

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

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C07C 237/10, 237/22, A01N 37/20, C08L 83/04, 83/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/15496</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 1. April 1999 (01.04.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/05774 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 10. September 1998 (10.09.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 41 356.0      19. September 1997 (19.09.97)    DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BOHLANDER, Ralf [DE/DE]; Kappelerstrasse 217, D-40599 Düsseldorf (DE). JÄNSCH, Sven [DE/DE]; Hügelstrasse 52, D-40591 Düsseldorf (DE). SPRINGER, Dirk [DE/DE]; Wilhelm-Neuhaus-Weg 9, D-42781 Haan (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING GLUCOPROTAMINES  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GLUCOPROTAMINEN  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a method for producing glucoprotamines by condensation of N-substituted propylene diamines with 2-aminoglutaric compounds in which the reaction is carried out in the presence of aminosilicons. Products are obtained by foam inhibition which distinguish themselves by having an improved color quality and longer storage stability.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von Glucoprotaminen durch Kondensation von N-substituierten Propylendiaminen mit 2-Aminoglutarverbindungen, bei dem man die Reaktion in Gegenwart von Aminosiliconen durchführt. Durch die Schaum-inhibierung werden Produkte erhalten, die sich durch eine bessere Farbqualität und höhere Lagerstabilität auszeichnen.		

### 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	Aserbaidsschan	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		

## Verfahren zur Herstellung von Glucoprotaminen

---

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Wirkstoffen vom Glucoprotaminotyp unter Mitverwendung von Aminosiliconen sowie deren Verwendung als Antischaummittel.

### Stand der Technik

Aus der Deutschen Offenlegungsschrift **DE-A1 3410956** (Henkel) sind antimikrobiell wirksame Substanzen bekannt, die man durch Umsetzung von N-substituierten Propylendiaminen mit 2-Aminoglutarsäureestern erhält. Die bei dieser Reaktion gebildeten Amide, die unter der Bezeichnung Glucoprotamin® im Handel sind, können gegebenenfalls mit Alkylenoxiden und/oder Säuren derivatisiert werden. Eine Übersicht zu den antimikrobiellen Eigenschaften dieser Stoffe ist in **Hyg.Med. 17, 529 (1992)** erschienen. Aus der **DE-A1 4340124** (Ecolab) ist ferner die Verwendung von Glucoprotamin® als viruzider Wirkstoff bekannt.

Die bekannten Aminoglutarsäureesteramide weisen jedoch den Nachteil auf, daß sich Konzentrate - also ihre wäßrige Zubereitungen mit einem Aktivsubstanzgehalt im Bereich von etwa 20 bis 50 Gew.-% - häufig weder als farb- noch als lagerstabil erweisen. In der Praxis zeigen diese Mittel vielmehr die Tendenz, im Laufe der Lagerung einzudicken, Kristalle auszuscheiden und einzutrüben.

Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat folglich darin bestanden, ein möglichst einfaches Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dessen Hilfe sich in hoher Ausbeute und Selektivität Glucoprotamine mit ausgezeichneter Farbqualität herstellen lassen, die in wäßriger Verdünnung über eine niedrige Viskosität und eine verbesserte Lagerstabilität verfügen.

### Beschreibung der Erfindung

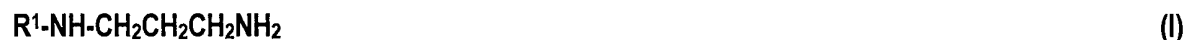
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Glucoprotaminen durch Kondensation von N-substituierten Propylendiaminen mit 2-Aminoglutarverbindungen, bei dem man die Reaktion in Gegenwart von Aminosiliconen durchführt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Mitverwendung von Aminosiliconen nicht nur eine Verminderung der Schaumentwicklung während der Kondensation bewirkt, was aus verfahrenstechnischen Gründen erwünscht ist, sondern auch zu einer Steigerung der Raum/Zeit-Ausbeute führt. Durch die Schauminhibierung läßt sich die Wasserabspaltung sehr genau kontrollieren, so daß der gewünschte Kondensationsgrad exakt eingestellt werden kann.

Nicht zu erwarten war ferner, daß durch diese Maßnahme gleichzeitig auch Produkte erhalten werden, die sich gegenüber dem Stand der Technik durch eine wesentlich hellere Farbe und deutlich verbesserte Lagerbeständigkeit auszeichnen.

