(11) **EP 1 589 145 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 26.10.2005 Patentblatt 2005/43

(21) Anmeldenummer: 05008304.7

(22) Anmeldetag: 15.04.2005

(51) Int Cl.7: **D06M 13/17**, D06M 13/144, D06M 13/224, D06M 13/217, A47L 13/16, A47L 13/17, D01F 1/10, D01F 6/04, D01F 6/06, D01F 6/46

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR LV MK YU

(30) Priorität: 24.04.2004 DE 102004020083

(71) Anmelder: Cognis Deutschland GmbH & Co. KG 40789 Monheim (DE)

(72) Erfinder:

 Wild, Christine US-Charlotte, NC 28273-4541 (US)

 Issberner, Ulrich US-19002 Ambler (US)

(54) Polyolefinhaltige Wischtücher

(57) Vorgeschlagen werden Wischtücher, erhältlich durch permanente Hydrophilierung Polyolefine enthaltender Materialien mit einem Hydrophilieadditiv und nachfolgende Imprägnierung der daraus hergestellten Vliese mit Spinnpräparationen und/oder wässrigen Lösungen und/oder Emulsionen.

Desweiteren wird die Verwendung permanent hydrophilierter polyolefinhaltiger Materialien zur Herstellung von Wischtüchern sowie das entsprechende Verfahren zur Herstellung beschrieben.

EP 1 589 145 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Textiltechnik und betrifft polyolefinhaltige Wischtücher, die durch Hydrophilieadditive permanent hydrophiliert und nachfolgend einer Imprägnierung mit Spinnpräparationen und/oder wässrigen Lösungen und/oder Emulsionen unterzogen sind. Desweiteren wird die Verwendung permanent hydrophilierter polyolefinhaltiger Materialien sowie das entsprechende Verfahren zur Herstellung von Wischtüchern beschrieben.

Stand der Technik

10

20

30

35

40

50

[0002] Wischtücher, die im persönlichen Hygienebereich eingesetzt werden wie Gesichtstücher, Kosmetikpads, Babytücher, Körperhygiene sowie Wischtücher für den Haushalt und für den industriellen Bereich werden meistens im wässrigen Medium eingesetzt und benötigen eine gute Benetzbarkeit mit polaren Flüssigkeiten.

Bislang werden daher meistens hydrophile Fasern wie Cellulosefasern, wie Viskose oder Pulp, oder deren Kombination mit Polyester oder Polypropylen für die Herstellung von Wischtüchern verwendet. Die Vliesbildung erfolgt über einen Airlaid - oder Kardierprozess mit anschließender chemischer, thermischer oder mechanischer Bondierung.

Diese sogenannten Stapelfaservliese weisen häufig eine unzureichende Abrasionsbeständigkeit auf. Akzeptable Abrasionsbeständigkeiten müssen bei reinen Stapelfaservliesen mit einer reduzierten Sensorik erkauft werden.

Es ist daher wünschenswert Vliese herzustellen, die entweder ausschließlich aus einem Spinnvlies hergestellt wurden oder die eine Kompositstruktur aufweisen, bei der zumindest eine Schicht aus einem Spinnvlies besteht.

[0003] Spinnvliese werden im Allgemeinen aus thermoplastischen Kunststoffen (Polyester, Polyolefine) hergestellt. Diese können ohne Zusatz von hydrophilen Additiven aufgrund der zu geringen Wasserabsorption der reinen Polymere nicht für Wischtücher verwendet werden, bei denen eine Absorption von hydrophilen Substanzen oder wässrigen Emulsionen erwünscht wird..

[0004] Es ist prinzipiell möglich, die Fasern durch nachträgliches Beschichten mit entsprechenden Produkten die nötigen hydrophilen Eigenschaften zu verleihen (Spinnpraeparationen oder Avivagen) oder bereits durch Zusatz geeigneter Additive bei der Herstellung der Fasern, diese ausreichend hydrophil auszurüsten (interne Additive). Letzteres wird in der EP 723 607 B1 beschrieben, wobei dort Diester von Polethylenglykol mit Fettsäuren bzw. deren Derivaten als geeignete permanenten Additive offenbart werden. Aus der Europäischen Anmeldung EP 1 138 810 A1 sind weiterhin spezielle Umsetzungsprodukte von zwei Teilen einer C 10 bis C 12-Fettsäure mit Polyethylenglykolen bekannt, die sich als interne Additive zur Hydrophilierung von Polyolefinfasern eignen. Ebenso beschreibt die Internationale Anmeldung WO 02/092891 Hydrophilieadditive zur permanenten internen Hydrophilierung von Polyolefinen.

