

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : D06P 5/08, 1/52, 1/54, 3/60	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/22227 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. April 2000 (20.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07275 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Oktober 1999 (01.10.99) (30) Prioritätsdaten: 198 46 531.9 9. Oktober 1998 (09.10.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): COPETE VIDAL, Terese [ES/ES]; Calle Girona, 134, 4°-2a, E-08037 Barcelona (ES). PI SUBIRANA, Rafael [ES/ES]; Roger de Flor 10, 8°-2a, E-08400 Granollers (ES).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD FOR FINISHING TEXTILES (54) Bezeichnung: TEXTILAUSTRÜSTUNGSVERFAHREN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for finishing textiles. According to said method, dyed cotton fabrics are treated with epichlorhydrin-cross-linked polyamidoamines. The polymers, known as fibrabones, are characterised in that reliably prevent loss of colour and bleeding in the wearing and washing of cotton fabrics, especially dark denim.</p> (57) Zusammenfassung <p>Vorgeschlagen wird ein Textilausrüstungsverfahren, bei dem man gefärbte Baumwollgewebe mit epi-chlorhydrinvernetzten Polyamidoaminen behandelt. Die als Fibrabones bekannten Polymeren zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Tragen und Waschen von Baumwollgeweben, insbesondere Dark Denim, das Abfärben und Ausbluten des Farbstoffes zuverlässig verhindern.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Textilausrüstungsverfahren

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Textilbehandlung und betrifft ein Verfahren zur Ausrüstung von gefärbten Baumwollgeweben gegenüber Abfärben und Ausbluten sowie die Verwendung spezieller Polymere als Fixiermittel.

Stand der Technik

Bei der Herstellung zahlreicher Baumwollgewebe, insbesondere von Jeans aus gefärbtem Denimgewebe, besteht beim Verbraucher der Wunsch, diesen Textilien ein gebrauchtes Aussehen zu verleihen und gleichzeitig den Tragekomfort zu verbessern. Zu diesem Zweck werden die Gewebe im „stonewash-Verfahren“ mit Bimssteinen und Cellulasen behandelt. Von diesem gezielten Alterungseffekt zu unterscheiden ist jedoch das unerwünschte Ausbluten des Farbstoffes während der Wäsche, was nicht nur zu einer ungleichmäßigen und daher wenig ansehnlichen Farbverteilung führt, sondern unter Umständen mitgewaschene andere Textilien verfärben kann. Gleichfalls unerwünscht ist es, wenn die Jeans beim Tragen infolge Körperschweiß oder Nässe feucht werden und dann auf die Haut oder die Unterwäsche abfärben. Es liegt auf der Hand, daß ein Verbraucher bei derartig minderwertig gearbeiteter Ware an den Hersteller Regressansprüche stellen und von weiteren Käufen Abstand nehmen wird.

Demzufolge hat die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin bestanden, gefärbtes Baumwollgewebe, insbesondere Denim, dergestalt auszurüsten, daß die verwendeten Farbstoffe zuverlässig fixiert werden und ein Ausbluten oder Abfärben wie oben geschildert zuverlässig vermieden wird.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Textilausrüstungsverfahren, bei dem man gefärbtes Baumwollgewebe mit epichlorhydrinvernetzten Polyamidoaminen behandelt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die auch als „Fibrabones“ aus der Papierherstellung bekannten Polymeren sich auch als Fixiermittel für Farbstoffe, insbesondere für Indigo- und Schwefelfarbstoffe eignen. Beim Tragen und Waschen von mit diesen Polymeren ausgerüsteten Baumwollgeweben, insbesondere Dark Denim, wird das Abfärben und Ausbluten des Farbstoffes zuverlässig verhindert.

Epichlorhydrinvernetzte Polyamidoamine

Die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzenden epichlorhydrinvernetzten Polyamido-amine stellen bekannte Stoffe dar, die unter der Bezeichnung „Fibrabones“ oder „Wet strength resins“ bei der Papierverarbeitung eingesetzt werden. Aus dem umfangreichen Stand der Technik sei in diesem Zusammenhang auf die US-Patentschriften **US 5,116,887**, **US 5,120,773**, **US 5,239,047** und **US 5,350,796** (Henkel Corp.) sowie auf die Europäische Patentanmeldung **EP-A1 0 553 575** (Hercules) verwiesen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polymere eingesetzt, die man nach einem der beiden folgenden Verfahren erhält:

