

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. März 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/17724 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 61/00,
C08F 20/00, 220/00

[DE/DE]; Zum Beuel 14, 51570 Windeck (DE). KOSS-
MANN, Beate [DE/DE]; Ribbertstrasse 13, 58091 Hagen
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08228

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH;
Intellectual Property Management, PATENTE-MARKEN,
Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juli 2001 (17.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 43 287.5 2. September 2000 (02.09.2000) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): OTTERSACH, Peter

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ANTIMICROBIALY ACTIVE DEPOT FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELL WIRKSAME DEPOTFORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to antimicrobial polymers having a depot effect, produced by polymerisation of one or several monomers from the group of methacrylic acid-2-tert.-butylaminoethylester, methacrylic acid-2-diethylaminoethylester, methacrylic acid -2-diethylaminomethylester, acrylic acid-2-tert.-butylaminoethylester, acrylic acid-3-dimethylaminopropylester, acrylic acid-2-diethylaminoethylester, acrylic acid-2-dimethylaminoethylester, dimethylaminopropylmethacrylamide, diethylamino-propylmethacrylamide, acrylic acid-3-dimethylaminopropylamide, 2-methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfate, methacrylic acid -2-diethylaminoethylester, 2-methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchloride, 3-methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chloride, 2-methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchloride, 2-acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromide, 2-methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromide, 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid, 2-diethylaminoethylvinylether and/or 3-aminopropylvinylether. The invention also relates to a method for the production and use of said polymers. The antimicrobial polymers have a water-soluble oligomer content with a molar mass of 2.000 - 40.000 g/mol.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere mit Depotwirkung, hergestellt durch Polymerisation von einem oder mehreren Monomeren der Gruppe Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylamino-propylmethacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumchlorid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether und/oder 3-Aminopropylvinylether, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der Polymere. Die antimikrobiellen Polymere weisen einen wasserlöslichen Oligomerenanteil mit einer Molmasse von 2.000 bis 40.000 g/mol auf.

WO 02/17724 A1



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Antimikrobiell wirksame Depotformulierungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung antimikrobiell wirksamer Depotformulierungen durch Synthese entsprechender Polymere mit wasserlöslichen, antimikrobiell wirksamen Oligomeren.

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 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 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 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.

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

Daneben stellt auch die Vermeidung von Algenbewuchs auf Oberflächen eine immer bedeutsamere Herausforderung dar, da inzwischen viele Aussenflächen von Gebäuden mit

Kunststoffverkleidungen ausgestattet sind, die besonders leicht veralgeln. Neben dem unerwünschten optischen Eindruck kann unter Umständen auch die Funktion entsprechender Bauteile vermindert werden. In diesem Zusammenhang ist z.B. an eine Veralgung von photovoltaisch funktionalen Flächen zu denken.

5

Eine weitere Form der mikrobiellen Verunreinigung, für die es bis heute ebenfalls keine technisch zufriedenstellende Lösung gibt, ist der Befall von Oberflächen mit Pilzen. So stellt z.B. der Befall von Fugen und Wänden in Feuchträumen mit *Aspergillus niger* neben dem beeinträchtigten optischen auch einen ernstzunehmenden gesundheitsrelevanten Aspekt dar, da
10 viele Menschen auf die von den Pilzen abgegebenen Stoffe allergisch reagieren, was bis hin zu schweren chronischen Atemwegserkrankungen führen kann.

Im Bereich der Seefahrt stellt das Fouling der Schiffsrümpfe eine ökonomisch relevante Einflußgröße dar, da mit dem Bewuchs verbundenen erhöhten Strömungswiderstand der Schiffe
15 ein deutlicher Mehrverbrauch an Kraftstoff verbunden ist. Bis heute begegnet man solchen Problemen allgemein mit der Einarbeitung giftiger Schwermetalle oder anderer niedermolekularer Biozide in Antifoulingbeschichtungen, um die beschriebenen Probleme abzumildern. Zu diesem Zweck nimmt man die schädlichen Nebenwirkungen solcher Beschichtungen in Kauf, was sich aber angesichts der gestiegenen ökologischen Sensibilität der
20 Gesellschaft als zunehmend problematisch herausstellt.