[0005] 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. Die in der WO 02/092891 beschriebenen Additive können auch direkt während des Extrusionsprozesses in der Extrusionsanlage zudosiert werden.

[0006] Die Imprägnierung von Tissuepapieren und Wischtüchern mit Tensiden oder pflegenden Stoffen, sei es im Haushalts-, Körperpflege- oder kosmetischen Bereich, hat sich bereits auf dem Markt seit Jahren durchgesetzt. Ausgehend von der bei den ersten marktreifen Wischtüchern angestrebten Reinigungsfunktion steht heute immer mehr die Pflege im Mittelpunkt. So werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/35411 Feuchttücher vorgeschlagen, welche mit einer Lotion imprägniert sind, die neben Mineralöl, Fettsäureester, Fettalkoholethoxylate und Fettalkohole enthalten.

Seit einiger Zeit werden auch Tücher angeboten, die in trockener Form vorliegen und vor der Anwendung befeuchtet werden müssen, so stellvertretend beschrieben in den Patentanmeldungen **WO 99/13861** und **WO 01/08657**. Die Herstellung solcher Tücher ist je nach eingesetzten Materialien relativ teuer, insbesondere da viele Stoffe nicht recyclingfähig sind.

Trotz bekannter Marktreife sollen die Anwendungseigenschaften üblicher Wischtücher dennoch verbessert werden. **[0007]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es vielseitig einsetzbare Wischtücher zur Verfügung zu stellen, die trotz preisgünstiger Herstellung vorteilhafte Anwendungs-, Reinigungs- und Pflegeeigenschaften aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Wischtücher, erhältlich durch permanente Hydrophilierung Polyolefine enthaltender Materialien mit einem Hydrophilieadditiv und nachfolgende Imprägnierung der aus diesen Materialien hergestellten Vliese mit Spinnpräparationen und/oder wässrigen Lösungen und/oder Emulsionen.

[0009] Überraschender Weise wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäßen Wischtücher einerseits eine bessere

Abgabe der Lösungen und Emulsionen, mit denen sie imprägniert sind, aufweisen, was sich durch ein angenehmeres Hautgefühl nach der Anwendung bemerkbar macht. Durch die Kombination einer Imprägnierung mit einer Emulsion (O/W oder W/O) können 2-Phasen-Reinigungstücher produziert werden, die zunächst ein kühlendes/reinigendes Gefühl auf der Haut erzeugen um zuletzt einen cremenden Effekt auf der Haut zu hinterlassen. Dieser Effekt ist nicht nur bei Spinnvliesen, sondern auch bei kardierten Vliesen, die hydrophilierte Polypropylen-Stapelfasern enthalten, zu beobachten.

[0010] Andererseits bemerkt man auch bei längerer Lagerung gestapelter Tücher kein "Settlen" resp. Ausbluten der Imprägnierlösungen. Stapel aus herkömmlichen Tüchern zeigen bereits nach wenigen Tagen Lagerung ein Absinken der äußeren Phase der Emulsion oder bei Lösungen der gesamten Lösung innerhalb der Stapels bedingt durch die Einwirkung der Schwerkraft und Kapillarkräfte. Bei Stapeln aus den erfindungsgemäßen Tüchern wird diese ungleiche Verteilung der Imprägniermittel vermieden, so dass die Gefahr des Austrocknens der oben gelagerten Tücher nicht gegeben ist. Nebenbei weisen die erfindungsgemäßen Vliese eine ausgezeichnete Abrasionsbeständigkeit auf.

[0011] Desweiteren zeichnen sich die erfindungsgemäßen Tücher durch eine preiswertere Herstellung, höhere Herstellungsgeschwindigkeit und durch ihr geringeres Gewicht bei ausgesprochen hohem Weichheitsgrad aus. Die Weichheit wird durch den Zusatz der hydrophilen Additive in Polypropylen erreicht. Die abrasionsbeständigen Vliese verbessern zusätzlich den Reinigungseffekt, da einen höherer Druck bei der Anwendung möglich ist in Vergleich zu reinen Stapelfaservliesen. Ferner können die reinen hydrophilierten Polyolefinvliese mit Recyclingverfahren einer Wiederverwendung zugeführt werden, wie sie bei Kombination mit Cellulosefasern nicht möglich sind.

Für das Konvertieren der Wischtücher ist es wichtig, dass sich die Tücher leicht falten lassen und sich nicht während des Konvertierens von selbst auseinander falten. Das geringe Vliesgewicht und die Weichheit der mit hydrophilen Additiven hergestellten Vliese wirkt sich günstig auf diesen "Memory-Effekt" aus in Vergleich zu reinen PES/Viskose-Mischungen.