1. Polyaminoamide werden (a) zunächst mit einer Menge von 5 bis 30 Mol-% - bezogen auf den zur Quaternierung zur Verfügung stehenden Stickstoff - eines Quaternierungsmittels umgesetzt, und (b) anschließend die resultierenden quaternierten Polyaminoamide mit einer dem Gehalt an nicht quaterniertem Stickstoff entsprechenden molaren Menge Epichlorhydrin vernetzt, oder
2. Polyaminoamide werden (a) zunächst bei 10 bis 35°C mit einer Menge von 5 bis 40 Mol-% - bezogen auf den für die Vernetzung zur Verfügung stehenden Stickstoff - Epichlorhydrin umgesetzt, und (b) das Zwischenprodukt auf einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 11 einstellt und bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 45°C mit einer weiteren Menge Epichlorhydrin vernetzt, so daß das molare Einsatzverhältnis in Summe 90 bis 125 Mol-% - bezogen auf den für die Vernetzung zur Verfügung stehenden Stickstoff - beträgt.

Bei den für die Herstellung als Ausgangsstoffe in Frage kommenden Polyaminoamiden handelt es sich vorzugsweise um handelsübliche Polykondensationsprodukte, die sich von Dicarbonsäuren der Formel (I) ableiten,

HOOC-[A]-COOH (I)

in der A für eine lineare oder verzweigte, aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 52 und vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele für Dicarbonsäuren, von denen sich die Polyaminoamide ableiten können sind beispielsweise Bernsteinsäure, Azelainsäure, Dodecandisäure, Phthalsäure und technische Dimer- bzw. Trimerfettsäuren. Vorzugsweise handelt es sich um Polyaminoamide auf Basis von Adipinsäure. Die Polyamidoamine können sich ferner von Polyaminen der Formel (II) ableiten,

H₂N-(B)-NH-[(C)NH]_zH (II)

in der B und C unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und z für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht. Typische Beispiele sind Polyamine der Formel (II), in denen B und C für Ethylengruppen und z für 2 oder 3 steht. Demzufolge sind die bevorzugt einzusetzenden Polyamine Diethylentriamin und Triethylentetramin. In Summe bevorzugt sind Polyaminoamide auf Basis von Adipinsäure und Diethylentriamin.

Sofern kationische Polyamidoamine eingesetzt werden, kann deren **Quaternierung** in der Weise durchgeführt werden, wie sie von der Herstellung konventioneller kationischer Tenside bekannt ist. Als Quaternierungsmittel kommen beispielsweise Alkylhalogenide, wie beispielsweise Methylbromid, Butylchlorid und insbesondere Methylchlorid in Frage. Weiter können auch Dialkylverbindungen, wie z.B. Diethylsulfat, Dibutylsulfat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, Dibutylphosphat und insbesondere Dimethylsulfat eingesetzt werden. Schließlich können als Quaternierungsmittel auch 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid, 3-Chlor- bzw. 3-Brom-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride eingesetzt werden, die von der Degussa AG, Hanau/FRG unter der Bezeichnung QUAB® vertrieben werden. Zur Durchführung der Quaternierung werden die Polyamidoamine in wässriger oder alkoholischer Lösung gelöst und bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 70°C portionsweise mit dem Quaternierungsmittel versetzt. Die Reaktionszeit beträgt dabei üblicherweise 0,5 bis 3 h. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Menge des Quaternierungsmittels - 5 bis 30 und vorzugsweise 15 bis 25 Mol-% bezogen auf den für die Quaternierung zur Verfügung stehenden Stickstoff - auf die Aminzahl zu beziehen. Vorzugsweise wird die Quaternierung mit Dimethylsulfat oder einem QUAB-Reagenz durchgeführt. Im Anschluß an die Quaternierung hat es sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, den pH-Wert des Zwischenproduktes durch Zugabe von wässriger Alkalibase auf 9 bis 11 einzustellen.