So offenbart z. B. die US-PS 4 532 269 ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Copolymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-
25 Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das 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
30 diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige „minimale inhibitorische Konzentration,“

(MIK) nicht mehr erreicht wird.

Aus der europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 ist weiterhin bekannt, dass Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide Eigenschaften besitzen.

Dieses Terpolymer weist ohne Zusatz eines mikrobiziden Wirkstoffs eine sogenannte Kontaktmikrobizidität auf. Es sind aus den folgenden Patentanmeldungen eine große Anzahl Kontaktmikrobizider Polymere bekannt: DE 100 24 270, DE 100 22 406, PCT/EP00/06501, DE 100 14 726, DE 100 08 177, PCT/EP00/06812, PCT/EP00/06487, PCT/EP00/06506, PCT/EP00/02813, PCT/EP00/02819, PCT/EP00/02818, PCT/EP00/02780, PCT/EP00/02781, PCT/EP00/02783, PCT/EP00/02782, PCT/EP00/02799, PCT/EP00/02798, PCT/EP00/00545, PCT/EP00/00544.

Diese Polymere enthalten keine niedermolekularen Bestandteile; die antimikrobiellen Eigenschaften sind auf den Kontakt von Bakterien mit der Oberfläche zurückzuführen.

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. Neben der Verwendung rein kontaktmikrobizider Formulierungen kann es aber unter Umständen auch erforderlich sein, weitere biozide Substanzen zuzusetzen. Dies ist unter anderem dann angebracht, wenn es sich bei den von Mikroben zu befreienden Systemen um Durchflußsysteme handelt, bei denen ein vollständiger und ausreichender Kontakt des mikrobiell belasteten Wassers nicht gewährleistet werden kann. Der Zusatz konventioneller niedermolekularer Biozide ist zwar prinzipiell möglich, erscheint aber auf Grund der beschriebenen ökotoxikologischen Bedenken kontraindiziert.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Wirksamkeit kontaktmikrobizider Polymere ohne Zusatz niedermolekularer Biozide zu verbessern.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass durch wasserlösliche Oligomere, die im oder neben mikrobiziden Polymeren vorliegen, die Effizienz der mikrobiziden Polymere deutlich gesteigert werden kann.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind antimikrobielle Polymere mit Depotwirkung, hergestellt durch Polymerisation von einem oder mehreren Monomeren der Gruppe Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylamino-propylmethacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummetho-
10 sulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethyl-
15 ammoniumbromid, 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumchlorid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether, 3-Aminopropylvinylether, wobei die antimikrobiellen Polymere einen wasserlöslichen Oligomerenanteil mit einer Molmasse von 2.000 bis 40.000 g/mol aufweisen, sowie ein Verfahren zur Herstellung der antimikrobiellen
20 Polymere mit den genannten Monomeren durch radikalische Polymerisation.

Die Depotwirkung wird durch den Anteil an wasserlöslichen Oligomeren in nicht-wasserlöslichen Polymeren erzeugt. Die wasserlöslichen Oligomere werden langsam und in geringer Konzentration aus dem Polymeren herausgelöst. Diese gelösten Oligomeren besitzen
25 ebenfalls eine mikrobizide Wirkung und verbessern die auf Kontakt beruhenden mikrobiziden Eigenschaften des Polymeren deutlich.

Der Anteil der Oligomeren in Polymeren liegt in der Regel bei 10 Gew.-%, bevorzugt unter 5 Gew.-%.

30

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere können neben den beschriebenen Monomeren

ein oder mehrere weitere, aliphatisch ungesättigte Monomere eingesetzt werden.