20

30

35

50

55

[0012] Die Wischtücher können im persönlichen Hygienebereich eingesetzt werden, wie Gesichtstücher, Kosmetikpads, Babytücher, Körperhygienetücher, aber auch als Reinigungstücher für den Haushalt und für den industriellen Bereich. Dabei kann es sich um trockene Wischtücher oder um sogenannten Feuchtücher handeln. Hydrophile Polyolefinvliese absorbieren hydrophile Lösemittel wie Wasser, Alkohole, Glykole, in nahezu gleichem Masse wie hydrophobe Substanzen, wie Mineralöle Esteröle und Silikoneole. Diese Eigenschaft ist besonders für Industriewischtücher von Bedeutung, da hier eine gute Absorption von hydrophilen als auch hydrophoben Substanzen gewünscht ist.

[0013] Die Verwendung von permanent hydrophilierten Polyolefinmaterialien zur Herstellung von imprägnierten Wischtüchern ist daher ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

[0014] Ebenfalls ist das Verfahren zur Herstellung von Wischtüchern, bei dem man polyolefinhaltige Materialien mit einem Hydrophilieadditiv permanent hydrophiliert und die daraus hergestellten Vliese einer Imprägnierung mit Spinnpräparationen und/oder wässrigen Lösungen und/oder Emulsionen unterzieht, Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0015] Die polyolefinhaltigen Materialien werden dabei nach den üblichen Methoden des Standes der Technik intern permanent hydrophiliert und die daraus hergestellten Tücher werden nachfolgend imprägniert. Das Imprägnierung erfolgt durch Sprühen, Tauchen, Bedrucken oder Walzenapplikation, wobei eine mehrfache Imprägnierung mit gleichen oder unterschiedlichen Formulierungen möglich ist.

[0016] Beim ersten Imprägnieren haben sich die üblicherweise eingesetzten Lösungen/Emulsionen von Spinnpräparationen bewährt. Typische Mittel zur Erstimprägnierung sind Spinnpräparationen, bestehend aus Tensiden und Ölen, die in wässriger Lösung/Emulsion eine Oberflächenspannung von unter 45 dyn/cm bei 20 Grad bei Anwendungskonzentration aufweisen, wie beispielsweise Stantex® S 6327 (Cognis Düsseldorf), Stantex® S 6051-1 (Cognis Düsseldorf). Diese Erstimprägnierung führt zu einer Vergleichmässigung der Hydrophilie und Absorption auf dem Vlies und wirkt sich vorteilhaft auf die Verteilung der Zweitimprägnierung aus.

45 [0017] Die Mittel zur Zweitimprägnierung sind Lösungen/Emulsionen bestehend aus Tensiden, wenn es vorwiegend um Tücher zu Haushalts- und Industriereinigungszwecken geht oder Tensiden und/oder hautpflegenden Substanzen für den Bereich der Körperhygiene.

So haben sich bei den Emulsionen besonders wässrige Systeme mit pflegenden Komponenten, wie beispielsweise Belsoft Care® 6600 (Cognis Düsseldorf), oder auch sogenannte PIT-(Phaseninvasionstemperatur-) Emulsionen bewährt, wie Emulgade® CM (Cognis Düsseldorf).

[0018] Sämtliche Vliesherstellungsverfahren (airlaid, kardierung, wet laid, meltspun inkl meltblown oder spunbond) sowie Bondierungsverfahren (chemisch, thermisch, mechanisch inklusive Wasserstrahlverfestigung) sind möglich. Verschiedene Vlies- und Bondierungsverfahren können kombiniert werden um Kompositvliese herzustellen. Dabei kann auch die erste Imprägnierung auf den einzelnen Vliesen vor der Bondierung erfolgen und anschließend eine zweite Imprägnierung erfolgen.

Hydrophilieadditive

10

20

30

35

45

50

[0019] Als Hydrophilieadditive eignen sich die bereits aus dem Stand der Technik bekannten Umsetzungsprodukte von 1 Teil Polyethylenglykol mit 2 Teilen Fettsäuren, bevorzugt Fettsäuren mit 10 bis 12 C-Atomen oder deren Derivaten zur permanenten Hydrophilierung von Polyolefinen enthaltenden Materialien.

[0020] Ebenso werden Additive eingesetzt, die 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 ($C_nH_{2n}O$)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 Alkylenrest 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 angibt. Der Index k variiert aufgrund der unterschiedlichen, technisch bedingten Alkoxylierungsgrade der Einzelmoleküle und kann daher auch ungeradzahlig sein.