#### N-substituierte Propylendiamine

Die als Ausgangsstoffe einzusetzenden N-substituierten Propylendiamine folgen vorzugsweise der Formel (I),



in der R<sup>1</sup> für einen linearen Alkylrest mit 6 bis 22 und insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen steht. Derartige Stoffe können nach den gängigen Methoden der organischen Synthese erhalten werden, beispielsweise durch Umsetzung der entsprechenden Alkylamine mit Acrylnitril und nachfolgende Hydrierung [vgl. z.B. **FR-B 1351793**]. Aus anwendungstechnischen Gründen haben sich N-substituierte Propylendiamine bewährt, bei denen im Alkylrest 12 bis 14 Kohlenstoffatome enthalten sind, wobei der C<sub>12</sub>-Anteil vorzugsweise 65 bis 70 Mol-% ausmacht.

#### 2-Aminoglutarderivate

Die als zweite Einsatzkomponente in Frage kommenden 2-Aminoglutarderivate folgen vorzugsweise der Formel (II),



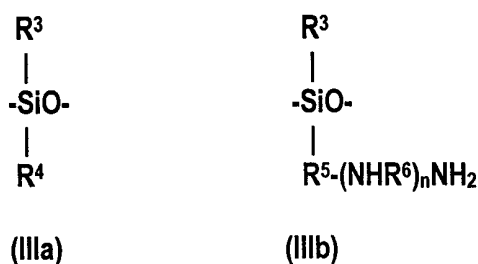
in der R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht. Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise den Druckschriften **DE-AS 2158562**, **DE-OS 1493991** und **DE-AS 1254635** zu entnehmen. Üblicherweise wird D- oder L-Glutaminsäure oder deren Racemate eingesetzt, wobei der Einsatz der L-Form bevorzugt ist. Anstelle der Säure können auch deren Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester verwendet werden. Geht man von freier Glutaminsäure aus, so kann man die Kondensation ohne Lösemittel durchführen und das bei der Reaktion entstehende Wasser direkt abdestillieren.

### Kondensationsreaktion

Die Kondensation wird in an sich bekannter Weise durchgeführt, d.h. die N-substituierten Propylendiamine und die 2-Aminoglutarinderivate werden üblicherweise im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 2 eingesetzt. In der Regel findet die Kondensation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 175°, vorzugsweise 100 bis 150°C, statt.

### Aminosilicone

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Aminosiliconen handelt es sich um im Handel befindliche Stoffe. Vorzugsweise werden solche Polymere eingesetzt, die 50 bis 2.000, vorzugsweise 100 bis 1.000 und insbesondere 200 bis 800, Monomereinheiten der Formeln **(IIIa)** und **(IIIb)** enthalten,



in der R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht. Vorzugsweise werden solche Aminosilicone der Formel **(III)** eingesetzt, in der R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für Methylgruppen stehen. Besonders bevorzugt werden solche Aminosilicone der Formel **(III)**, die einen Stickstoffgehalt von 0,1 bis 5, insbesondere

von 0,5 bis 2, Gew.-% aufweisen. Zur Herstellung dieser Siliconverbindungen können beispielsweise Organopolysiloxane und aminofunktionelle Silane bzw. Siloxane äquilibriert werden, wie dies in der Patentschrift **US 4,584,125** beschrieben wird. Als Organo-polysiloxane eignen sich beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotrisiloxan, mit Trimethylsiloxy-Endgruppen verschlossene Dimethyl- bzw. Diethylpolysiloxane. Beispiele für geeignete aminofunktionelle Siloxane sind  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan und N-( $\beta$ -Aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilan. Die Aminosilicone werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,2, vorzugsweise 0,001 bis 0,1 und insbesondere 0,01 bis 0,05 Gew.-% - berechnet auf das Glucoprotamin - eingesetzt. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht ferner darin, daß die Verwendung organischer Schleppmittel zum Wasseraustrag, wie in der Druckschrift **EP-B1 0156275** beschrieben, nicht erforderlich ist, was den technischen Aufwand bei der Herstellung deutlich verringert.