Die **Vernetzung** der Polyaminoamide kann in wäßriger oder alkoholischer Lösung erfolgen. Dabei empfiehlt es sich, das Epichlorhydrin in beiden Stufen portionsweise zuzugeben und die Reaktion wegen der erheblichen Exothermie bei möglichst niedrigen Temperaturen nicht oberhalb von 40°C durchzuführen. Die Menge des einzusetzenden Epichlorhydrins entspricht üblicherweise der für eine Vernetzung zur Verfügung stehenden molaren Menge an Stickstoffgruppen. Es empfiehlt sich daher aus praktischen Gründen, vor der Vernetzung die Aminzahl des Polymers zu bestimmen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird nach Zugabe des ersten Teils des Epichlorhydrins der pH-Wert des Reaktionsansatzes durch Zugabe von wäßriger Alkalibasen nachgeregelt und auf 9 bis 11 eingestellt. Im Anschluß an die Epichlorhydrinzugabe in der zweiten Verfahrensstufe wird das Produkt üblicherweise über einen Zeitraum von 12 bis 48 und vorzugsweise 24 bis 36 h gerührt. Gegen Ende der Reaktionszeit empfiehlt es sich ferner, die Temperatur bis auf etwa 40°C anzuheben und die Vernetzung durch Zugabe von Mineralsäure und Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 2 bis 4 abubrechen, sobald die Viskosität einen kritischen Bereich von etwa 500 mPas (gemessen nach der Brookfield-Methode, 40°C, Spindel 1) erreicht hat. Entsprechende Verfahren sind aus den beiden Druckschriften **DE-A1 19517047** und **DE-C1 19604176** (Henkel) bekannt.

Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe

Die Fixierung des Farbstoffes kann mit der Entschlichtung einhergehen. Demzufolge können die Polymere auch zusammen mit Entschlichtemitteln, insbesondere Enzymen und nichtionischen Tensiden, vorzugsweise Fettalkoholpolyglycolethern eingesetzt werden.

Ausrüstungsverfahren

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Behandlung von Denim, vorzugsweise Dark Denim, welches zur Herstellung von Jeans verwendet wird. Dabei ist es sowohl möglich, den gefärbten Stoff auszurüsten oder das Fertigprodukt, also die Jeans, entsprechend nachzubehandeln. Wie schon oben ausgeführt, besteht ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens darin, daß die Fixierung des Farbstoffes sowohl vor, nach als auch insbesondere während des Entschlichtens durchgeführt werden kann. Üblicherweise werden die Polymere in Mengen von 1 bis 10 und vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Baumwollgewebe - eingesetzt. Wird die Fixierung als separater Schritt durchgeführt, beträgt das Flottenverhältnis vorzugsweise 1 : 10, die Temperatur 50 bis 80°C und die Behandlungszeit 50 bis 15 min, wobei es möglich ist, das Gewebe durch Einweichen oder unter Umwälzen zu behandeln. Werden Fixierung

und Entschlichtung gemeinsam durchgeführt, wird der Lösung unter den gleichen Bedingungen noch etwa 1 bis 5 g Enzyme, vorzugsweise Amylasen, und 10 bis 50 g nichtionische Tenside zugegeben. Die so behandelten Gewebe können dann anschließend noch gewaschen, mit kationischen Tensiden hydrophiliert und in bekannter Weise dem stonewash-Prozeß unterworfen werden. Es hat sich für eine besonders sichere Fixierung des Farbstoffes als sehr vorteilhaft erwiesen, die Gewebe nach der Fixierung/Entschlichtung und vor einer weiteren Behandlung zu trocknen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von epichlorhydrinvernetzten Polyamidoaminen als Fixiermittel für Farbstoffe auf Baumwollgewebe, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 10 und insbesondere 3 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Baumwollgewebe.

Beispiele

Herstellbeispiel H1. in einer 1-l-Rührapparatur wurden 450 g eines Polyaminoamids auf Basis Adipinsäure und Diethylentriamin (Aminzahl 101 mg KOH/g entsprechend 0,81 Äquivalenten Stickstoff, Verkaufsprodukt der Henkel Corp., Gulph Mills/US) in 100 ml Wasser suspendiert und portionsweise mit 44 g (0,2 mol) 2,3-Epoxytrimethylammoniumchlorid (70 Gew.-%ig in Wasser, QUAB® 151 Degussa AG, Hanau/FRG) versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 2 h auf 60°C erhitzt. Anschließend wurde die Mischung auf 17°C abgekühlt und der pH-Wert durch Zugabe 50 Gew.-%iger Natriumhydroxidlösung auf 9,5 bis 10 eingestellt. Das resultierende Intermediat besaß eine Aminzahl von 81 mg KOH/g. Die Reaktionsmischung wurde mit weiteren 115 ml Wasser versetzt und portionsweise mit 80 g (0,96 mol) Epichlorhydrin versetzt, so daß die Temperatur nicht über 20°C anstieg. Anschließend wurde der Ansatz über einen Zeitraum von 36 h bei 30°C gerührt. Anschließend wurde auf 40°C erwärmt und die Mischung weiter gerührt, bis eine ausreichende Viskosität von etwa 500 mPas erreicht wurde. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von wäßriger Salzsäure und Einstellen auf einen pH-Wert von 2 bis 3 abgebrochen. Das resultierende vernetzte Kationpolymer besaß einen Trockenrückstand von 13 Gew.-%.