[0021] 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-, Propylenund/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.

[0022] 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 CH₂-CH₂, CH₂-CH(CH₃), CH₂-CH₂-CH₂ oder (CH₂)₄ Gruppe.

[0023] Es kann aber auch vorteilhaft sein, daß die Gruppe C ein- oder mehrere Saürstoffatome 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 CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O bzw. (CH₂)₃-O-(CH₂)₃-O. [0024] 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-Alkoxylate, 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.

[0025] 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.

[0026] Die Verwendung von ungesättigten Säuren ist ebenfalls möglich, allerdings zeigen Verbindungen der Formel (I), deren Reste ungesättigte Funktionalitäten aufweisen, eine unzureichende Oxidationsstabilität.

[0027] 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 CH_2 - $CH(CH_3)$ 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 CH_2 - CH_2 (CH_3) 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 C_3H_6 bedeutet und C eine Gruppe CH_2 - CH_2 - CCH_2 -

[0028] 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.

Polyolefinhaltige Materialien

5

20

30

45

50

55

[0029] Bezüglich des Polyolefine enthaltenden Materials eigenen sich an sich alle heute bekannten Polymer- und Copolymertypen auf Ethylen- beziehungsweise Propylen-Basis. Auch Abmischungen reiner Polyolefine mit Copolymeren sind grundsätzlich geeignet. Desgleichen können die Hydrophilieadditive in Mischungen aus Polyolefinen mit anderen synthetischen oder natürlichen Polymeren, z.B. Cellulose, Polymilchsäure oder Hanf eingesetzt werden, um den Polyolefinfasern permanent hydrophile Eigenschaften zu geben. Bevorzugt soll das Gewebe mindestens 50 Gew. % Polyolefine enthalten. Die besten Ergebnisse erzielt man jedoch bei reinen Polyolefinhaltigen Vliesen, das heißt das Gewebe besteht aus Polyolefinen mit den üblichen herstellungsbedingten Verunreinigungen.

[0030] Für die erfindungsgemäße Lehre besonders geeignete Polymertypen sind in der nachfolgenden Zusammenstellung aufgezählt: Poly(ethylene) wie HDPE (high density polyethylene), LDPE (low density polyethylene), VLDPE (very low density polyethylene), LLDPE (linear low density polyethylene), MDPE (medium density polyethylene), UHM-PE (ultra high molecular polyethylene), VPE (vernetztes Polyethylen), HPPE (high pressure polyethylene); Poly(propylene) 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]).

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Gegenstände.

Vliese

³⁵ **[0034]** 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.

[0035] Bevorzugt sind dabei Vliese, die entweder nach dem sogenannte "dry laid"- oder dem Spinnvlies- bzw. spunbond-Verfahren oder im melt-blow-Verfahren(schmelzgesponnen) hergestellt wurden. Das "dry laid"-Verfahren geht von Stapelfasern aus, die üblicherweise durch Kardieren in Einzelfasern getrennt und anschließend unter Einsatz eines ärodynamischen 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.

Imprägnierung mit Emulsionen

[0036] Für kosmetische Anwendungen wird eine Imprägnierung hydrophilierter poleolefinhaltiger Vliese mit O/W oder W/O-Emulsionen geeignet. Durch die Kombination der hydrophilierten polyolefinhaltigen Vliese mit einer Imprägnierung mit einer Emulsion können 2-Phasen-Reinigungstücher produziert werden, die zunächst ein kühlendes/reinigendes Gefühl auf der Haut erzeugen um zuletzt einen cremenden Effekt auf der Haut hinterlassen. Dieser Effekt ist nicht nur bei Spinnvliesen, sondern auch bei kardierten Vliesen, die hydrophilierte Polypropylen-Stapelfasern ent-

halten, zu beobachten. Ein weiterer Vorteil dieser kosmetischen Tücher ist das geringe Ausbluten in übereinandergestapelten Tüchern oder Vliesen. Es wurde überraschender Weise festgestellt, dass bei der Anwendung der hydrophilierten Polyolefinhaltigen Tücher in Kombination mit Emulsionen als Imprägnierung auch bei längerer Lagerung kein Absinken der äußeren Phase - Öl oder Wasser - innerhalb des Kosmetiktuch- oder Wipe-Stapels zu beobachten ist. [0037] Die Imprägnierung mit Emulsionen kann in den unterschiedlichen Prozessstufen erfolgen, d.h. während oder direkt nach der Herstellung der Vliese mit oder ohne nachfolgendem Trocknen. Die Imprägnierung kann auch in einem zweiten Schritt nach der Bondierung vor oder während der Konvertierung erfolgen. Beide Imprägnierverfahren können kombiniert werden.

