma Heraeus) bei 40 °C getrocknet. Anschließend wird Schritt 2 wiederholt. Der jetzt erhaltene Wert in Sekunden der vollständigen Eintauchzeit wird als C2-Wert ("Wert des zweiten Benetzungszyklus") bezeichnet. Trocknung und Bestimmung der vollständigen Eintauchzeit werden nun erneut wiederholt, wobei man den C3-Wert ("Wert des dritten Benetzungszyklus") erhält. Sofern die vollständige Eintauchzeit (C1- bis C3-Werte) oberhalb von 180 Sekunden liegen, wird der jeweilige Zyklus beendet.

Ergebnisse

Der Benetzungstest gilt als bestanden wenn die Sinkzeiten C1 bis C3 unter 5 Sekunden liegen. Die Ergebnisse des Tests für die erfindungsgemäßen Additive sind in der Tabelle I und für Additive des

Standes der Technik in der Tabelle II wiedergegeben. Die Kältetrübungspunkte finden sich in der Tabelle III.

Tabelle I

Sinktest mit PP-Strängchen mit erfindungsgemäßen Additiven

Nr.	Additiv	Masse Strängchen in g	Sinkgewicht Cu in g	Faktor=Sinkgew./ Strängchen	Sinkzeit C1 in s	Sinkzeit C2 in s	Sinkzeit C3 in s
1	POE (10) 1,2 Propandiol Didodecanoat	1,5780	0,3263	0,2068	1,00	1,00	1,50
2	POE (12) 1,2 Propandiol Didodecanoat	1,3399	0,2768	0,2066	1,32	1,28	2,25
3	POE (10) 1,3 Propandiol Didodecanoat	1,5539	0,3209	0,2065	3,18	4,35	2,09
4	POE (7) 1,3 Propandiol Didecanoat	1,2807	0,2632	0,2055	1,18	1,09	1,59

Zum Vergleich sind die Ergebnisse des Sinktests für Additive des Standes der Technik, gemäß der DE 100 155 54 in Tabelle II aufgeführt:

Tabelle II

Additiv	Masse Strängchen in g	Sinkgewicht Cu in g	Faktor= Sinkgew./ Strängchen	Sinkzeit 1 in s	Sinkzeit 2 in s	Sinkzeit 3 in s	Sinkzeit 4 in s	Sinkzeit 5 in s
1,5%PEG-400-Dilaurat	1,7648	0,3630	0,2057	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3
1,5%PEG-400-Dilaurat	1,7758	0,3673	0,2068	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3

5

Tabelle III - Kältetrübungspunkte der erfindungsgemäßen Additive

Produkt	Kältetrübungspunkt
1	2°C
2	5°C
3	3°C
4	3°C
PEG 400 dilaurat (Vergleich)	Trübe bei 25°C

Weiterhin wurde ein Steighöhentest ("Wicking") durchgeführt und die Wasserabsorption von additivierten Vliesstoffen gemessen, um die Wirkung der erfindungsgemäßen Additive zu belegen. Dazu wurden jeweils Meltblown-Vliesstoffe aus Polypropylenfasern (PP) hergestellt, wobei diese Fasern jeweils 2 Gew.-% an internen Hydrophilie-Additiven enthielten.

Additiv A ist ein Diester auf Basis von PEG400, verestert mit zwei Mol Laurinsäure, gemäß der Lehre der WO 01/75199 der Anmelderin.

Additiv B (erfindungsgemäß) ist ein mit Diethylenglykol gestartetes Produkt, welches anschließend mit Ethylen- und Propylenoxid umgesetzt und abschließend mit Laurinsäure endgruppenverschlossen wurde. Dies entspricht in der Formel (I) für C dem Rest $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$, für B die Reste EO und PO, wobei pro Mol des Additivs insgesamt 7 Mol EO und 2 Mol PO im Molekül enthalten sind. A stellt jeweils einen Laurinsäurerest dar.

Zum Vergleich wurde jeweils ein Vlies mit nicht-additivierten Fasern untersucht.

A Steighöhentest (Wicking-Test)

Vorbereitung:

Zuschneiden der Vliesmuster: Größe: 225mm x 85mm

Anzahl: 4

Richtung: längs und quer

Durchführung:

1. Vliesmuster in Rahmen einlegen
2. Eingelegtes Vlies mit Rahmen **10mm** eintauchen, in destilliertem Wasser.
3. Steighöhe nach 120 Sekunden ablesen

Ergebnisse:

	Steighöhe in mm
Additiv A	0
Additiv B	30
o. Additiv	0

Die erfindungsgemäß additivierten Vliesstoffe zeigen eine deutlich bessere Hydrophilierung als die nach dem Stand der Technik additivierten Produkte.