### **Gewerbliche Anwendbarkeit**

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Glucoprotamine sind im Vergleich mit den Produkten des Stands der Technik erheblich hellfarbiger, so daß sich erstmals auch farblose Anwendungslösungen herstellen lassen. Entgegen den bisher bekannten Verfahren lassen sich bei Mitverwendung von Aminosiliconen während der Herstellung auch höher konzentrierte Wirkstofflösungen erhalten, die wegen des Fehlens unerwünschter Polymere, welche leicht ausflocken können, eine deutlich verbesserte Lagerstabilität und eine niedrigere Viskosität aufweisen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Aminosiliconen als Entschäumer und Stabilisatoren in der Kondensation von N-substituierten Propylendiaminen mit 2-Aminoglutarderivaten.

## Beispiele

---

**Vergleichsbeispiel V1.** Im Verlauf von 6 h wurden unter Überleiten von Stickstoff 501,8 g (2 Mol) eines Gemisches aus 70 Mol-% Dodecyl- und 30 Mol-% Tetradecylpropylendiamin und 322,2 g (2 Mol) L-Glutaminsäure-5-methylester unter Rühren auf maximal 133°C (Sumpf) erhitzt, wobei das bei 95 bis 100°C (Sumpf) entstandene Methanol abdestilliert wurde. Nach dem Ende der Reaktion wurden Methanolreste durch kurzzeitiges Anlegen eines schwachen Vakuums (150 bis 50 mbar) bei gleichzeitigem Rühren aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Als Rückstand verblieben 735,8 g (97 % der Theorie) Umsetzungsprodukt aus Alkylpropylendiamin und L-Glutaminester im Molverhältnis 1 : 1 in Form einer beigen Paste mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 80 bis 90°C.

**Beispiel 1.** Vergleichsbeispiel V1 wurde unter Mitverwendung von 20 ppm eines Aminosilicons (Magnasoft Ultra® FZ 3710, Union Carbide) wiederholt. Als Rückstand verblieben 743 g (98 % der Theorie) des Umsetzungsproduktes in Form einer hellgelben Paste mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 75 bis 80°C.

**Vergleichsbeispiel V2.** Unter Überleiten von Stickstoff als Inertgas wurden in einem Kolben mit angeschlossener Destillierbrücke 125,9 g (0,5 Mol) Dodecyl/tetradecylpropylendiamin und 73,6 (0,5 Mol) L-Glutaminsäure im Verlauf von 5 h auf 175°C (Sumpf) erhitzt. Bei einer Sumpftemperatur von 135 bis 145°C wurde die Hauptmenge des bei der Amidbildung zu erwartenden Wassers unter starker Schaumentwicklung abdestilliert. Als Rückstand verblieben 182 g (95,8 % der Theorie) Umsetzungsprodukt aus Alkylpropylendiamin und L-Glutaminester im Molverhältnis 1 : 1 in Form einer beigen Paste mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 80 bis 90°C.

**Beispiel 2.** Vergleichsbeispiel V2 wurde unter Mitverwendung von 10 ppm des Aminosilicons aus Beispiel 1 wiederholt. Die Wasserabspaltung begann bereits bei 125°C ohne Schaumentwicklung. 9 ml Wasser wurden als Destillat bereits nach 4 h und einer Endtemperatur von 150°C erhalten. Als Rückstand verblieben 187 g (98 der Theorie) Umsetzungsprodukt als weiße Paste.

**Vergleichsbeispiel V3.** In einem 250 ml-Kolben wurde unter Überleiten von Stickstoff ein Gemisch aus 25,1 g (0,1 Mol) Dodecyl/tetradecylpropylendiamin, 14,7 g (0,1 Mol) L-Glutaminsäure und 100 ml i-Amylalkohol als Löse- und Schleppmittel unter Rühren am Wasserabscheider etwa 2 h lang unter Rückfluß erhitzt, bis sich nahezu die berechnete Menge Wasser abgeschieden hatte. Die Sumpftemperatur betrug dabei maximal 146°C. Danach wurde die Hauptmenge des i-Amylalkohols im Wasserstrahlvakuum, der Rest im Ölpumpenvakuum abdestilliert (je 1 h). Als Rückstand verblieben 36,1 g (95 % der Theorie) Umsetzungsprodukt in Form einer gelblichen Paste mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 72 bis 82°C. Die Volumen/Zeitausbeute betrug  $36,1 \text{ g}/250 \text{ ml} * 4 \text{ h} = 0,036$ .