[0038] Bei den hautpflegenden Tüchern hat sich insbesondere der Einsatz von Emulsionen verschiedener Fettstoffe, die nach dem Phaseninversionstemperatur-Verfahren hergestellt werden, sogenannte PIT-Emulsionen oder wässriger Emulsionen, die für die Ausrüstung von Vliesstoffen bekannt ist, besonders bewährt:

PIT-Emulsionen

10

20

30

35

40

45

50

55

15 **[0039]** Besonders für die Hautpflege bevorzugte PIT-Emulsionen enthalten:

- (a) C₈-C₂₂-, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Fettsäurealkylester,
- (b) C_8 - C_{22} -, vorzugsweise C_{12} - C_{18} -Fettalkohole,
- (c) C_8 - C_{22} -, vorzugsweise C_{12} - C_{18} -Alkoholpolyglycolether und
- (d) C_8 - C_{22} -, vorzugsweise C_{12} - C_{18} -Fettsäurepartialglyceride

[0040] Als Komponente (a) der PIT-Emulsionen kommen Fettsäurealkylester der Formel (II) in Frage,

$$R^1$$
CO-OR² (II)

in der R¹CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 14 bis 16 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind die Ester der Caprylsäure, Isononansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen mit Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, I-sotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Eläostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie wiederum deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Wachsester eingesetzt, also Fettsäurealkylester, die bei 20°C eine plastische, aber feste Konsistenz aufweisen und in Summe 24 bis 48 Kohlenstoffatome aufweisen. Typische Beispiele sind Myristylmyristat, Cetearylisononanoat, Cetylpalmitat, Cetylstearat, Stearylpalmitat, Stearylstearat und dergleichen.

[0041] Unter Fettalkoholen, die als Komponente (b) eingesetzt werden können, sind primäre Alkohole zu verstehen, die vorzugsweise der Formel (III) folgen,

$$R^3OH$$
 (III)

in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 14 bis 16 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Elaidylstearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol. Des weiteren kommen auch Guerbetalkohole in Frage, also in 2-Stellung verzweigte primäre Alkohole in Betracht, die man durch basenkatalysierte Kondensation von Fettalkoholen mit 8 bis 10 Kohlenstoffen herstellen kann. Vorzugsweise werden Cetylalkohol, Stearylalkohol, Behenylalkohol sowie deren Gemische oder 2-Octyldodecanol eingesetzt.

[0042] Unter Alkoholpolyglycolethern, die die Komponente (c) bilden, sind die Anlagerungsprodukte von Ethylenund/oder Propylenoxid an Fettalkohole der Gruppe (b) oder Oxoalkohole gleicher Kettenlänge zu verstehen, die vorzugsweise der Formel (IV) folgen,

$$R^4O(CH_2CHR^5O)_pH$$
 (IV)

5

10

15

in der R⁴ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere 14 bis 16, R⁵ für Wasserstoff oder Methyl und n für Zahlen von 1 bis 50 steht. Typische Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 und insbesondere 10 bis 20 Mol Ethylenoxid an Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind Addukte von 10 bis 20 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Cetearylalkohol oder Talgfettalkohol.

[0043] Als Komponente (d) enthalten die Mischungen Partialglyceride, die der Formel (V) folgen,

$$HOCH_2CH(OH)CH_2OCOR^6$$
 (V)

20

30

35

in der R⁶CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 14 bis 16 Kohlenstoffatomen steht. Die Partialglyceride, also Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden technische Palmitinsäureglyceride, Stearinsäureglyceride, Isostearinsäureglyceride, und/oder Behensäureglyceride eingesetzt, welche einen Monoglyceridanteil im Bereich von 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% aufweisen.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden PIT-Emulsionen als Imprägnier- mittel eingesetzt, die - bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt - 30 bis 70 Gew.-% Ölkörper und 70 bis 30 Gew.-% Emulgatoren enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Emulsionen - wiederum bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt -

- (a) 2 bis 70, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettsäurealkylester,
- (b) 1 bis 40, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% C₈-C₂₂-Fettalkohole,
- (c) 10 bis 40, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% $\rm C_8\text{-}C_{22}\text{-}Alkoholpolyglycolether,}$
- (d) 1 bis 40, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% C_8 - C_{22} -Fettsäurepartialglyceride und
- (e) 0 bis 70, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% Hilfs- und Zusatzstoffe,