Als weitere aliphatisch ungesättigte Monomere können Acrylsäure- oder Methacrylsäureverbindungen, wie z. B. Methylmethacrylat, Methylacrylat, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäure-tert.-butylester, Methacrylsäurebutylester, Acrylsäurebutylester, Ethylmethacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäurepropylester, Methacrylsäureisopropylester, Methacrylsäurepropylester, Acrylsäurepropylester sowie Acrylsäureisopropylester eingesetzt werden.

- 10 Da die Oligomeren, eine geeignete Reaktionsführung vorausgesetzt, parallel mit den zu synthetisierenden antimikrobiellen Polymeren entstehen, läßt sich hierauf ein auch ökonomisch attraktives Verfahren zur Herstellung einer antimikrobiellen Depot- bzw. Retardformulierung aufbauen.
- 15 Bevorzugt werden zur Herstellung derartiger Systeme Stickstoff- und Phosphorfunktionalisierte Monomere eingesetzt. Entsprechende antimikrobielle Beschichtungen können durch Einarbeitung derartiger Polymerer in eine Beschichtungsformulierung z. B. Lacke oder Farben und anschließenden Auftrag auf eine Oberfläche erhalten werden.
- 20 Das Verfahren gestaltet sich derart, dass die Synthese zur Herstellung der antimikrobiellen Polymere so geführt wird, dass ein hoher Anteil an Polymermolekülen mit so kurzen Kettenlängen entstehen, dass diese Wasserlöslichkeit aufzeigen. Dieses läßt sich z.B. durch eine hohe Initiatorkonzentration, eine hohe Reaktionstemperatur oder die Verwendung geeigneter Kettenübertragungsreagenzien erreichen. Exemplarisch ist dies in den Beispielen anhand einer
25 hohen Initiatorkonzentration gezeigt.

Die Oligomeren, d. h. die Depotverbindung sollte zwischen 10 und 200, bevorzugt 20 bis 100 monomere Repetiereinheiten aufweisen. Dies können je nach Ausführungsform die funktionalisierten Monomere gemäß dem Hauptanspruch oder zusätzlich noch die genannten
30 weiteren Monomere sein. Entsprechend einem bevorzugten Molgewicht der Polymere von bis zu 150.000 g/mol (dies entspricht ca. 850 Repetiereinheiten) können die Oligomeren ein

bevorzugtes Molgewicht von 40.000 bis 2.000, bevorzugt 2.000 bis 10.000 g/mol aufweisen. Die Polymerisationsreaktion als solche ist dem Fachmann bekannt und kann z. B. in Elias et al., 5. Auflage, S. 441 ff, nachgelesen werden.

- 5 Die Wasserlöslichkeit dieser Systeme wird im allgemeinen durch das Vorhandensein hydrophiler funktioneller Gruppen in den Ausgangsmolekülen unterstützt. Da die wasserlöslichen Polymeranteile Teilmenge des antimikrobiellen Polymers sind, läßt sich so unmittelbar eine Depotformulierung dieser Systeme creieren.

10

Verwendung der modifizierten Polymersubstrate

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten antimikrobiellen Beschichtungen zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Solche Erzeugnisse basieren
15 vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, Metallen, Gläsern und Keramiken, die mit erfindungsgemäßen Polymeren beschichtete Oberflächen aufweisen.

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

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie, algen- und pilzfreie, d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen
30 Beschichtungen finden sich in den folgenden Bereichen:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks

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

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung mit erfindungsgemäß
15 hergestellten Beschichtungen oder Verfahren hergestellten Hygieneerzeugnisse oder medizintechnische Artikel. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämmen und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere
20 Gegenstände, die u. U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln. Medizintechnische Artikel sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

Weiterhin finden die erfindungsgemäßen Polymere als Biofoulinginhibitor, insbesondere in
25 Kühlkreisläufen, Verwendung. Zur Vermeidung von Schäden an Kühlkreisläufen durch Algen- oder Bakterienbefall müssen diese häufig gereinigt bzw. entsprechend überdimensioniert gebaut werden. Die Zugabe von mikrobiziden Substanzen wie Formalin ist bei offenen Kühlsystemen, wie sie bei Kraftwerken oder chemischen Anlagen üblich sind, nicht möglich.