**Beispiel 3.** In einem 250-ml-Kolben wurde ein Gemisch aus 75,3 g (0,3 Mol) Dodecyl/tetradecylpropylendiamin, 44 g (0,3 Mol) L-Glutaminsäure und 5 mg Aminosilicon aus Beispiel 1 ohne Schleppmittel unter Rühren in 3 h von 120 auf 150°C erhitzt, wobei die berechnete Menge Wasser abdestillierte. Als Rückstand verblieben 113 g (96 % der Theorie) Umsetzungsprodukt als hellgelbe Paste mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 68 bis 75°C. Die Volumen/Zeitausbeute betrug  $113 \text{ g}/250 \text{ ml} * 3 \text{ h} = 0,15$  und war damit erheblich höher als im Vergleichsbeispiel V3.

**Vergleichsbeispiel V4.** In einem 1-l-Glaskolben mit Kühler wurden 124 g Butyldiglycol und 108 g Dodecyl/tetradecylpropylendiamin unter Stickstoff auf 90°C erhitzt. 122 g L-Glutaminsäure wurden eingerührt und die Mischung innerhalb von 2 h auf 145°C erhitzt. Bei 125°C begann der Reaktionsansatz mit einsetzender Wasserabscheidung stark aufzuschäumen. Der Reaktionsfortgang wurde per Leitfähigkeitsmessung kontrolliert und die Reaktion bei Erreichen von 2,2 mS/cm (5 Gew.-%ige Lösung in Wasser, 20°C) durch schnelles Abkühlen abgebrochen. Es fielen 18 g Destillat an. Bei 80°C wurden weitere 175 g Wasser zugegeben, um eine 50 Gew.-%ige Lösung an Wirksubstanz zu erhalten. Gemäß HPLC-Analyse enthielt das Produkt 19,5 Gew.-% Butyldiglycol und 48,8 g Aktivsubstanz. Die Viskosität nach Höppler betrug bei 20°C 800 mPas. Das Produkt vergelte innerhalb von 3 Tagen, mußte bei 60°C aufgeschmolzen werden und zeigte dann eine Viskosität von 900 mPas.

**Beispiel 4.** Vergleichsbeispiel V4 wurde wiederholt, jedoch schon zu Beginn der Reaktion 15 ppm des Aminosilicons aus Beispiel 1 zugegeben. Die Wasserabspaltung erfolgte ohne Aufschäumen. Es fielen nur 15,8 g Destillat an. Gemäß HPLC-Analyse enthielt das Produkt 20,2 Gew.-% Butyldiglycol und 49,7 g Aktivsubstanz. Die Viskosität nach Höppler betrug bei 20°C 300 mPas. Nach drei Tagen zeigte das Produkt eine praktisch konstante Viskosität und erwies sich auch weiterhin als fließ- und pumpfähig.

**Beispiel 5.** Zum Farbvergleich wurden Desinfektionslösungen folgender Zusammensetzung hergestellt:

20 Gew.-% Wirkstoff gemäß Beispiel 1 bis 4, Vergleichsbeispiel V1 bis V4,  
10 Gew.-% Nonylphenol+10EO,  
40 Gew.-% Ethanol und  
30 Gew.-% Wasser.

Die Testlösungen wurden in einem Lange Photometer LICO 100 (Hazen-Farbskala) untersucht. Eine Referenzlösung, bei der die Wirkstoffe gewichtsgleich gegen Glyoxal ausgetauscht wurden, zeigte eine APHA-Farbe von 5. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:



**Tabelle 1**  
Farbuntersuchungen

Bsp.	1	2	3	4	V1	V2	V3	V4
APHA	30	40	20	5	120	100	140	50

**Beispiel 6.** Die Wirkstoffkonzentration aus den Beispielen 1 bis 4 und den Vergleichsbeispielen V1 bis V4 wurden in einer Testrezeptur bestehend aus

25 Gew.-% Wirkstoff

60 Gew.-% entmineralisiertes Wasser

10 Gew.-% Phenoxyethanol und

5 Gew.-% Kokosfettalkohol+10-butylether

einem Lagertest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt:

