

(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
31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/000953 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09D 5/14**, A01N 25/28
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/006806
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. Juni 2002 (19.06.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **THOR GMBH** [DE/DE]; Landwehrstrasse 1, 67346 Speyer (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAUM, Rüdiger** [DE/DE]; Goethestrasse 29, 68753 Waghäusel (DE). **ANTONI-ZIMMERMANN, Dagmar** [DE/DE]; Christian-Eberle-Strasse 2a, 67346 Speyer (DE). **WUNDER, Thomas** [DE/DE]; Langenschemelstrasse 76, 67435 Neustadt/Weinstrasse (DE). **SCHMIDT, Hans-Jürgen** [DE/DE]; Draisstrasse 35b, 67346 Speyer (DE).
- (74) Anwälte: **DIEHL, Hermann, O., Th.** usw.; Diehl-Glaeser-Hiltl & Partner, Augustenstrasse 46, 80333 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, 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).
- 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.



WO 2004/000953 A1

(54) Title: COATING MATERIAL WITH BIOCIDES MICROCAPSULES

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMASSE MIT BIOZIDMIKROKAPSELN

(57) Abstract: The invention relates to a coating material for protection against microorganism invasion on surfaces which are exposed to the effects of damp or water. The coating material has either a pH-value of at least 11.0 or is provided with a base material for the coating whereby the pH-value is at least 11.0. The coating material is characterised in that it contains a biocide which bonds to solid particles in a carrier material and is released in a delayed manner therefrom.

(57) Zusammenfassung: Angegeben wird eine Beschichtungsmasse zum Schutz gegen Mikroorganismenbefall von Oberflächen, die der Einwirkung von Feuchtigkeit oder Wasser ausgesetzt sind, wobei die Beschichtungsmasse entweder selbst einen pH-Wert von mindestens (11,0) aufweist oder für das Beschichten eines Untergrundmaterials vorgesehen ist, dessen pH-Wert mindestens (11,0) beträgt. Die Beschichtungsmasse ist dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Biozid enthält, das in einem Trägermaterial aus Feststoffteilchen gebunden ist und daraus verzögert freigegeben wird.

Beschichtungsmasse mit BiozidmikrokapselnBeschreibung

Die Erfindung betrifft eine Beschichtungsmasse zum Schutz gegen Mikroorganismenbefall von Oberflächen, die der Einwirkung von Feuchtigkeit oder Wasser ausgesetzt sind, wobei die Beschichtungsmasse entweder selbst einen pH-Wert von mindestens 11,0 aufweist oder für das Beschichten eines Untergrundmaterials vorgesehen ist, dessen pH-Wert mindestens 11,0 beträgt. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Putze und Anstrichfarben, die mit Bioziden gegen einen Angriff durch Mikroorganismen geschützt werden sollen.

Es ist seit langem bekannt, daß Putze und Farben zur Konservierung ihrer Filme mit fungizid und/oder algizid wirkenden Bioziden versetzt werden. Dadurch soll ein unerwünschter Befall der Filme durch Mikroorganismen, z.B. Pilze, wie Schimmelpilze und Hefen, sowie durch Bakterien, Algen und Cyanobakterien verhindert werden (siehe D. Antoni-Zimmermann, P. Hahn, "Wässrige Siliconharz-Beschichtungssysteme für Fassaden", expert verlag, Band 522, Seiten 379 bis 406). Ein solcher Mikroorganismenbefall tritt beispielsweise bei mit entsprechenden Putzen und Anstrichfarben versehenen Gebäudefassaden auf. Diese verfärben sich durch das Wachstum der Mikroorganismen und benötigen daher je nach Bewitterungssituation schon nach relativ kurzer Zeit eine neue Oberflächenbehandlung.

Das gilt einerseits für solche Mauerbeschichtungen, deren pH-Wert in einem Bereich liegt, der ein Wachstum der Mikroorganismen erlaubt. Normalerweise handelt es sich hierbei um sogenannte kunstharzgebundene Beschichtungssysteme.

Andererseits gilt dies aber auch für sogenannte silicatgebundene Putze oder Anstrichfarben. Zwar liegt deren pH-Wert durch den großen Anteil an alkalischen Verbindungen oft in einem so hohen Bereich, daß zunächst kein Befall durch die Mikroorganismen stattfindet. Silicatbeschichtungen auf Dispersionsbasis haben bei ihrem Auftrag auf ein Mauerwerk einen pH-Wert von 11 bis 11,5. Reine Silicatbeschichtungen oder zementäre Systeme weisen häufig einen noch höheren pH-Wert auf.

Diese hohen pH-Werte nehmen aber im Laufe der Zeit ab. Dies geschieht einerseits auf Grund einer Neutralisation von alkalischen Beschichtungsmassebestandteilen durch Kohlendioxid aus der Luft. Andererseits existieren aber offensichtlich noch weitere Ursachen für den Mikroorganismenbefall auch bei stark alkalischen Beschichtungen. In der letzten Zeit häufen sich mehr und mehr Fälle, in denen trotz alkalischer Beschichtung an Gebäudefassaden schon nach relativ kurzer Zeit ein Bewuchs durch beispielsweise Algen oder Pilzen auftritt. Eine mögliche Ursache hierfür könnte in der Verwendung von immer dickeren oder qualitativ besseren Wärmeisoliermaterialien sein, die an den Gebäudefassaden unter den Beschichtungen angebracht werden, was teilweise auch durch neue Wärmedämmvorschriften veranlaßt ist. Die bessere Isolierung verringert den Wärmeaustausch zwischen der Gebäudeinnenseite und der Beschichtungsaußenoberfläche. Dies begünstigt die Taubildung und verzögert das Trocknen der Außenbeschichtung (siehe J.P. Blaich, "Die Gebäudehülle", Fraunhofer IRB Verlag, Seiten 46 bis 58, insbesondere Seiten 48 bis 50, Abschnitt 3, "Tauwasserniederschlag").