30 Andere mikrobizide Substanzen sind oft stark korrosiv oder schaubildend, was einen Einsatz in solchen Systemen verhindert.

Dagegen ist möglich, erfindungsgemäße Polymere oder deren Blends mit weiteren Polymeren in fein dispergierter Form in das Brauchwasser einzuspeisen. Die Bakterien werden an den antimikrobiellen Polymeren abgetötet und falls erforderlich, durch Abfiltrieren des dispergierten Polymeren/Blends aus dem System entfernt. Eine Ablagerung von Bakterien oder Algen an
5 Anlagenteilen kann so wirksam verhindert werden.

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind daher Verfahren zur Entkeimung von Kühlwasserströmen, bei dem dem Kühlwasser antimikrobielle Polymere in dispergierter Form zugesetzt werden.

10

Die dispergierte Form der Polymere kann im Herstellungsverfahren selbst z. B. durch Emulsionspolymerisation, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation oder nachträglich durch Vermahlen z. B. in einer Strahlmühle erhalten werden. Bevorzugt werden die so gewonnenen Partikel in einer Größenverteilung von 0,001 bis 3 mm (als Kugeldurchmesser) eingesetzt, so
15 dass einerseits eine große Oberfläche zur Abtötung der Bakterien oder Algen zur Verfügung steht, andererseits da wo erforderlich, die Abtrennung vom Kühlwasser z. B. durch Filtrieren einfach möglich ist. Das Verfahren kann z. B. so ausgeübt werden, das kontinuierlich ein Teil (5-10 %) der eingesetzten Polymere aus dem System entfernt und durch eine entsprechende Menge an frischem Material ersetzt wird. Alternativ kann unter Kontrolle der Keimzahl des
20 Wassers bei Bedarf weiteres antimikrobielles Polymer zugegeben werden. Als Einsatzmenge genügen – je nach Wasserqualität – 0,1-100 g antimikrobielles Copolymer bzw. deren Blends pro m³ Kühlwasser.

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
25 Patentansprüchen dargelegt ist.

Beispiel 1:

30 50 mL Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 250 mL Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 75 °C erhitzt. Danach werden 4 g

Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 78 °C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Die
5 Molmassenbestimmung ergab einen Wert von 60.000 g/mol.

Beispiel 1a:

2 g des Produktes werden in 10 g Ethanol gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß
10 bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

Die Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Diese Lösung wird mittels einer Membran, die eine Porengröße von 0,2 Mikrometer aufweist, von einer überstehenden Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* von 10 mL
15 Volumen abgetrennt. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird je 1 mL der Testkeimsuspension oberhalb und unterhalb der Membran entnommen und getrennt vermessen.

In der Lösung, die unmittelbaren Kontakt zur Polymeroberfläche hatte, ist nach Ablauf dieser Zeit die Keimzahl von 10^7 auf 10^3 Keime pro mL gesunken. In der Lösung, die nur durch die
20 Membran mit der darunterliegenden Lösung Kontakt hatte, ist die Keimzahl auf 10^4 Keime pro mL gesunken. In dieser Lösung wurde ein Oligomerenanteil mit einem Molekulargewicht von 3.500 g/mol bestimmt.

25 Beispiel 2:

50 mL Diethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 250 mL Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 75 °C erhitzt. Danach werden 4 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 78 °C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf
30 dieser Zeit wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Die

Molmassenbestimmung ergab einen Wert von 65.000 g/mol.

Beispiel 2a:

2 g des Produktes werden in 10 g Ethanol gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine
5 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß
bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

Die Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines
Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält.
Diese Lösung wird mittels einer Membran, die eine Porengröße von 0,2 Mikrometer aufweist,
10 von einer überstehenden Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* von 10 mL
Volumen abgetrennt. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden
geschüttelt. Danach wird je 1 mL der Testkeimsuspension oberhalb und unterhalb der Membran
entnommen und getrennt vermessen.

