

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C08F 20/34, 20/60, C08J 7/18, A01N 33/12, 25/10</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/69926</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. November 2000 (23.11.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02813</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 30. März 2000 (30.03.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 21 904.4                      12. Mai 1999 (12.05.99)                      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772 Marl (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTERS BACH, Peter [DE/DE]; Zum Beuel 14, D-51570 Windeck (DE). SOSNA, Friedrich [DE/DE]; Holunderweg 4, D-46286 Dorsten (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Patente - Marken, Bau 1042 - PB 15, D-45764 Marl (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, IL, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING INHERENTLY MICROBICIDAL POLYMER SURFACES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG INHÄRENT MIKROBIZIDER POLYMER OBERFLÄCHEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for producing antimicrobial polymers by polymerizing aliphatically unsaturated monomers that are at least mono-functionalized by a quaternary amino group. The antimicrobial polymers produced according to the invention can be used as microbicidal paints, protective coats or coatings, e.g. on hygiene products or in the area of medicine.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren durch Polymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisiert sind. Die erfindungsgemäss hergestellten antimikrobiellen Polymere können als mikrobizide Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen z. B. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich verwendet werden.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

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

### **Verfahren zur Herstellung inhärent mikrobizider Polymeroberflächen**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere durch Polymerisation von aminofunktionalisierten Monomeren und die Verwendung der so  
5 hergestellten antimikrobiellen Polymere.

Desweiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere durch Pfropfpolymerisation von aminofunktionalisierten Monomeren auf einem Substrat und die Verwendung der so hergestellten antimikrobiellen Substrate.

10

Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie  
15 zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von  
20 Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im  
25 Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

30

Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylatchemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen eingesetzt. So wird in EP-PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

5

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das  
10 hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell  
15 ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration,, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß Homo- und Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit  
20 quartärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

25

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln. Diese sollen ggf. als Beschichtung die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

30 Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Polymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisiert sind, Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden, die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel

und physikalische Beanspruchung nicht angegriffen wird und keine Migration zeigen. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatisch ungesättigte Monomere, die mindestens einfach durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisiert sind, polymerisiert werden.

Als Monomerbausteine eignen sich alle aliphatisch ungesättigten Monomere, die zumindest eine quartäre Aminofunktion besitzen, wie z.B. 3-Methacryloylaminopropyl-trimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyl-trimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyl-trimethylammoniummethosulfat, 3-Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid, Trimethylvinylbenzyl-ammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyl-dimethylammoniumbromid, 2-Acryloyloxyethyl-trimethylammoniummethosulfat, N,N,N-Trimethylammoniumethenbromid, 2-Hydroxy-N,N,N-trimethyl-3-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniumpropanchlorid, N,N,N-Trimethyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniumethan-methylsulfate, N,N-Diethyl-N-methyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniumethan-methylsulfate, N,N,N-Trimethyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniumethanchlorid, N,N,N-Trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniumethanchlorid, N,N,N-Trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-ammoniumethan-methylsulfat, N,N,N-triethyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)amino]-ammoniumethan.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten mindestens einfach durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren können einen Kohlenwasserstoffrest von bis zu 50, bevorzugt bis zu 30, besonders bevorzugt bis zu 22 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Substituenten der Aminogruppe können aliphatische oder vinylische Kohlenwasserstoffreste wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Acrylreste oder cyclische Kohlenwasserstoffreste wie substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Cyclohexylreste mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen aufweisen. Weiterhin kann die Aminogruppe auch durch Keto- oder Aldehydgruppen wie Acryloyl- oder Oxogruppen substituiert sein. Als Gegenion der quartären Amoniumionen können z. B. Halogenide wie Chloride, Bromide oder Fluoride, die Salze der Mineralsäuren wie Nitride oder Sulfate sowie Methylsulfat eingesetzt werden.

Um eine ausreichende Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen, sollten die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Monomere eine Molmasse unter 900, bevorzugt unter 550 g/mol aufweisen.