B Wasserabsorption

Bei dem Testverfahren handelt es sich um einen modifizierten EDANA-Test (Kapitel 10.1-72):

Vorbereitung:

Zuschneiden der Vliesmuster: Größe: 120mm x 120mm

Anzahl: 3

Gewicht: mindestens 1,0g (mehrere Vliese)

Durchführung:

1. Vliesmuster wiegen
2. 60 Sekunden in destilliertem Wasser legen (Vliesmuster beschweren)
3. Vertikal in Maschinenrichtung aufhängen und 120 Sekunden abtropfen lassen
4. Vliesmuster erneut wiegen
5. 24 Stunden trocknen lassen
6. Vorgang 1.-5. zweimal wiederholen

Absoption (Wasseraufnahmekapazität) / % berechnen:

$$X \% = \frac{\text{Naßgewicht} - \text{Trockengewicht}}{\text{Trockengewicht}} \times 100$$

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Wasserabsorption wiedergegeben:

	Wasserabsorption in %
Additiv A	1003
Additiv B	935
o. Additiv	129

Die Additive der vorliegenden Erfindung zeigen also eine ähnlich gute Wasserabsorption, wie Produkte des Standes der Technik und stellen daher eine Alternative zu diesen dar.

Patentansprüche

1. Internes Hydrophilieadditiv für synthetische Fasern, die Polyolefine enthalten, gemäß allgemeiner Formel (I)



in der

- A einen Rest R-COO bedeutet, wobei R für einen gesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 7 bis 21 C-Atomen steht,
 - B eine Gruppe $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_k$ bedeutet, wobei n für ganze Zahlen von 2 bis 4 steht und k die Werte 1 bis 15 aufweisen kann,
 - C für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit mindestens 2 und höchstens 6 C-Atomen steht, wobei der Rest C ggf. durch ein oder mehrere Sauerstoffatom unterbrochen sein kann.
2. Hydrophilieadditiv gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) R für einen gesättigten, linearen Alkylrest mit 9 bis 13 C-Atomen und vorzugsweise 9 bis 11 C-Atomen steht.
3. Hydrophilieadditiv nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) k die Werte 1 bis 15, vorzugsweise 4 bis 10 und insbesondere 5 bedeutet.
4. Hydrophilieadditiv nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) C für die Reste $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ oder $(\text{CH}_2)_4$ steht.
5. Hydrophilieadditiv nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) C für einen Rest $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ steht.
6. Hydrophilieadditiv nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) n für die Zahl 2 steht.

7. Hydrophilieadditiv nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) R für einen linearen Alkylrest mit 9 C-Atomen steht, k den Wert 5 hat, n für 2 und C für einen Rest $\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{CH}_3)$ steht.
8. Hydrophilieadditiv nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) R für einen linearen Alkylrest mit 11 C-Atomen steht, k den Wert 5 hat, n für 2 und C für einen Rest $\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{CH}_3)$ steht.
9. Hydrophilieadditiv nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) A für einen Rest R-COO steht, wobei R für einen gesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 7 bis 21 C-Atomen steht, B jeweils eine Gruppe C_3H_6 bedeutet und C eine Gruppe $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ bedeutet.
10. Hydrophilieadditiv nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) einen Kälteerübungspunkt von niedriger als $12\text{ }^\circ\text{C}$, vorzugsweise niedriger als $10\text{ }^\circ\text{C}$ und insbesondere niedriger als $6\text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen.
11. Hydrophilieadditiv nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) einen Kälteerübungspunkt von niedriger als $5\text{ }^\circ\text{C}$ und vorzugsweise niedriger als $3\text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen.
12. Hydrophilieadditiv nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) B für eine Mischung aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen steht.
13. Hydrophilieadditiv nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) B für Propylenoxid-Gruppen steht.
14. Verfahren zur Herstellung von Hydrophilieadditiven gemäß Formel (I) in Anspruch 1, für synthetische Fasern die Polyolefine enthalten, wobei man ein Diol, ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Ethandiol, 1,2 Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Diethylenglykol oder Dipropylenglykol mit Alkoxiden ausgewählt aus der Gruppe Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid umsetzt und anschließend das Reaktionsprodukt mit einer gesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäure mit 8 bis 22 C-Atomen verestert.

15. Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (I) in Anspruch 1 zur Hydrophilisierung von Fasern oder Flächengebilden, die ganz oder teilweise Polyolefine enthalten.
16. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen, die ganz oder teilweise Polyolefine enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Polymergranulat, das ganz oder teilweise Polyolefine enthält, mit Verbindungen der Formel (I) in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Granulat, versetzt und anschließend in an sich bekannter Weise zu Fasern oder Folien verarbeitet, vorzugsweise durch Extrusion.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß dem Polymergranulat die Verbindungen der Formel (I) in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% zusetzt und insbesondere von 1 bis 2,5 Gew.-% zusetzt.
18. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Extrusion erhaltenen Produkte mit Wasser in Kontakt bringt und anschließend trocknet.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Extrusion erhaltenen Produkte mit Wasser von 80 bis 90 °C oder mit Wasserdampf in Kontakt bringt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/05010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D01F1/10 D01F6/04 D01F6/06 D01F6/46 C08G65/332
 C08L71/02 C08L23/02