In der Lösung, die unmittelbaren Kontakt zur Polymeroberfläche hatte, ist nach Ablauf dieser
15 Zeit die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 Keime pro mL gesunken. In der Lösung, die nur durch die
Membran mit der darunterliegenden Lösung Kontakt hatte, ist die Keimzahl auf 10^4 Keime pro
mL gesunken. In dieser Lösung wurde ein Oligomerenanteil mit einem Molekulargewicht von
3.500 g/mol bestimmt.

20

Beispiel 3:

50 mL tert.-Butylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 250 mL Ethanol werden in einem
Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 75 °C erhitzt. Danach werden 4 g
Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das
25 Gemisch wird auf 78 °C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf
dieser Zeit wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen. Im
Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Die
Molmassenbestimmung ergab einen Wert von 75.000 g/mol.

30 Beispiel 3a:

2 g des Produktes werden in 10 g Ethanol gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine

0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

Die Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält.

5 Diese Lösung wird mittels einer Membran, die eine Porengröße von 0,2 Mikrometer aufweist, von einer überstehenden Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* von 10 mL Volumen abgetrennt. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird je 1 mL der Testkeimsuspension oberhalb und unterhalb der Membran entnommen und getrennt vermessen.

10 In der Lösung, die unmittelbaren Kontakt zur Polymeroberfläche hatte, ist nach Ablauf dieser Zeit die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 Keime pro mL gesunken. In der Lösung, die nur durch die Membran mit der darunterliegenden Lösung Kontakt hatte, ist die Keimzahl auf 10^3 Keime pro mL gesunken. In dieser Lösung wurde ein Oligomerenanteil mit einem Molekulargewicht von 4.300 g/mol bestimmt.

15

Beispiel 4:

30 mL 3-Aminopropylvinylether (Fa. Aldrich), 20 mL Methacrylsäuremethylester und 250 mL Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 75 °C erhitzt.

20 Danach werden 4 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 78 °C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Dies so erhaltene Polymer ist unlöslich, ein Molekulargewicht konnte daher nicht bestimmt werden.

25

Beispiel 4a:

2 g des Produktes werden in 10 g Ethanol gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

30 Die Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält.

Diese Lösung wird mittels einer Membran, die eine Porengröße von 0,2 Mikrometer aufweist, von einer überstehenden Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* von 10 mL Volumen abgetrennt. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird je 1 mL der Testkeimsuspension oberhalb und unterhalb der Membran
5 entnommen und getrennt vermessen.

In der Lösung, die unmittelbaren Kontakt zur Polymeroberfläche hatte, sind nach Ablauf dieser Zeit keine Keime von *Pseudomonas aeruginosa* mehr nachweisbar. In der Lösung, die nur durch die Membran mit der darunterliegenden Lösung Kontakt hatte, ist die Keimzahl auf 10^2 Keime pro mL gesunken. In dieser Lösung wurde ein Oligomerenanteil mit einem Molekulargewicht
10 von 2.800 g/mol bestimmt.

Membranversuche ohne Oligomeren: (Vergleichsbeispiele)

15 **Beispiel 5:**

90 ml Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 180 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,745 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.
20 Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Die Molmassenbestimmung ergab einen Wert von 140.000 g/mol.

25

Beispiel 5 a:

2 g des Produktes werden in 10 g Ethanol gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

30 Die Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält.

Diese Lösung wird mittels einer Membran, die eine Porengröße von 0,2 Mikrometer aufweist, von einer überstehenden Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* von 10 mL Volumen abgetrennt. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird je 1 mL der Testkeimsuspension oberhalb und unterhalb der Membran
5 entnommen und getrennt vermessen.

In der Lösung, die unmittelbaren Kontakt zur Polymeroberfläche hatte ist, nach Ablauf dieser Zeit die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 Keime pro mL gesunken. In der Lösung, die nur durch die Membran mit der darunterliegenden Lösung Kontakt hatte, ist die Keimzahl bei 10^7 Keime pro mL verblieben. In dieser Lösung konnte kein Oligomer nachgewiesen werden.