- 5 In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können einfach durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisierte aliphatische ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel



mit  $R_1$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können,

- 15  $R_2, R_3, R_4$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei  $R_2, R_3, R_4$  gleich oder verschieden sind und

20  $X$ :  $F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CH_3SO_3^-, CH_3CO_2^-, C_2O_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, PO_3^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, NO^-, CN^-, SCN^-, CNO^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-$

eingesetzt werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch durch Polymerisation der mindestens einfach durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisierten Monomere auf einem Substrat  
25 durchgeführt werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus dem antimikrobiellen Copolymer auf dem Substrat erhalten.

- Als Substratmaterialien eignen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z. B. Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol, Poly-  
30 vinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone, Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder ohne strahlungssensitive Gruppen. Das

erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die antimikrobiellen Polymere durch Pfropfpolymerisation eines Substrats mit einem mindestens einfach durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren erhalten werden. Die Pfropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Polymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien,  
10 wie die bereits genannten Kunststoffe eingesetzt werden.

Die Oberflächen der Substrate können vor der Pfropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von  
15 polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise ist die Aktivierung des Substrats vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung der  $\gamma$ -Strahlung, eingesetzte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

20

Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170- 400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich  
25 zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

- 30 Die Aktivierung der Standardpolymeren mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

35

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der  
5 Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10  
10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder  $\gamma$ -Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

15 Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönshheim, Deutschland. Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In  
20 jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise  
25 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen handelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen,  
30 Sprühen oder Streichen, mit aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisiert sind, gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser und Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch

andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Weitere Lösungsmittel sind beispielsweise Ethanol, Methanol, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Lösungen mit  
5 Monomeregehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0.1 µm betragen können.

Die Propfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgebrachten Monomeren kann  
10 zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten  
15 betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

Weiterhin läßt sich eine Pfcopolymerisation auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer Pfcopolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiatormolekülen beruht.

20

Im erfindungsgemäßen Verfahren können weitere aliphatisch ungesättigte Monomere, neben den durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisierten Monomeren, verwendet werden. So kann als Monomerenmischung ein mindestens einfach durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisiertes aliphatisch ungesättigtes Monomer mit Acrylaten oder Methacrylaten, z. B.  
25 Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketonen, Vinylessigsäure, Vinylacetat oder Vinylester eingesetzt werden.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten antimikrobiellen Polymere aus  
30 aliphatisch ungesättigten Monomeren, die mindestens einfach durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisiert sind, zeigen auch ohne Pfcopolymerisation auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren ohne Pflöpfung direkt auf der Substratoberfläche angewendet, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide, Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone,  $\alpha$ -Hydroxyketone, Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder  $\gamma$ -Strahlung erfolgen.

### **Verwendung der modifizierten Polymersubstrate**

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymere zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die mit erfindungsgemäß hergestellten Polymeren modifizierte Oberflächen aufweisen.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen und -behäusungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der mit erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Polymeren an der Oberfläche modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Käämme und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer,

Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegriffe und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

5

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Polymere, Copolymere oder Pflropfpolymeren können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte mikrobizide Polymere sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in den folgenden Bereichen:

10

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
- 15 - Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz
- Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren,
- 20 Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- Maschinenteile: Klimaanlage, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung) ,
- 25 Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

30

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

Beispiel 1:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung von 3 g 2-Methacryloyloxyethyl-  
5 trimethylammoniumchlorid (Fa. Aldrich), 57 g entmineralisiertem Wasser und 40 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit einer Mischung aus 15 ml Methanol und 15  
10 ml entmineralisiertem Wasser abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gefroptem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

15

#### Beispiel 1a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 1 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer  
20 Kontaktzeit von 30 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

#### 25 Beispiel 1b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 1 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer  
Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$   
30 abgefallen.

#### Beispiel 2:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g 2-Methacryloyloxyethyl-  
5 trimethylammoniummethosulfat (Fa. Aldrich), 57 g entmineralisiertem Wasser und 40 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit einer Mischung aus 15 ml Methanol  
10 und 15 ml entmineralisiertem Wasser abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

15

#### Beispiel 2a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 2 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl  
20 im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

#### Beispiel 2b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 2 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer  
25 Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^2$  abgefallen.