Herstellbeispiel H2. In einer 1-l-Rührapparatur wurden 450 g eines Polyaminoamids auf Basis Adipinsäure und Diethylentriamin (Aminzahl 101 mg KOH/g entsprechend 0,81 Äquivalenten Stickstoff, Verkaufsprodukt der Henkel Corp., Gulph Mills/US) in 105 ml Wasser suspendiert und portionsweise mit 25 Mol-% - bezogen auf die Aminzahl - Epichlorhydrin versetzt, so daß die Temperatur nicht über 20°C abstieg. Anschließend wurde der Ansatz über einen Zeitraum von 4 h bei 17°C gerührt und schließlich durch Zugabe von wäßriger 25 Gew.-%iger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit weiteren 95 Mol-% Epichlorhydrin versetzt und zunächst 2 h bei 20°C und dann 21 h bei 30°C gerührt. Anschließend wurde die Mischung weiter gerührt, bis eine ausreichende Viskosität von etwa 500 mPas erreicht wurde. Schließlich wurde die Reaktion durch Zugabe von wäßriger Salzsäure und Einstellen auf einen pH-Wert von 2,5 abgebrochen. Das resultierende vernetzte Polymer wurde durch Zugabe von Wasser auf einen Trockenrückstand von 13 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 1. Ein Paar fabrikneuer Blue Jeans wurden in eine Waschmaschine des Typs Siemens Siewamat 3573 mit einem Fassungsvermögen von 5,5 kg Wäsche und ca. 60 l Wasser gegeben. Zu der Waschflotte wurden 220 g (entsprechend 4 Gew.-% bezogen auf Denim) des Polyamidoamids aus Herstellbeispiel 1 gegeben. Nach einer Behandlungszeit von 10 min bei 60°C wurden die Jeans trocken geschleudert. Die Waschlauge war danach praktisch farblos.

Beispiel 2. 5 kg nicht vorbehandeltes Black Denim-Gewebe wurde 10 min bei 60°C in eine Lösung von 100 g Amylase und 200 g des Polyamidoamids aus Herstellbeispiel 2 eingeweicht und dann getrocknet. Die Waschlauge war praktisch farblos.

Vergleichsbeispiel V1. Beispiel 2 wurde wiederholt, auf den Zusatz des Polyamidoamids jedoch verzichtet. Die Waschlauge war braun-schwarz gefärbt..

Patentansprüche

1. Textilausrüstungsverfahren, **dadurch gekennzeichnet**, daß man gefärbtes Baumwollgewebe mit epichlorhydrinvernetzten Polyamidoaminen behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Polymere einsetzt, die man erhält, indem man Polyaminoamide
 - (a) zunächst mit einer Menge von 5 bis 30 Mol-% - bezogen auf den zur Quaternierung zur Verfügung stehenden Stickstoff - eines Quaternierungsmittels umsetzt, und
 - (b) anschließend die resultierenden quaternierten Polyaminoamide mit einer dem Gehalt an nicht quaterniertem Stickstoff entsprechenden molaren Menge Epichlorhydrin vernetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Polymere einsetzt, die man erhält, indem man Polyaminoamide
 - (a) zunächst bei 10 bis 35°C mit einer Menge von 5 bis 40 Mol-% - bezogen auf den für die Vernetzung zur Verfügung stehenden Stickstoff - Epichlorhydrin umsetzt, und
 - (b) das Zwischenprodukt auf einen pH-Wert im Bereich von 8 bis 11 einstellt und bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 45°C mit einer weiteren Menge Epichlorhydrin vernetzt, so daß das molare Einsatzverhältnis in Summe 90 bis 125 Mol-% - bezogen auf den für die Vernetzung zur Verfügung stehenden Stickstoff - beträgt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Polymere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Baumwollgewebe - einsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Polymere zusammen mit Enzymen und/oder nichtionischen Tensiden einsetzt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Denim behandelt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Baumwollgewebe bei 50 bis 80°C behandelt.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Baumwollgewebe über einen Zeitraum von 5 bis 15 min behandelt.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Baumwollgewebe nach der Behandlung trocknet.
10. Verwendung von epichlorhydrinvernetzten Polyamidoaminen als Fixiermittel für Farbstoffe auf Baumwollgewebe.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. National Application No
PCT/EP 99/07275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D06P5/08 D06P1/52 D06P1/54 D06P3/60