Je besser die Wärmedämmung einer Gebäudefassade ist, desto schneller und länger wird dort der Taupunkt unterschritten. Die Folge ist dann eine Begünstigung des Auswaschens von alkalischen Bestandteilen aus der Fassadenoberfläche, deren pH-Wert dadurch schneller in einen niedrigeren Bereich ab-

sinkt, in dem der Putz oder die Anstrichfarbe wieder ein Mikroorganismenwachstum zuläßt. Gleichzeitig nimmt durch die längeren Feuchtigkeitszyklen auch das Ausmaß des Befalls zu.

Aus der EP 1108824 A1 ist ein Baumaterial bekannt, das Mikrokapseln enthält, in denen Hinokitiol als Wirkstoff eingeschlossen ist. Dieser Wirkstoff soll während eines längeren Zeitraums aus den Mikrokapseln austreten und sich in dem Baumaterial verteilen, um damit beispielsweise Mikroben und Bakterien zu beseitigen. Das Hinokitiol ist als Biozid nicht geeignet, speziell das Wachstum von Algen und Pilzen an Gebäudefassaden in ausreichendem Umfang zu unterdrücken.

In der EP 0758633 B1 sind poröse Granulate beschrieben, die mit chemischen Stoffen beladen sind, um diese zu lagern und langsam freizugeben. Ein solcher chemischer Stoff ist beispielsweise ein Biozid. Das Material der Granulate kann z.B. ein poröses keramisches Material sein.

In der DE 4324315 A1 wird von einer Feinputzmasse berichtet, die gegebenenfalls ein Biozid als Zusatz enthalten kann. Dieses ist aber in keiner Weise gegen Zersetzung geschützt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Beschichtungsmasse, insbesondere einen Putz oder eine Anstrichfarbe, zum Schutz gegen Mikroorganismenbefall von Oberflächen, die der Einwirkung von Feuchtigkeit oder Wasser ausgesetzt sind, anzugeben. Hierbei soll der Mikroorganismenbefall auch dann verhindert oder verzögert werden, wenn an der zu schützenden Oberfläche ein zunächst hoher pH-Wert im Laufe der Zeit absinkt.

Diese Aufgabe löst die Erfindung durch eine Beschichtungsmasse der eingangs genannten Art, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Beschichtungsmasse ein Biozid enthält, das in

einem Trägermaterial aus Feststoffteilchen gebunden ist und daraus verzögert freigegeben wird.

Gemäß einer ersten Ausführungsform weist die erfindungsgemäße Beschichtungsmasse einen pH-Wert von mindestens 11 auf. Dies hat den Vorteil, daß die Beschichtungsmasse nach dem Aufbringen auf die zu schützende Oberfläche zunächst durch ihren pH-Wert im alkalischen Bereich das Wachstum von Mikroorganismen, insbesondere von Algen und Pilzen, unterbindet. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß dann, wenn im Laufe der Zeit durch die Einwirkung von Kohlendioxid aus der Luft sowie durch Tau- und Regenwasser die alkalischen Bestandteile der Beschichtungsmasse mehr und mehr neutralisiert und aus der Beschichtungsmasse ausgewaschen werden und der dadurch gesunkene pH-Wert der Masse wieder ein Mikroorganismenwachstum ermöglichen würde, das erfindungsgemäß eingesetzte Trägermaterial das darin enthaltene Biozid allmählich freigibt und so ein weiteres Wachstum der Mikroorganismen verhindert. Insgesamt behält damit die Beschichtungsmasse an der zu schützenden Oberfläche für einen längeren Zeitraum ein einwandfreies Aussehen. Ohne die Erfindung könnte eine silicatgebundene Beschichtungsmasse, die naturgemäß einen relativ hohen pH-Wert aufweist, nicht von Anfang an mit einem auf normale Weise eingemischten Biozid ausgerüstet werden, weil dieses in der stark alkalischen Umgebung zersetzt würde. Ferner würde eine solche Beschichtungsmasse ohne die Erfindung auch in relativ kurzer Zeit durch Auswaschen der alkalischen Bestandteile ihre biozide Wirkung verlieren und einen Algen- oder Pilzbewuchs wieder zulassen.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung kann die Beschichtungsmasse auch einen pH-Wert von deutlich unterhalb 11,0 , beispielsweise einen pH-Wert von 8,5 , aufweisen. Sie ist dann für ein Aufbringen auf einen stark alkalischen Untergrund, z.B. auf Beton oder einen zementgebundenen Armierungsputz eines Vollwärmeputzsystems, vorgesehen. In diesem

Fall dringen allmählich aus dem Untergrundmaterial alkalische Verbindungen in die biozidhaltige Beschichtung ein und würden darin durch die Erhöhung des pH-Werts normalerweise ein ungeschütztes Biozid zersetzen. Das wäre zum Beispiel dann der Fall, wenn die Beschichtung auf den stark alkalischen Untergrund aufgebracht würde, bevor dessen pH-Wert durch Kohlendioxid aus der Luft auf einen Wert gesunken ist, bei dem das Biozid stabil bleibt. Beispielsweise müßte bei Isothiazolinonen als bioziden Wirkstoffen der pH-Wert auf etwa 4 bis 9 absinken.