40

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. Der Aktivsubstanzgehalt der Emulsionen kann je nach Anwendungszweck zwischen 0,5 und 80 Gew.-% liegen. Bei höheren Aktivsubstanzgehalten nimmt die Fließfähigkeit der Emulsionen stark ab, bei niedrigeren Gehalten ist der anwendungstechnische Effekt nicht mehr festzustellen. Vorzugsweise werden Konzentrate mit einem Aktivsubstanzgehalt im Bereich von 10 bis 70 Gew.-% in den Handel gebracht, die dann auf eine Anwendungskonzentration von 1 bis 15 Gew.-% verdünnt werden. Die wäßrige Phase kann dabei falls gewünscht auch Polyole, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% Glycerin enthalten.

[0045] Bezüglich der Herstellung der PIT-Emulsionen sowie weiterer darin enthaltener Inhalts-und Wirkstoffe sei auf die Europäische Anmeldung **EP 1097270** verwiesen.

Wässrige Emulsionen für die Ausrüstung von Vliesstoffen

50

45

[0046] Die bereits im Stand der Technik bekannten wässrigen Emulsionen zur Ausrüstung von Vliesstoffen (WO 03/068282) haben sich ebenfalls besonders als Imprägnierung der hydrophilierten polyolefinhaltigen Tücher bewährt. Der kühlende und später cremende Effekt war deutlicher zu spüren als bei Anwendung der handelsüblichen Kosmetiktücher.

[0047] Außerdem konnte auch bei Stapelung der so imprägnierten Tücher nach längerer Lagerung kein Absinken und Ausbluten von Wasser oder Öl beobachtet werden. Die bevorzugten Emulsionen enthalten

5 bis 50 Gew.-% einer im Bereich von 25 bis 37 °C schmelzenden Komponente a), ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, Fettsäureester, Polyhydroxyfettsäureester, Fettalkohole, alkoxylierten Fettsäureester, alkoxylierten Fettalkohole und Mischungen dieser Verbindungen und 5 bis 50 Gew.-% einer im Bereich von 40 bis 60 °C schmelzende Komponente b), ausgewählt aus der Gruppe der Polyhydroxyfettsäureester, C14-C22-Fettalkohole, C12-C22-Fettsäuren, den alkoxylierten Derivaten der Fettalkohole und - ester, sowie Mischungen dieser Komponenten, und c) 5 bis 25 Gew.-% Wasser.

[0048] Die Komponente a) kann ausgewählt werden aus einer Vielzahl dem Fachmann bekannten Verbindungen, wobei wesentlich ist, dass der Schmelzpunkt hier im Bereich von 25 bis max. 37 °C liegen muss. Zum einen können dazu bestimmte Paraffine aber auch Fettsäureester und insbesondere Fettalkohole eingesetzt werden. Bei den Paraffinen eignen sich vorzugsweise halbfeste Paraffine wie Weichparaffin, vorzugsweise Petrolatum. Geeignete Fettalkohole sind beispielsweise Dodecanol oder Ricinolalkohol, um einen Vertreter der ungesättigten Fettalkohole zu nennen. Besonders geeignet im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz von Glyceriden, hier vorzugsweise der Mischungen von Partial-und Triglyceriden, wobei diese den gewünschten Schmelzpunkt von 25 bis 37 °C aufweisen müssen. Besonders bevorzugt sind hier Mischungen von Glyceriden von Fettsäuren mit 8 bis 18 C-Atomen.

[0049] Glyceride stellen Mono- Di- und/oder Triester des Glycerins mit Fettsäuren, nämlich beispielsweise Capronsäure, Caprylsäure, 2--Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen dar. Typische Beispiele sind Laurinsäuremonoglycerid, Laurinsäurediglycerid, Kokosfettsäuretriglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Palmitinsäure- triglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Stearinsäurediglycerid, Talgfettsäuremonoglycerid, Talgfettsäuremonoglycerid, Talgfettsäuremonoglycerid, Behensäuremonoglycerid, Behensäurediglycerid, Erucasäuremonoglycerid, Erucasäuremonoglycerid sowie deren technische Gemische, die untergeordnet aus dem Herstellungsprozeß noch geringe Mengen an Triglycerid enthalten können.

[0050] Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist der Einsatz Emulgatorkomponente b). Besonders geeignet sind hier Glycerinpartialester mit C₁₂-C₂₁ Fettsäuren, vorzugsweise das Glycerinmonolaurat. Besonders bevorzugt ist Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat.