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 C08G C08L

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.
P,A	WO 01 75199 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ;BIRNBRICH PAUL (DE); MATHIS RAYMOND (DE);) 11 October 2001 (2001-10-11) cited in the application the whole document ---	1-13, 15-19
A	WO 95 10648 A (KIMBERLY CLARK CO) 20 April 1995 (1995-04-20) cited in the application the whole document ---	1-13, 15-19
A	DE 23 43 198 A (HENKEL & CIE GMBH) 13 March 1975 (1975-03-13) the whole document ---	1-13, 15-19
A	DE 12 96 803 B (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 4 June 1969 (1969-06-04) the whole document ---	1-13, 15-19
-/--		

☒ 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

3 September 2002

Date of mailing of the international search report

12/09/2002

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

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/05010

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 073 479 A (HOECHST AG) 9 March 1983 (1983-03-09) the whole document -----	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/05010

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0175199	A	11-10-2001	DE 10015554 A1	11-10-2001
			WO 0175199 A1	11-10-2001
			EP 1138810 A1	04-10-2001
			US 2002019184 A1	14-02-2002
WO 9510648	A	20-04-1995	US 5439734 A	08-08-1995
			AU 685864 B2	29-01-1998
			AU 8018394 A	04-05-1995
			CA 2116608 A1	14-04-1995
			DE 69424060 D1	25-05-2000
			DE 69424060 T2	11-01-2001
			EP 0723607 A1	31-07-1996
			FR 2711150 A1	21-04-1995
			GB 2282817 A , B	19-04-1995
			JP 9503829 T	15-04-1997
			WO 9510648 A1	20-04-1995
DE 2343198	A	13-03-1975	DE 2343198 A1	13-03-1975
			AT 333043 B	25-10-1976
			AT 685774 A	15-02-1976
			BE 819191 A1	26-02-1975
			CH 597292 A5	31-03-1978
			FR 2242422 A1	28-03-1975
			GB 1470202 A	14-04-1977
			IT 1020066 B	20-12-1977
			NL 7410243 A	03-03-1975
			US 3957712 A	18-05-1976
DE 1296803	B	04-06-1969	DE 1297341 B	12-06-1969
			DE 1297340 B	12-06-1969
			FR 1345656 A	13-12-1963
			GB 1018262 A	26-01-1966
EP 0073479	A	09-03-1983	DE 3134549 A1	10-03-1983
			BR 8205089 A	09-08-1983
			EP 0073479 A1	09-03-1983
			JP 58052320 A	28-03-1983
			NO 822941 A	02-03-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D01F1/10 D01F6/04 D01F6/06 D01F6/46 C08G65/332
C08L71/02 C08L23/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D01F C08G C08L

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.
P,A	WO 01 75199 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH ;BIRNBRICH PAUL (DE); MATHIS RAYMOND (DE);) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-13, 15-19
A	WO 95 10648 A (KIMBERLY CLARK CO) 20. April 1995 (1995-04-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-13, 15-19
A	DE 23 43 198 A (HENKEL & CIE GMBH) 13. März 1975 (1975-03-13) das ganze Dokument ---	1-13, 15-19
A	DE 12 96 803 B (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 4. Juni 1969 (1969-06-04) das ganze Dokument ---	1-13, 15-19
	--- -/-	



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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/09/2002

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

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05010

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 073 479 A (HOECHST AG) 9. März 1983 (1983-03-09) das ganze Dokument -----	14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/05010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0175199	A	11-10-2001	DE 10015554 A1	11-10-2001
			WO 0175199 A1	11-10-2001
			EP 1138810 A1	04-10-2001
			US 2002019184 A1	14-02-2002
WO 9510648	A	20-04-1995	US 5439734 A	08-08-1995
			AU 685864 B2	29-01-1998
			AU 8018394 A	04-05-1995
			CA 2116608 A1	14-04-1995
			DE 69424060 D1	25-05-2000
			DE 69424060 T2	11-01-2001
			EP 0723607 A1	31-07-1996
			FR 2711150 A1	21-04-1995
			GB 2282817 A , B	19-04-1995
			JP 9503829 T	15-04-1997
			WO 9510648 A1	20-04-1995
DE 2343198	A	13-03-1975	DE 2343198 A1	13-03-1975
			AT 333043 B	25-10-1976
			AT 685774 A	15-02-1976
			BE 819191 A1	26-02-1975
			CH 597292 A5	31-03-1978
			FR 2242422 A1	28-03-1975
			GB 1470202 A	14-04-1977
			IT 1020066 B	20-12-1977
			NL 7410243 A	03-03-1975
			US 3957712 A	18-05-1976
DE 1296803	B	04-06-1969	DE 1297341 B	12-06-1969
			DE 1297340 B	12-06-1969
			FR 1345656 A	13-12-1963
			GB 1018262 A	26-01-1966
EP 0073479	A	09-03-1983	DE 3134549 A1	10-03-1983
			BR 8205089 A	09-08-1983
			EP 0073479 A1	09-03-1983
			JP 58052320 A	28-03-1983
			NO 822941 A	02-03-1983