Würde man in einem solchen Fall eines stark alkalischen Untergrunds das Biozid in üblicher Weise, d.h. ohne das erfindungsgemäß eingesetztes Trägermaterial aus Feststoffteilchen, der Beschichtung zusetzen, wie es z.B. bei bekannten kunstharzgebundenen Putzen und Anstrichfarben geschieht, würde man keine oder eine nur unzureichende biozide Wirkung erzielen. Der Grund liegt darin, daß die aus dem Untergrund in die Beschichtung eindringenden stark alkalischen Bestandteile das Biozid zersetzen und/oder in eine lösliche Form bringen. Die dabei entstehenden Stoffe wirken nicht mehr biozid und/oder werden schnell ausgewaschen. Da nur wenige Biozide mit hoher Beständigkeit im stark alkalischen Bereich bekannt sind und deshalb in diesem Bereich das Wirkungsspektrum gegenüber Mikroorganismen stark eingeschränkt ist, bringt die Erfindung diesbezüglich eine wesentliche Verbesserung.

Die erfindungsgemäße Beschichtungsmasse ist vorzugsweise ein silicatgebundener oder mineralischer Putz mit einem pH-Wert von mindestens 11 oder ein kunstharzgebundener oder siliconharzgebundener Putz mit einem pH-Wert von unter 11.

Ferner ist es bevorzugt, daß die Beschichtungsmasse eine silicatgebundene Anstrichfarbe mit einem pH-Wert von minde-

stens 11 oder eine kunstharzgebundene oder siliconharzgebundene Anstrichfarbe mit einem pH-Wert von unter 11 ist.

Entsprechend den in der Umgebung von Putzen und Anstrichfarben hauptsächlich auftretenden Mikroorganismen ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß das Biozid ein Fungizid, ein Algizid oder ein Gemisch aus beiden ist. Dabei können auch mehr als zwei Biozide gleichzeitig eingesetzt werden.

Im Rahmen der Erfindung bevorzugte Fungizide sind Isothiazolinone, Carbamate, Pyrithione, Aldehyde, Ketone, Chinone, Amine, Amidine, Guanidine, Hydrazo- und Azoverbindungen, aromatische Carbonsäurenitrile, -ester, -amide und -imide, Benzimidazole, Chinoxaline, Imidazole, Triazole, Pyrimidine, Triazine, halogenierte und nitrierte Alkohole und Phenole, Perhalogenalkylmercaptanderivate, Phosphor- und Phosphonsäureester, Tetrahydro-1,3,5-thiadiazinithione, Thio- und Isothiocyanate, Thiophene, Antibiotika und pflanzliche Wirkstoffe. Spezielle Beispiele für erfindungsgemäß gut geeignete Fungizide sind Methyl-1H-benzimidazol-2-ylcarbammat (Carbendazim), 2-Pyridinthiol-1-oxid-Zink (Zinkpyrithion) 2-n-Octylisothiazolin-3-on (OIT), 4,5-Dichloroctylisothiazolin-3-on (DCOIT) und 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbammat (IPBC).

Im Rahmen der Erfindung bevorzugte Algizide sind Triazine, N,N-Dimethylharnstoffe und Uracile. Spezielle Beispiele für erfindungsgemäß gut geeignete Algizide sind N²-t-Butyl-N⁴-ethyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2,4-diyldiamin (Terbutryn), 2-Chlor-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazin, 2-t-Butylamino-4-ethylamino-6-methoxy-s-triazin, 2-Methylthio-4-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazin, 4-Butylamino-2-chlor-6-ethylamino-s-triazin, 3-(4-Isopropylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff, N'-(3,4-Dichlorphenyl)-N,N-dimethylharnstoff und 3-t-Butyl-5-chlor-6-methyluracil.

Die Feststoffteilchen des Trägermaterials sind vorzugsweise Granulatteilchen mit Hohlräumen.

Es ist vorteilhaft, wenn diese Granulatteilchen als Mikrokapselformen ausgebildet sind. In diesen sind die Biozide in feindisperser, flüssiger oder fester Phase eingeschlossen. Als Wandmaterial der Mikrokapselformen kommen sehr unterschiedliche Stoffe in Frage, nämlich natürliche, halbsynthetische und synthetische Materialien.

Im Rahmen der Erfindung bevorzugte natürliche Materialien für die Mikrokapselformwand sind Gummi arabicum, Agar, Agarose, Maltodextrin, Natriumalginat, Calciumalginat, Dextran, Fette, Fettsäuren, Cetylalkohol, Milchfeststoffe, Molassen, Gelatine, Gluten, Albumin, Schellack, Stärken, Caseinate, Stearine, Saccharose sowie Wachse, wie Bienenwachs, Carnaubawachs und Spermacetiwachs.

Bevorzugte halbsynthetische Materialien für die Mikrokapselformwand sind Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatphthalat, Cellulosenitrat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulosephthalat, Methylcellulose, Natriumcarboxymethylcellulose, hydrierter Talg, Myristylalcohol, Glycerin mono- oder -dipalmitat, hydriertes Ricinusöl, Glycerylmono- oder -tristearate und 12-Hydroxystearylalkohol.