#### 30 Beispiel 3:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter

Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g 3-Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (Fa. Aldrich), 57 g entmineralisiertem Wasser und 40 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter  
5 eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit einer Mischung aus 15 ml Methanol und 15 ml entmineralisiertem Wasser abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann  
10 bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gefropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

#### Beispiel 3a:

15 Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 3 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

20

#### Beispiel 3b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 3 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl  
25 im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

#### Beispiel 4:

30 Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im

Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid (Fa. Aldrich), 2 g Methylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 95 g Methanol überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter  
5 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.  
10 Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepfropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

#### Beispiel 4a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 4 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer  
15 Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

#### Beispiel 4b:

20 Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 4 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

25

#### Beispiel 5:

Eine Polyamid 12-Folie wird 2 Minuten bei einem Druck von 1 mbar der 172 nm-Strahlung einer Excimerstrahlungsquelle der Fa. Heraeus ausgesetzt. Die so aktivierte Folie wird unter  
30 Schutzgas in einen Bestrahlungsreaktor gelegt und fixiert. Daraufhin wird die Folie im Schutzgasgegenstrom mit 20 ml einer Mischung auf 3 g 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat (Fa. Aldrich), 2 g Methylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 95 g Methanol

überschichtet. Die Bestrahlungskammer wird verschlossen und im Abstand von 10 cm unter eine Excimerbestrahlungseinheit der Fa. Heraeus gestellt, die eine Emission der Wellenlänge 308 nm aufweist. Die Bestrahlung wird gestartet, die Belichtungsdauer beträgt 15 Minuten. Die Folie wird anschließend entnommen und mit 30 ml Methanol abgespült. Die Folie wird  
5 dann 12 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Folie in Wasser 5 mal 6 Stunden bei 30° C extrahiert, dann bei 50° C 12 Stunden getrocknet.

Im Anschluß wird die Rückseite der Folie in gleicher Weise behandelt, so daß man abschließend eine beidseitig mit gepropftem Polymer beschichtete Polyamidfolie erhält.

10 Beispiel 5a:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus*  
15 *aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 5b:

Eine beschichtetes Folienstück aus Beispiel 5 (5 mal 4 cm) wird in 30 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer  
20 Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

Zusätzlich zur oben beschriebenen mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Zellen von  
25 *Pseudomonas aeruginosa* und *Staphylococcus aureus* zeigten alle Proben ebenfalls eine mikrobizide Wirkung gegenüber Zellen von *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Rhizopus oryzae*, *Candida tropicalis* und *Tetrahymena pyriformis*.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 daß aliphatisch ungesättigte Monomere, die mindestens einfach durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisiert sind, polymerisiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 daß durch eine quartäre Aminogruppe funktionalisierte aliphatische ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel
 
$$R_1 N R_2 R_3 R_4 X$$
 mit  $R_1$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder  
15 ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können,  
 $R_2, R_3, R_4$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei  $R_2, R_3,$   
20  $R_4$  gleich oder verschieden sind und  
 $X$ :  $F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, CH_3SO_3^-, CH_3CO_2^-, C_2O_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, PO_3^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, NO^-, CN^-, SCN^-, CNO^-, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, ClO_4^-$   
eingesetzt werden.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polymerisation mit weiteren, aliphatisch ungesättigten Monomeren durchgeführt wird.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Polymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung,  
Koronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder  $\gamma$ -Strahlung  
aktiviert wird.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem  
Photosensibilisator aktiviert wird.
- 15 8. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen  
Polymeren zur Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus  
dem Polymer.
- 20 9. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen  
Polymeren zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln mit einer antimikrobiellen  
Beschichtung aus dem Polymer.
10. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen  
25 Polymeren zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung  
aus dem Polymer.
11. Verwendung von nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten antimikrobiellen  
Polymeren zur Herstellung von Lacken, Schutzanstrichen oder Beschichtungen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No  
PCT/EP 00/02813

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08F20/34 C08F20/60 C08J7/18 A01N33/12 A01N25/10