**Tabelle 2**  
Lagerversuche

Beispiele	Lagerzeit		
	14 Tage	1 Monat	3 Monate
V1	klar	trübe	ausgeflockt
1	klar	klar	klar
V2	klar	stark trübe	ausgeflockt
2	klar	klar	klar
V3	klar	klar	leicht trübe
3	klar	klar	klar
V4	klar	klar	stark trübe
4	klar	klar	klar

## Patentansprüche

---

1. Verfahren zur Herstellung von Glucoprotaminen durch Kondensation von N-substituierten Propylendiaminen mit 2-Aminoglutardervative, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Reaktion in Gegenwart von Aminosiliconen durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man N-substituierte Propylendiamine der Formel (I) einsetzt,



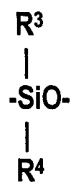
in der R<sup>1</sup> für einen linearen Alkylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man 2-Aminoglutardervative der Formel (II) einsetzt,

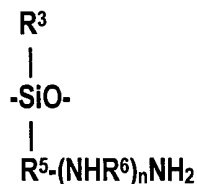


in der R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die N-substituierten Propylendiamine und die 2-Aminoglutardervative im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 2 einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Kondensation bei Temperaturen im Bereich von 60 bis 175°C durchführt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Aminosilicone einsetzt, die 50 bis 2.000 Monomereinheiten der Formeln (IIIa) und (IIIb) enthalten,



(IIIa)



(IIIb)

in der R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und n für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 steht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Aminosilicone der Formel (III) einsetzt, in der R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für Methylgruppen stehen.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Aminosilicone der Formel (III) einsetzt, die einen Stickstoffgehalt von 0,1 bis 5 Gew.-% aufweisen.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Aminosilicone in Mengen von 0,0001 bis 0,2 Gew.-% - berechnet auf die Glucoprotamine - einsetzt.
10. Verwendung von Aminosiliconen als Entschäumer und Stabilisatoren in der Kondensation von N-substituierten Propylendiaminen mit 2-Aminoglutarderivaten.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/05774

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C07C237/10 C07C237/22 A01N37/20 C08L83/04 C08L83/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C A01N 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)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 156 275 A (HENKEL KGAA) 2 October 1985 cited in the application see page 4, line 1 - line 18; claims 1,2; example 4 -----	1-10
A	DE 39 30 410 A (BAYER AG) 14 March 1991 see page 1 see page 2, line 37 - line 40 -----	1-10
A	US 4 584 125 A (GRISWOLD ROY M ET AL) 22 April 1986 cited in the application see column 1 - column 2 see column 10, line 5 - line 16 -----	1-10

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

4 December 1998

Date of mailing of the international search report

14/01/1999

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

Arias-Sanz, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05774

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0156275 A	02-10-1985	DE 3410956 A JP 1858617 C JP 60215604 A US 4652585 A	26-09-1985 27-07-1994 29-10-1985 24-03-1987
DE 3930410 A	14-03-1991	DE 59009326 D EP 0417559 A ES 2073486 T JP 3119060 A PT 95199 A,B	03-08-1995 20-03-1991 16-08-1995 21-05-1991 22-05-1991
US 4584125 A	22-04-1986	NONE	

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05774

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 6 C07C237/10 C07C237/22 A01N37/20 C08L83/04 C08L83/06

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C A01N 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)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 156 275 A (HENKEL KGAA) 2. Oktober 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 18; Ansprüche 1,2; Beispiel 4 ----	1-10
A	DE 39 30 410 A (BAYER AG) 14. März 1991 siehe Seite 1 siehe Seite 2, Zeile 37 - Zeile 40 ----	1-10
A	US 4 584 125 A (GRISWOLD ROY M ET AL) 22. April 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1 - Spalte 2 siehe Spalte 10, Zeile 5 - Zeile 16 -----	1-10

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

4. Dezember 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/01/1999

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

Arias-Sanz, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05774

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0156275 A	02-10-1985	DE 3410956 A JP 1858617 C JP 60215604 A US 4652585 A	26-09-1985 27-07-1994 29-10-1985 24-03-1987
DE 3930410 A	14-03-1991	DE 59009326 D EP 0417559 A ES 2073486 T JP 3119060 A PT 95199 A,B	03-08-1995 20-03-1991 16-08-1995 21-05-1991 22-05-1991
US 4584125 A	22-04-1986	KEINE	