Bevorzugte synthetische Materialien für die Mikrokapselformwand sind Formaldehyd-Melamin-Harze, Acrylpolymere und -copolymere, wie Polyacrylamid, Polyalkylcyanoacrylat, und Poly(ethylenvinylacetat), Aluminiummonostearat, Carboxyvinylpolymere, Polyamide, Poly(methylvinylether-maleinsäureanhydrid), Poly(adipyl-L-lysin), Polycarbonate, Polyterephthalamid, Poly(vinylacetatphthalat), Poly(terephthaloyl-L-lysin), Polyarylsulfone, Poly(methylmethacrylat), Poly(ϵ -caprolacton), Polyvinylpyrrolidon, Polydimethylsi-

loxan, Polyoxyethylene, Polyester, Polyglykolsäure, Polymilchsäure und deren Copolymere, Polyglutaminsäure, Polylysin, Polystyrol, Poly-(styrol-acrylnitril), Polyimide und Polyvinylalkohol.

Besonders bevorzugte Wandmaterialien der Mikrokapseln sind Formaldehyd-Melamin-Harze. Die Mikrokapselwand kann auch aus zwei oder mehr der vorgenannten Materialien bestehen.

Für die Herstellung der im Rahmen der Erfindung als Trägermaterial eingesetzten Mikrokapseln sind zahlreiche Verfahren bekannt (siehe beispielsweise C.A. Finch, R. Bodmeier, Microencapsulation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage 2001, Elektronik Release). In Abhängigkeit von dem gewünschten Biozid und dem einzusetzenden Wandmaterial der Mikrokapseln kann jeweils das geeignete Verfahren ausgewählt werden.

Es ist auch günstig, wenn als Granulatteilchen mit Hohlräumen solche Teilchen eingesetzt werden, deren Hohlräume z.B. durch Schäumen des Materials entstandene Poren sind, wie bei einem geschäumten keramischen Material oder bei Blähton, oder wenn die Hohlräume strukturbedingte Hohlräume sind, wie sie bei Zeolithen vorliegen.

Geeignete Granulatteilchen in Form eines geschäumten keramischen Materials und verschiedene Verfahren zu ihrer Herstellung sind z.B. aus der EP 0758633 B1 bekannt. Weitere Trägermaterialien, wie Zeolithe, sind in der DE 4337844 A1 beschrieben.

Die vorgenannten Feststoffteilchen des Trägermaterials, z.B. als Mikrokapseln, geschäumtes keramisches Material, Zeolith und dergleichen, weisen vorzugsweise eine Größe im Bereich von 30 bis 40 μm auf.

Außer den vorgenannten Bioziden sowie den Materialien für die Wand der Mikrokapseln oder für das poröse Granulat kann die erfindungsgemäße Beschichtungsmasse alle Stoffe enthalten, die in Abhängigkeit des Verwendungszwecks der Masse allgemein bekannt und üblich sind. Dazu gehören einerseits die entsprechenden Bindemittel und Filmbildner, wie Polyacrylate, Polystyrolacrylate oder Siliconharze, und andererseits die bekannten Hilfsstoffe, wie Pigmente, Füllstoffe, Lösemittel, Verdicker, Entschäumer, Weichmacher, Dispergiermittel, Emulgatoren und Mittel zur Einstellung des pH-Werts der Beschichtungsmasse.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Die Herstellungsbeispiele 1 bis 3 erläutern die Herstellung von Mikrokapseln, in denen ein biozider Wirkstoff eingeschlossen ist.

Das Herstellungsbeispiel 4 erläutert die Herstellung eines silicatgebundenen Fassadenputzes, das Herstellungsbeispiel 5 jene eines kunstharzgebundenen Reibeputzes.

Die Beispiele 1 bis 4 und die Vergleichsbeispiele 1 bis 4 erläutern die bessere Stabilität der erfindungsgemäßen Putze gegen Auswaschen des darin enthaltenen Biozids.

Die Beispiele 5 und 6 sowie die Vergleichsbeispiele 5 bis 7 erläutern das Pilzwachstum auf verschiedenen Putzoberflächen und den durch die Erfindung erzielten Vorteil.

Herstellungsbeispiel 1

Unter Einsatz der nachfolgend angegebenen Stoffe wurden Mikrokapseln hergestellt, in denen Zinkpyrithion (2-Pyridin-thiol-1-oxid-Zink) als biozider Wirkstoff eingeschlossen war.

<u>Eingesetzte Stoffe</u>	<u>Mengen, g</u>
Wasser	389,6
Polyacrylat (Coatex BR 3, Firma Dimed)	1,5
Gummi arabicum	0,6
Siliconentschäumer (Aspunit AP, Thor GmbH)	0,3
Zinkpyrithion-Pulver	60,0
Konzentrierte Salzsäure	4,0
Formaldehyd-Melamin-Harz (Quecodur DMQ, Thor GmbH)	<u>144,0</u>
	600,0

Zur Herstellung der Mikrokapseln wurde das Wasser vorgelegt. Darin wurden Polyacrylat, Gummi arabicum, Siliconentschäumer und das Zinkpyrithion eingerührt. Das erhaltene Gemisch wurde mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und dann auf eine Temperatur von 70 °C erwärmt. Anschließend wurde während 1 h das Formaldehyd-Melamin-Harz zugetropft. Nachfolgend wurde das Gemisch noch 2 h bei der gleichen Temperatur nachgerührt.