Bei Polyolpoly-12-hydroxystearaten handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise unter die Marken Dehymuls®, PWPH oder Eumulgin® VL75 oder Dehymuls® SP11 von der Cognis Deutschland-GmbH& Co. KG vertrieben werden

[0051] Bezüglich der Herstellung der wässrigen Emulsionen sowie weiterer darin enthaltener Inhalts- und Wirkstoffe sei auf die Internationale Anmeldung **WO 03/068282** verwiesen.

Beispiele

Beispiel 1

Wasserabsorption / Ölabsorption

40 [0052]

Vorbereitung:

Zuschneiden der Vliesmuster:

45

55

10

20

30

35

Größe: 120mm x 120mm

Anzahl: 3

Gewicht: mindestens 1,0 g (mehrere Vliese)

- 50 Durchführung:
 - 1. Vliesmuster wiegen
 - 2. 60 Sekunden in destilliertem Wasser / Öl (Paraffinum liquidum DAB) legen (Vliesmuster beschweren)
 - 3. Vertikal in Maschinenrichtung aufhängen und 120 Sekunden abtropfen lassen
 - 4. Vliesmuster erneut wiegen
 - 5. 24 Stunden trocknen lassen (bei Wasser)
 - 6. Vorgang 1.-5. zweimal wiederholen (bei Wasser)

Absorption (Wasser- oder Ölaufnahmekapazität) / % berechnen:

X % = Naßgewicht - Trockengewicht
Trockengewicht X 100

5

10

15

Tabelle 1a:

Wasser-Aufsaugvermögen (%) unterschiedlicher Gewebe, Additive spunlaced					
Gewebe	Gewicht	1. Absorption	2. Absorption	3. Absorption	
Viscose	60gsm	928	974	968	
Viscose/PES (65/35)	60 gsm	970	918	905	
PES/PP (50/50) getrocknet nach 2 % Standapol 1480	60 gsm	705	842	941	
PES/PP (50/50) 2 % Standapol 1480	42 gsm	1118	1243	1226	

20

Tabelle 1b:

25

30

35

Aufsaugvermögen (Gew. %) hydrophilierter PP-Gewebe, Additiv: 2% Standapol 1480				
	Wasserabsorption	Ölabsorption		
Meltblown 175 gsm	1050	1540		
Meltblown 400 gsm	1160	1636		

Beispiel 2

Weichgriff

[0053] Zur Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften wurden die Gewebe gemäß Tabelle 2 mit Emulgade® CM (Cognis Düsseldorf) in Mengen von jeweils 2,5 g/m² imprägniert. Die Tücher wurden anschließend 30 min bei 30°C getrocknet und der Weichgriff dann von einem Panel bestehend aus 6 erfahrenen Testen auf einer Skala von (1) sehr weich bis (4) geringer Weichheitsgrad beurteilt. Die Ergebnisse, die Mittelwerte von drei Versuchsreihen darstellen, sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2:

40

Weichheit unterschiedlicher Tücher

 $(Additiv:\ Hydrophilie additiv:\ Polyethylenglycol-400-dilaurat?)$

hoher Weichheitsgrad 1, niedriger Weichheitsgrad 4

(PP - Polypropylen, PES - Polyester, SF-SL staple-fiber spunlace = wasserverfestigtes Stapelvlies, SB -TB Spunbonded - Thermobonded = Spinnvlies thermobondiert)

45

Gewebe	Nichtgewebt	Weichheitsgrad
Viscose	SF-SL	2-3
PES/PP (50/50) 2 Gew % Additiv	SF-SL	1
PP	SB-TB	3-4
PP 2 Gew.% Additiv	SB-TB	2

50

Patentansprüche

55

1. Wischtücher, erhältlich durch permanente Hydrophilierung Polyolefine enthaltender Materialien mit einem Hydrophilieadditiv und nachfolgende Imprägnierung der aus diesen Materialien hergestellten Vliese mit Spinnpräpara-

tionen und/oder wässrigen Lösungen und/oder Emulsionen.