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 C08F C08J A01N A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 196 46 965 A (ROEHM GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04) whole document, in particular page 3, line 8 - line 14 examples 3,4,6-8 claims 1-7,13 ---	1-4,8-11
X	FR 2 757 866 A (CATALYSE) 3 July 1998 (1998-07-03) examples 3,4 claims 1-13 ---	1-4,8-11
Y	EP 0 862 859 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 9 September 1998 (1998-09-09) cited in the application column 3, line 5 -column 4, line 50 examples 1-4 claims 1-11 ---	1-11
-/--		

Further documents are listed in the continuation of box C.       Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  <b>26 July 2000</b>	Date of mailing of the international search report  <b>08/08/2000</b>
--	---

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  <b>Bettels, B</b>
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02813

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>EP 0 872 512 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG)                      21 October 1998 (1998-10-21)                      cited in the application                      column 6, line 29 -column 10, line 52                      column 11, line 24 -column 12, line 21                      column 12, line 40 -column 13, line 18                      examples 8,10                      claims 1,2,4,5,7,9-22                      -----</p>	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02813

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19646965 A	04-06-1998	DE 19654897 A	04-06-1998
		AU 5051498 A	03-06-1998
		WO 9821253 A	22-05-1998
		EP 0938511 A	01-09-1999
-----			
FR 2757866 A	03-07-1998	AU 5769998 A	31-07-1998
		EP 0948548 A	13-10-1999
		WO 9829463 A	09-07-1998
-----			
EP 0862859 A	09-09-1998	DE 19709076 A	10-09-1998
		CA 2231120 A	06-09-1998
		JP 10251340 A	22-09-1998
		NO 980980 A	07-09-1998
-----			
EP 0872512 A	21-10-1998	DE 19715449 A	15-10-1998
		DE 19732586 A	04-02-1999
		DE 19754565 A	10-06-1999
		CA 2234538 A	14-10-1998
		JP 10298320 A	10-11-1998
		US 6001894 A	14-12-1999
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02813

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F20/34 C08F20/60 C08J7/18 A01N33/12 A01N25/10

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08J A01N A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 196 46 965 A (ROEHM GMBH) 4. Juni 1998 (1998-06-04) gesamtes Dokument, insbesondere: Seite 3, Zeile 8 - Zeile 14 Beispiele 3,4,6-8 Ansprüche 1-7,13 ---	1-4,8-11
X	FR 2 757 866 A (CATALYSE) 3. Juli 1998 (1998-07-03) Beispiele 3,4 Ansprüche 1-13 ---	1-4,8-11
Y	EP 0 862 859 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 9. September 1998 (1998-09-09) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 5 -Spalte 4, Zeile 50 Beispiele 1-4 Ansprüche 1-11 ---	1-11
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> 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

26. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/08/2000

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

Bettels, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02813

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>2</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>EP 0 872 512 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG)                      21. Oktober 1998 (1998-10-21)                      in der Anmeldung erwähnt                      Spalte 6, Zeile 29 -Spalte 10, Zeile 52                      Spalte 11, Zeile 24 -Spalte 12, Zeile 21                      Spalte 12, Zeile 40 -Spalte 13, Zeile 18                      Beispiele 8,10                      Ansprüche 1,2,4,5,7,9-22                      -----</p>	1-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02813

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19646965 A	04-06-1998	DE 19654897 A	04-06-1998
		AU 5051498 A	03-06-1998
		WO 9821253 A	22-05-1998
		EP 0938511 A	01-09-1999
-----			
FR 2757866 A	03-07-1998	AU 5769998 A	31-07-1998
		EP 0948548 A	13-10-1999
		WO 9829463 A	09-07-1998
-----			
EP 0862859 A	09-09-1998	DE 19709076 A	10-09-1998
		CA 2231120 A	06-09-1998
		JP 10251340 A	22-09-1998
		NO 980980 A	07-09-1998
-----			
EP 0872512 A	21-10-1998	DE 19715449 A	15-10-1998
		DE 19732586 A	04-02-1999
		DE 19754565 A	10-06-1999
		CA 2234538 A	14-10-1998
		JP 10298320 A	10-11-1998
		US 6001894 A	14-12-1999
-----			