Das erhaltene Gemisch enthielt die gewünschten Mikrokapseln und wurde unverändert bei der Herstellung des mikrokapselhaltigen Putzes eingesetzt.

Herstellungsbeispiel 2

Unter Einsatz der nachfolgenden Stoffe wurden Mikrokapseln hergestellt, in denen DCOIT (4,5-Dichlor-2-octylisothiazolin-3-on) als biozider Wirkstoff eingeschlossen war.

<u>Eingesetzte Stoffe</u>	<u>Mengen, g</u>
Wasser	389,6
Polyacrylat (Coatex BR 3, Firma Dimed)	1,5
Gummi arabicum	0,6
Siliconentschäumer (Aspumit AP, Thor GmbH)	0,3
DCOIT, 98-%ig	60,0
Konzentrierte Salzsäure	4,0
Formaldehyd-Melamin-Harz (Quecodur DMQ, Thor GmbH)	<u>144,0</u>
	600,0

Zur Herstellung der Mikrokapseln wurde das Wasser vorgelegt. Darin wurden Polyacrylat, Gummi arabicum, Siliconentschäumer und das Zinkpyrithion eingerührt. Das erhaltene Gemisch wurde mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt und dann auf eine Temperatur von 70 °C erwärmt. Anschließend wurde während 1 h das Formaldehyd-Melamin-Harz zugetropft. Nachfolgend wurde das Gemisch noch 2 h bei der gleichen Temperatur nachgerührt.

Das erhaltene Gemisch enthielt die gewünschten Mikrokapseln und wurde unverändert bei der Herstellung des mikrokapselhaltigen Putzes eingesetzt.

Herstellungsbeispiel 3

Unter Einsatz der nachfolgenden Stoffe wurden Mikro kapseln hergestellt, in denen IPBC (3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat) als biozider Wirkstoff eingeschlossen war.

<u>Eingesetzte Stoffe</u>	<u>Mengen, g</u>
Wasser	338,4
Gummi arabicum	0,6
Siliconentschäumer (Aspumit AP, Thor GmbH)	3,0
IPBC, 50-%ige wässrige Dispersion (Acticide IPW 50, Thor GmbH)	132,0
Citronensäure, 12-%ig	60,0
Formaldehyd-Melamin-Harz (Quecodur DMQ, Thor GmbH)	<u>66,0</u>
	600,0

Zur Herstellung der Mikro kapseln wurde das Wasser vorgelegt. Darin wurden Gummi arabicum, Siliconentschäumer und IPBC-Dispersion eingerührt. Anschließend wurde das Gemisch mit der Citronensäure auf einen pH-Wert von 1 bis 2 eingestellt und auf eine Temperatur von 55 bis 60 °C erwärmt. Dann wurde während 1 h das Formaldehyd-Melamin-Harz zugetropft. Nachfolgend wurde 2 h bei 55 bis 60 °C nachgerührt.

Das erhaltene Gemisch enthielt die gewünschten Mikro kapseln und wurde unverändert bei der Herstellung des mikro kapselhaltigen Putzes eingesetzt.

Herstellungsbeispiel 4

Es wurde ein silicatgebundener weißer Fassadenputz mit einer Körnung von 1,5 bis 2 mm hergestellt. Zunächst wurde eine Vormischung vorbereitet, die dann zu einer Endmischung, d.h. dem Putz, weiterverarbeitet wurde.

a) Vormischung

Die folgenden Stoffe werden während 15 min gemischt, um ein Aufschließen bzw. Lösen zu erreichen.

	<u>Gew. -%</u>
Wasser	9,3
Dispergiermittel (Sapetin D 20)	0,1
Silicatstabilisator (Betolin Quart 20)	0,3
Rheologisches Additiv (Rhodopol 50 MD)	0,1
Titandioxid (Bayertitan R-KB-5)	3,0
Entschäumer (TEGO-Foamex KS 10)	0,2

Zu dem erhaltenen Gemisch werden die folgenden Stoffe unter Rühren zugegeben:

	<u>Gew. -%</u>
Styrol-Acrylat-Copolymerdispersion, 50 gew.-%ig (Mowilith SDM 765 A)	6,0
Al-Mg-Silicat, D 50 300 μ m (Plastorit 05)	2,5
Armierender Faserfüllstoff (Arbocel B 400)	0,5
Calciumcarbonat, D 50 5 μ m (Omyacarb 5-GU)	4,0
Calciumcarbonat, D 50 7 μ m (Omyacarb 10-GU)	5,0
Calciumcarbonat, D 50 23 μ m (Omyacarb 40-GU)	10,0

Dem erhaltenen Gemisch wurden unter Rühren nacheinander die folgenden Stoffe zugefügt:

	<u>Gew.-%</u>
Hydrophobierungsmittel (TEGO Phobe 1040)	0,5
Additiv gegen Oberflächenrißbildung (Lubranil A 1520)	0,5
Stabilisiertes Kaliumsilicat (Wasserglas, Betolin P 35, 29 gew.-%ig)	10,0

b) Endmischung

Die oben unter a) angegebene Vormischung ließ man 3 Tage reifen. Dann wurden unter langsamem Rühren die folgenden Stoffe eingemischt:

	<u>Gew.-%</u>
Calciumcarbonat, D 50 160 μm (Omyacarb 130-GU)	11,0
Calciumcarbonat-Körnung, D 50 1200 μm (Austro-tec 10/15)	37,0

Die Gesamtmenge der oben angegebenen Stoffmengen für die Vormischung und die Endmischung ergibt 100,0 Gew.-%.