10

Beispiel 6:

50 mL Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 250 mL Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,38 g
15 Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 1 l entmineralisiertes Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml einer 10%igen Lösung von Ethanol in Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu
20 entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Die Molmassenbestimmung ergab einen Wert von 1.300.000 g/mol.

Beispiel 6 a:

2 g des Produktes werden in 10 g Ethanol gelöst und mit einem 100 Mikrometer Rakel auf eine
25 0,5 cm dicke und 2 mal 2 cm große Aluminiumplatte aufgetragen. Die Platte wird im Anschluß bei 50 °C für 24 Stunden getrocknet.

Die Aluminiumplatte wird mit ihrer beschichteten Seite nach oben auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Diese Lösung wird mittels einer Membran, die eine Porengröße von 0,2 Mikrometer aufweist,
30 von einer überstehenden Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* von 10 mL Volumen abgetrennt. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden

geschüttelt. Danach wird je 1 mL der Testkeimsuspension oberhalb und unterhalb der Membran entnommen und getrennt vermessen.

In der Lösung, die unmittelbaren Kontakt zur Polymeroberfläche hatte ist, nach Ablauf dieser Zeit die Keimzahl von 10^7 auf 10^2 Keime pro mL gesunken. In der Lösung, die nur durch die
5 Membran mit der darunterliegenden Lösung Kontakt hatte, ist die Keimzahl bei 10^7 Keime pro mL verblieben. In dieser Lösung konnte kein Oligomer nachgewiesen werden.

Patentansprüche:

1. Antimikrobielle Polymere mit Depotwirkung, hergestellt durch Polymerisation von einem
oder mehreren Monomeren der Gruppe Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester,
5 Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester,
Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acryl-
säure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopro-
pylmethacrylamid, Diethylamino-propylmethacrylamid, Acrylsäure-3-dimethyl-
aminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-
10 2-diethylaminoethylester, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-
Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethyl-
ammoniumchlorid, 2- Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2-
Methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, Allyltriphenylphosphonium-
bromid, Allyltriphenylphosphoniumchlorid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-
15 Diethylaminoethylvinylether und/oder 3-Aminopropylvinylether,
dadurch gekennzeichnet,
dass die antimikrobiellen Polymere einen wasserlöslichen Oligomerenanteil mit einer
Molmasse von 2.000 bis 40.000 g/mol aufweisen.
- 20 2. Antimikrobielle Polymere mit Depotwirkung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Herstellung der antimikrobiellen Polymere zusätzlich ein oder mehrere weitere
aliphatisch ungesättigte Monomere eingesetzt werden.
- 25 3. Antimikrobielle Polymere mit Depotwirkung nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass als weiteres aliphatisch ungesättigte Monomere Acryl- und/oder
Methacrylsäureverbindungen eingesetzt werden.
- 30 4. Antimikrobielle Polymere mit Depotwirkung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Oligomeren eine Molmasse von 10.000 bis 2.000 g/mol aufweisen.

5. Antimikrobielle Polymere mit Depotwirkung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

5 dass die Oligomeren zwischen 10 und 200 monomere Repetiereinheiten aufweisen.

6. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren mit Depotwirkung durch radikalische Polymerisation von einem oder mehreren Monomeren der Gruppe Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 10 Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 2- 15 Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, 2- Methacryloyloxyethyl-4-benzoyldimethylammoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumchlorid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether und/oder 3-Aminopropylvinylether, 20 dadurch gekennzeichnet,

dass die antimikrobiellen Polymere einen wasserlöslichen Oligomerenanteil mit einer Molmasse von 2.000 bis 40.000 g/mol aufweisen.

- 25 7. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren mit Depotwirkung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Polymerisation zusätzlich ein oder mehrere weitere aliphatisch ungesättigte Monomere eingesetzt werden.

30

8. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren mit Depotwirkung nach

Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass als weiteres aliphatisch ungesättigtes Monomer Acryl- und/oder Methacrylsäureverbindungen eingesetzt werden.