- 2. Wischtücher gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Imprägnierung eingesetzten hydrophilierten Vliese mindestens 25 Gew.% Polyolefine enthalten.
- 3. Wischtücher gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Imprägnierung eingesetzten hydrophilierten Vliese aus Polyolefinen und prozessbedingten Verunreinigungen bestehen.
- **4.** Wischtücher gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Polyolefine Polypropylene eingesetzt werden.
 - 5. Wischtücher gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** Hydrophilieadditive gemäß der allgemeinen Formel (I)

15 A-B-C-B-A (I)

in der

5

20

25

- 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 die Werte 1 bis 15 aufweisen kann, für einen linearen oder verzweigten Alkylenrest mit mindestens 2 und höchstens 6 C-Atomen steht, wobei der Rest C ggf. durch ein oder mehrere Saürstoffatom unterbrochen sein kann, eingesetzt werden.
- **6.** Wischtücher gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** als Hydrophilieadditive Polyalkylenglykoldiester eingesetzt werden.
- 7. Wischtücher gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Imprägnierung mit wässrigen Emusionen enthaltend 5 bis 50 Gew.-% einer im Bereich von 25 bis 37 °C schmelzenden Komponente a), ausgewählt aus der Gruppe der Paraffine, Fettsäureester, Polyhydroxyfettsäureester, Fettalkohole, alkoxylierten Fettsäureester, alkoxylierten Fettalkohole und Mischungen dieser Verbindungen und 5 bis 50 Gew.-% einer im Bereich von 40 bis 60 °C schmelzende Komponente b), ausgewählt aus der Gruppe der Polyhydroxyfettsäureester, C14-C22-Fettalkohole, C12-C22-Fettsäuren, den alkoxylierten Derivaten der Fettalkohole und -ester, sowie Mischungen dieser Komponenten, und c) 5 bis 25 Gew.-% Wasser, erfolgt.
 - 8. Wischtücher gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Imprägnierung mit von PIT-Emulsionen, enthaltend
 - (a)C8-C22-Fettsäurealkylester,
 - (b) C8-C22-Fettalkohole,
 - (c)C8-C22-Alkoholpolyglycolether und
 - (d) C8-C22-Fettsäurepartialglyceride

erfolgt.

- **9.** Verfahren zur Herstellung von Wischtüchern, bei dem man polyolefinhaltige Materialien mit einem Hydrophilieadditiv permanent hydrophiliert und die daraus hergestellten Vliese einer Imprägnierung mit Spinnpräparationen und/ oder wässrigen Lösungen und/oder Emulsionen unterzieht.
- 10. Verwendung von permanent hydrophilierten Polyolefinmaterialien zur Herstellung von imprägnierten Wischtüchern.

55

50

40

45



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 05 00 8304

	EINSCHLÄGIGE Kennzeichnung des Dokum	nents mit Angabe, soweit erforderlich,	Betrifft	KLASSIFIKATION DER		
Kategorie	der maßgeblicher		Anspruch	ANMELDUNG (Int.Cl.7)		
D,X	WO 02/092891 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG; WILD, CHRISTINE; MATHIS, RAYMOND; BI) 21. November 2002 (2002-11-21) * Seite 2, Absatz 2 - Seite 8, Absatz 1; Ansprüche *			D06M13/17 D06M13/144 D06M13/224 D06M13/217 A47L13/16 A47L13/17		
P,X	STEFFEN; JOERRES, V 24. Juni 2004 (2004	- Seite 9, Zeile 7;	1-4,9,10			
A			5,6			
X	& CO, 71032 BOEBLÎN 7. Mai 1998 (1998-0 * Seite 3, Zeile 50 * Seite 4, Zeile 24 11-15 *	05-07)	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) D06M A47L D01F		
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer		
	München	3. August 2005	Koe	gler-Hoffmann, S		
X : von Y : von ande A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKL besonderer Bedeutung allein betracht besonderer Bedeutung in Verbindung ren Veröffentlichung derselben Kateg inologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung schenliteratur	MENTE T : der Erfindung zug E : ätteres Patentdok et nach dem Anmelc mit einer D : in der Anmeldung orie L : aus anderen Grür	Jrunde liegende T kument, das jedoc ledatum veröffent g angeführtes Dok nden angeführtes	heorien oder Grundsätze sh erst am oder licht worden ist ument		

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 05 00 8304

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03-08-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokume	ent	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02092891	A	21-11-2002	DE BR CZ WO EP JP SK US	10123863 A1 0209651 A 20033106 A3 02092891 A1 1402091 A1 2004533552 T 14072003 A3 2004138360 A1	13-07-2004 12-05-2004 21-11-2002 31-03-2004 04-11-2004 02-03-2004
WO 2004052985	Α	24-06-2004	DE DE AU WO	10257730 A1 10307867 A1 2003292204 A1 2004052985 A1	16-09-2004 30-06-2004
WO 03068856	Α	21-08-2003	DE BR WO EP	10206111 A1 0307579 A 03068856 A1 1474473 A1	11-01-2009 21-08-2003
DE 19645380	A1	07-05-1998	DE DK EP ES US	59710918 D1 839947 T3 0839947 A2 2210445 T3 6008145 A	23-02-2004 06-05-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang: siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82