Die fertige Endmischung war der Fassadenputz. In diesen wurden dann jeweils die Biozide gemäß den nachfolgenden Beispielen eingemischt.

Herstellungsbeispiel 5

Es wurde ein kunstharzgebundener weißer Reibeputz aus den nachfolgenden Stoffen in üblicher Weise hergestellt.

	<u>Gew.-%</u>
Polyacrylsäureester (Acronal 290 D, BASF AG)	13,2
Natriumpolyphosphat, 25-%ige Lösung	0,8
Konservierungsmittel (Acticide MBS, Thor GmbH)	0,3
Entschäumer (Agitan 280)	0,3
Verdickungsmittel, Polyacrylat, 8%-ige ammoniakalische Lösung (Latekoll D, BASF AG)	0,8
Testbenzin (180-210 °C)	1,0
Butyldiglykol	1,0
Basophob WDS (BASF AG)	0,6
Titandioxid, Rutil (Kronos 2044, Kronos Titan GmbH)	2,8
Calciumcarbonat (Omyacarb 40-GU)	39,5
Calciumcarbonat (Omyacarb 130-GU)	25,5
Al-Mg-Silicat (Plastorit 05)	6,5
Quarz-Rundkies	4,5
Wasser	<u>3,2</u>
	100,0

Der erhaltene Reibeputz hatte einen pH-Wert von 8,5 bis 9.

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1

Der gemäß dem Herstellungsbeispiel 5 erhaltene kunstharzgebundene Putz mit einem pH-Wert von 8,5 wurde mit dem mikrokapselhaltigen Gemisch gemäß dem Herstellungsbeispiel 1 versetzt. Die Biozidmenge in dem Putz betrug 578 ppm.

Aus dem derart biozid ausgerüsteten Putz wurden Prüfkörper in Form von Putz-Rundproben für die Wässerungsprüfungen hergestellt. Dazu wurde der Putz in eine runde Kunststoffform mit einem Durchmesser von ca. 5 cm und einer Tiefe von 3 mm eingestrichen. Die Schichtdicke entsprach der Korngröße des Putzes. Anschließend ließ man die Putzprobe trocknen und vollständig aushärten. Dann wurde der Prüfkörper aus der Form entnommen und für die Wässerungsprüfung konditioniert.

Zum Vergleich wurden auch Putz-Rundproben hergestellt, die sich von den obigen Proben nur dadurch unterschieden, daß das Zinkpyrithion nicht in mikroverkapselter Form, sondern in normaler Pulverform in den Putz eingemischt worden war.

Bei jeder Probe wurde der Gehalt an Zinkpyrithion in dem Putz vor dem Wässern und nach einer Wässerung während verschiedener Zeiträume bestimmt.

Die Proben wurden in 1 l DIBT-Lösung statisch gewässert, wobei alle 24 h die Lösung vollständig erneuert wurde mit Ausnahme des 7. Tags.

Bei der DIBT-Lösung handelt es sich um eine vom Deutschen Institut für Bautechnik (DIBT) angegebene alkalische Lösung

zur Wässerung von Proben. Die Lösung hat einen pH-Wert von 12,5 und besteht aus folgenden Stoffen:

Natriumhydroxid	0,88 g
Kaliumhydroxid	3,45 g
Calciumhydroxid	0,48 g
Wasser	Rest bis 1 l

Die Ergebnisse sind nachfolgend angegeben.

	<u>Restbiozid im Putz (pH 8,5), ppm</u>			
	Wässerung in DIBT-Lösung,			
	Tage			
	<u>ohne</u>	<u>2</u>	<u>5</u>	<u>10</u>
Beispiel 1	578	478	259	187
Vergleichsbeispiel 1	560	21	4	0

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 wurden wiederholt, jedoch mit der Änderung, daß nun der silicatgebundene Reibeputz gemäß dem Herstellungsbeispiel 5 mit einem pH-Wert von 11,5 eingesetzt wurde und die Wässerung in Wasser während 1, 2 und 7 Tagen erfolgte.

Die Ergebnisse sind nachfolgend angegeben.

	<u>Restbiozid im Putz (pH 11,5), ppm</u>			
	Wässerung in Wasser, Tage			
	<u>ohne</u>	<u>2</u>	<u>5</u>	<u>10</u>
Beispiel 2	531	423	325	21
Vergleichsbeispiel 2	568	2	0	0

Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 wurden im wesentlichen wiederholt, jedoch mit einigen Änderungen. Diese bestanden darin, daß anstelle der gemäß dem Herstellungsbeispiel 1 erhaltenen Mikrokapseln mit Zinkpyrithion nun die gemäß dem Herstellungsbeispiel 2 erhaltenen Mikrokapseln mit DCOIT als biozidem Wirkstoff eingesetzt wurden und anstelle einer Wässerung die Proben 4 Wochen lang auf eine Temperatur von 54 °C erhitzt wurden. Es wurde der silikatgebundene Putz gemäß dem Herstellungsbeispiel 4 mit einem pH-Wert von 11,5 verwendet.