5

9. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren mit Depotwirkung nach einem der Ansprüche 6 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Oligomeren eine Molmasse von 10.000 bis 2.000 g/mol aufweisen.

10

10. Verfahren zur Herstellung von antimikrobiellen Polymeren mit Depotwirkung nach einem der Ansprüche 6 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Oligomeren zwischen 10 und 200 monomere Repetiereinheiten aufweisen.

15

11. Verwendung der antimikrobiellen Polymere gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Polymer.

20 12. Verwendung der antimikrobiellen Polymere gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.

13. Verfahren zur Entkeimung von Kühlwasserströmen, dadurch gekennzeichnet,

25 dass dem Kühlwasser antimikrobielle Polymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 in dispergierter Form zugesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 01/08228

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A01N61/00 C08F20/00 C08F220/00

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 A01N C08F

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 331 528 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 6 September 1989 (1989-09-06) page 2, line 24-40; claims 1,3,5,7,9; examples 1,2; tables 1,5 page 6, line 52-63 page 7, line 47 -page 8, line 5	1-13
X	EP 0 591 024 A (THUASNE & CIE ;INST TEXTILE DE FRANCE (FR)) 6 April 1994 (1994-04-06) page 2, line 1-10; claims 1-10	1-13
A	EP 0 599 265 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 1 June 1994 (1994-06-01) the whole document	1-13

 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 2001

Date of mailing of the international search report

19/12/2001

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

Rouault, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

International Application No
 PCT/EP 01/08228

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0331528	A	06-09-1989	EP 0331528 A1	06-09-1989
			JP 2036106 A	06-02-1990
			JP 2661241 B2	08-10-1997
			US 5208016 A	04-05-1993

EP 0591024	A	06-04-1994	FR 2695800 A1	25-03-1994
			AT 168241 T	15-08-1998
			AU 672996 B2	24-10-1996
			AU 4758193 A	31-03-1994
			CA 2106736 A1	24-03-1994
			CZ 9301975 A3	13-07-1994
			DE 69319686 D1	20-08-1998
			DE 69319686 T2	11-03-1999
			EP 0591024 A2	06-04-1994
			JP 7097409 A	11-04-1995
			RU 2141491 C1	20-11-1999

EP 0599265	A	01-06-1994	JP 6234726 A	23-08-1994
			CA 2109762 A1	25-05-1994
			EP 0599265 A1	01-06-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08228

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 A01N61/00 C08F20/00 C08F220/00

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

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N C08F

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 331 528 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 6. September 1989 (1989-09-06) Seite 2, Zeile 24-40; Ansprüche 1,3,5,7,9; Beispiele 1,2; Tabellen 1,5 Seite 6, Zeile 52-63 Seite 7, Zeile 47 -Seite 8, Zeile 5 ----	1-13
X	EP 0 591 024 A (THUASNE & CIE ;INST TEXTILE DE FRANCE (FR)) 6. April 1994 (1994-04-06) Seite 2, Zeile 1-10; Ansprüche 1-10 ----	1-13
A	EP 0 599 265 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 1. Juni 1994 (1994-06-01) das ganze Dokument -----	1-13

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
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Dezember 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2001

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

Rouault, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08228

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0331528 A	06-09-1989	EP 0331528 A1	06-09-1989
		JP 2036106 A	06-02-1990
		JP 2661241 B2	08-10-1997
		US 5208016 A	04-05-1993
EP 0591024 A	06-04-1994	FR 2695800 A1	25-03-1994
		AT 168241 T	15-08-1998
		AU 672996 B2	24-10-1996
		AU 4758193 A	31-03-1994
		CA 2106736 A1	24-03-1994
		CZ 9301975 A3	13-07-1994
		DE 69319686 D1	20-08-1998
		DE 69319686 T2	11-03-1999
		EP 0591024 A2	06-04-1994
		JP 7097409 A	11-04-1995
		RU 2141491 C1	20-11-1999
		EP 0599265 A	01-06-1994
CA 2109762 A1	25-05-1994		
EP 0599265 A1	01-06-1994		