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 D06P

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 857 586 A (BACHEM HENNING ET AL) 15 August 1989 (1989-08-15) column 3, line 48 - column 4, line 7 column 6, line 51 - line 53	1, 10
A	DE 195 17 047 A (HENKEL KGAA) 14 November 1996 (1996-11-14) cited in the application the whole document	2
A	DE 196 04 176 A (HENKEL KGAA) 7 August 1997 (1997-08-07) cited in the application the whole document	3
A	DE 44 37 890 A (BASF AG) 25 April 1996 (1996-04-25) the whole document	1, 4-10
	-/-	

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 2 February 2000	Date of mailing of the international search report 18/02/2000
---	---

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 Blas, V
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/07275

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 20 629 A (BASF AG) 13 December 1984 (1984-12-13) the whole document —	1,4,10
A	US 4 599 087 A (HELLER JUERG ET AL) 8 July 1986 (1986-07-08) the whole document —	1,4,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. l. Application No

PCT/EP 99/07275

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4857586	A	15-08-1989	DE 3708544 A AT 70547 T CA 1313672 A DE 3866901 A EP 0282862 A FI 881221 A JP 1229027 A	29-09-1988 15-01-1992 16-02-1993 30-01-1992 21-09-1988 18-09-1988 12-09-1989
DE 19517047	A	14-11-1996	WO 9635738 A EP 0824562 A JP 11504966 T US 5955567 A	14-11-1996 25-02-1998 11-05-1999 21-09-1999
DE 19604176	A	07-08-1997	WO 9729147 A EP 0879260 A	14-08-1997 25-11-1998
DE 4437890	A	25-04-1996	NONE	
DE 3320629	A	13-12-1984	NONE	
US 4599087	A	08-07-1986	CH 674786 A, B DE 3446282 A FR 2557602 A GB 2154615 A, B GB 2184739 A, B IT 1199927 B JP 60155791 A US 4718918 A	31-07-1990 11-07-1985 05-07-1985 11-09-1985 01-07-1987 05-01-1989 15-08-1985 12-01-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

in **ationales Aktenzeichen**

PCT/EP 99/07275

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 D06P5/08 D06P1/52 D06P1/54 D06P3/60		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 D06P		
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)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 857 586 A (BACHEM HENNING ET AL) 15. August 1989 (1989-08-15) Spalte 3, Zeile 48 - Spalte 4, Zeile 7 Spalte 6, Zeile 51 - Zeile 53	1, 10
A	DE 195 17 047 A (HENKEL KGAA) 14. November 1996 (1996-11-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	2
A	DE 196 04 176 A (HENKEL KGAA) 7. August 1997 (1997-08-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	3
A	DE 44 37 890 A (BASF AG) 25. April 1996 (1996-04-25) das ganze Dokument	1, 4-10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> 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 2. Februar 2000	Abendedatum des internationalen Recherchenberichts 18/02/2000	
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 Blas, V	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07275

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 33 20 629 A (BASF AG) 13. Dezember 1984 (1984-12-13) das ganze Dokument	1,4,10
A	US 4 599 087 A (HELLER JUERG ET AL) 8. Juli 1986 (1986-07-08) das ganze Dokument	1,4,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Akterzeichen
PCT/EP 99/07275

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4857586 A	15-08-1989	DE 3708544 A	29-09-1988
		AT 70547 T	15-01-1992
		CA 1313672 A	16-02-1993
		DE 3866901 A	30-01-1992
		EP 0282862 A	21-09-1988
		FI 881221 A	18-09-1988
		JP 1229027 A	12-09-1989
DE 19517047 A	14-11-1996	WO 9635738 A	14-11-1996
		EP 0824562 A	25-02-1998
		JP 11504966 T	11-05-1999
		US 5955567 A	21-09-1999
DE 19604176 A	07-08-1997	WO 9729147 A	14-08-1997
		EP 0879260 A	25-11-1998
DE 4437890 A	25-04-1996	KEINE	
DE 3320629 A	13-12-1984	KEINE	
US 4599087 A	08-07-1986	CH 674786 A,B	31-07-1990
		DE 3446282 A	11-07-1985
		FR 2557602 A	05-07-1985
		GB 2154615 A,B	11-09-1985
		GB 2184739 A,B	01-07-1987
		IT 1199927 B	05-01-1989
		JP 60155791 A	15-08-1985
		US 4718918 A	12-01-1988