Die Ergebnisse sind nachfolgend angegeben.

	Restbiozid im Putz (pH 11,5) und Biozidabbau nach Wärmebehandlung bei 54 °C		
	<u>Wärmebehandlung, ppm</u>		<u>Abbau, %</u>
	<u>ohne</u>	<u>4 Wochen</u>	
Beispiel 3	508	474	6,7
Vergleichsbeispiel 3	521	382	26,7

Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 4

Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3 wurden wiederholt, jedoch mit der Änderung, daß anstelle der Mikrokapseln gemäß dem Herstellungsbeispiel 2 mit DCOIT nun die Mikrokapseln gemäß der Herstellungsbeispiel 3 mit IPBC eingesetzt wurden.

Die Ergebnisse sind nachfolgend angegeben.

	Restbiozid im Putz (pH 11,5) und Biozidabbau nach Wärmebehandlung bei 54 °C		
	<u>Wärmebehandlung, ppm</u>		<u>Abbau, %</u>
	<u>ohne</u>	<u>4 Wochen</u>	
Beispiel 4	280	256	8,6
Vergleichsbeispiel 4	291	211	27,5

Beispiele 5 und 6 sowie Vergleichsbeispiele 5, 6 und 7

Es wurde das Pilzwachstum auf der Probenoberfläche untersucht.

Der auf eine Trägerplatte aufgebraute silikatgebundene Putz gemäß dem Herstellungsbeispiel 4 war entweder biozidfrei (Vergleichsbeispiel 5), oder mit 100 ppm Zinkpyrithion (Vergleichsbeispiel 6), 200 ppm Zinkpyrithion (Vergleichsbeispiel 7), 100 ppm mikroverkapseltem Zinkpyrithion (Beispiel 5) oder 200 ppm mikroverkapseltem Zinkpyrithion (Beispiel 6) versetzt.

Die Putzproben wurden auf vorher gewässerte Calciumsilicatplatten der Größe 4,5 cm x 9 cm als Schicht aufgebracht. Die Schichtdicke des Putzes lag in der Größenordnung seiner Körnung, d.h. bei 1,5 bis 2 mm.

Nach dem Aushärten wurden die Proben gemäß Beispiel 1 gewässert.

Die Prüfung des Pilzwachstums geschah wie folgt:

Die Putzproben wurden in ein übliches Agarnährmedium eingegossen. Anschließend wurden die Proben mit einer Pilzsporensuspension besprüht. Die Suspension enthielt gleiche Anteile folgender Testorganismen:

Alternaria alternata
Aspergillus niger
Cladosporium cladosporoides
Penicillium funiculosum
Ulocladium atrum

Die Gesamtkonzentration des Pilzinoculums betrug 10^6 Sporen/ml.

Die Proben wurden in üblicher Weise über einen längeren Zeitraum bei für Pilze optimalen Wachstumsbedingungen gelagert. Anschließend wurde das Pilzwachstum auf der Probenoberfläche ausgewertet.

Zur Bewertung des Pilzwachstums auf der Probenoberfläche wurde der nachfolgende Maßstab angewandt.

<u>Wachstumsrate</u>	<u>Pilzwachstum</u>
0	Kein Wachstum sichtbar
x	Minimales Wachstum (bis 25% der Fläche bewachsen)
xx	Leichtes Wachstum (bis 50% der Fläche bewachsen)
xxx	Mittelstarkes Wachstum (bis 75% der Fläche bewachsen)
xxxx	Starkes Wachstum (bis 100% der Fläche bewachsen)

Die Ergebnisse der Prüfung des Pilzwachstums bei den untersuchten Proben sind nachfolgend angegeben.

	<u>Pilzwachstum auf der Oberfläche des Putzes (pH 11-12) ohne/mit Zinkpyrithion</u>			
		Wässerung		
	Zinkpyrithion, ppm	<u>ohne</u>	<u>2 Tage</u>	<u>5 Tage</u>
Vergleichsbeispiel 5	0	xxx	xxxx	xxx
Vergleichsbeispiel 6	100	x	x	xxx
Vergleichsbeispiel 7	200	0	x	xx
Beispiel 5	100 (verkapselt)	0	0	0
Beispiel 6	200 (verkapselt)	0	0	0

Patentansprüche

1. Beschichtungsmasse zum Schutz gegen Mikroorganismenbefall von Oberflächen, die der Einwirkung von Feuchtigkeit oder Wasser ausgesetzt sind, wobei die Beschichtungsmasse entweder selbst einen pH-Wert von mindestens 11,0 aufweist oder für das Beschichten eines Untergrundmaterials vorgesehen ist, dessen pH-Wert mindestens 11,0 beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmasse ein Biozid enthält, das in einem Trägermaterial aus Feststoffteilchen gebunden ist und daraus verzögert freigegeben wird.
2. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein silicatgebundener oder mineralischer Putz mit einem pH-Wert von mindestens 11 ist.
3. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein kunstharzgebundener oder siliconharzgebundener Putz mit einem pH-Wert von unter 11 ist.
4. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine silicatgebundene Anstrichfarbe mit einem pH-Wert von mindestens 11 ist.
5. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kunstharzgebundene oder siliconharzgebundene Anstrichfarbe mit einem pH-Wert von unter 11 ist.
6. Beschichtungsmasse nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Biozid ein Fungizid, ein Algizid oder ein Gemisch aus beiden ist.

7. Beschichtungsmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Biozid Zinkpyrithion, 4,5-Dichlor-2-octylisothiazolin-3-on, 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbammat, 2-n-Octylisothiazolin-3-on, Methyl-1H-benzimidazol-2-yl-carbammat oder N²-t-Butyl-N⁴-ethyl-6-methylthio-1,3,5-triazin-2,4-diyldiamin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Verbindungen ist.
8. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffteilchen des Trägermaterials Granulatteilchen mit Hohlräumen sind.
9. Beschichtungsmasse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulatteilchen mit Hohlräumen Mikrokapseln sind.
10. Beschichtungsmasse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wandmaterial der Mikrokapseln hauptsächlich aus einem Formaldehyd-Melamin-Harz besteht.
11. Beschichtungsmasse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulatteilchen mit Hohlräumen aus einem geschäumten keramischen Material oder einem Zeolith bestehen.
12. Verwendung der Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zum Beschichten von Gebäudewänden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/06806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D5/14 A01N25/28

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 C09D C04B A01N

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, PAJ, 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	WO 99 56542 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 11 November 1999 (1999-11-11) page 1, line 4 - line 10 page 2, line 13 - line 25 page 3, line 20 - line 25 page 14, line 12 - line 21 page 27, line 27 - page 28, line 5 example 10	1, 3, 5-8, 12
X	US 6 280 759 B1 (GEORGER JR JACQUE H ET AL) 28 August 2001 (2001-08-28) column 1, line 13 - line 38 column 10, line 61 - column 11, line 10 column 12, line 25 - line 29 claim 13	1, 3, 5, 6, 8-10, 12

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

6 March 2003

Date of mailing of the international search report

28/03/2003

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

Matthijssen, J-J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06806

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 February 2000 (2000-02-29) & JP 11 323185 A (TOAGOSEI CO LTD), 26 November 1999 (1999-11-26) abstract	1, 3, 11, 12
A	--- "Premixed wet compositions" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COLUMBUS, US, vol. 111, no. 22, 27 November 1989 (1989-11-27), page 373 XPO00156476 ISSN: 0009-2258 Zusammenfassung	1, 2, 4
A	--- C.A. FINCH: "Microencapsulation" ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 'Online! 15 June 2000 (2000-06-15), XPO02231333 Retrieved from the Internet: <URL:http://www.mrw.interscience.wiley.com /ueic/articles/a16_575/abstract-fs.html> 'retrieved on 2003-02-14! cited in the application paragraph '0004! -----	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06806

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9956542	A	11-11-1999	AU 3570099	A 23-11-1999
			BR 9910178	A 02-10-2001
			CA 2331148	A1 11-11-1999
			EP 1075183	A1 14-02-2001
			JP 2002513039	T 08-05-2002
			WO 9956542	A1 11-11-1999
US 6280759	B1	28-08-2001	US 5492696	A 20-02-1996
			US 5049382	A 17-09-1991
			US 2002142022	A1 03-10-2002
			US 5651976	A 29-07-1997
			US 2001026802	A1 04-10-2001
JP 11323185	A	26-11-1999	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/06806

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09D5/14 A01N25/28		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09D C04B A01N		
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, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 56542 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 11. November 1999 (1999-11-11) Seite 1, Zeile 4 - Zeile 10 Seite 2, Zeile 13 - Zeile 25 Seite 3, Zeile 20 - Zeile 25 Seite 14, Zeile 12 - Zeile 21 Seite 27, Zeile 27 - Seite 28, Zeile 5 Beispiel 10	1,3,5-8, 12
X	US 6 280 759 B1 (GEORGER JR JACQUE H ET AL) 28. August 2001 (2001-08-28) Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 38 Spalte 10, Zeile 61 - Spalte 11, Zeile 10 Spalte 12, Zeile 25 - Zeile 29 Anspruch 13	1,3,5,6, 8-10,12

-/--		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6. März 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 28/03/2003
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 Matthijssen, J-J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29. Februar 2000 (2000-02-29) & JP 11 323185 A (TOAGOSEI CO LTD), 26. November 1999 (1999-11-26) Zusammenfassung	1,3,11, 12
A	"Premixed wet compositions" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, Bd. 111, Nr. 22, 27. November 1989 (1989-11-27), Seite 373 XP000156476 ISSN: 0009-2258 Zusammenfassung	1,2,4
A	C.A. FINCH: "Microencapsulation" ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 'Online! 15. Juni 2000 (2000-06-15), XP002231333 Gefunden im Internet: <URL:http://www.mrw.interscience.wiley.com /ueic/articles/a16_575/abstract-fs.html> 'gefunden am 2003-02-14! in der Anmeldung erwähnt Absatz '0004!	10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06806

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9956542	A	11-11-1999	AU 3570099	A 23-11-1999
			BR 9910178	A 02-10-2001
			CA 2331148	A1 11-11-1999
			EP 1075183	A1 14-02-2001
			JP 2002513039	T 08-05-2002
			WO 9956542	A1 11-11-1999
US 6280759	B1	28-08-2001	US 5492696	A 20-02-1996
			US 5049382	A 17-09-1991
			US 2002142022	A1 03-10-2002
			US 5651976	A 29-07-1997
			US 2001026802	A1 04-10-2001
JP 11323185	A	26-11-1999	KEINE	