

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 797/2006**
(22) Anmeldetag: **09.05.2006**
(43) Veröffentlicht am: **15.11.2007**

(51) Int. Cl.⁸: **C07C 331/02** (2006.01),
C07F 7/08 (2006.01),
C23C 22/00 (2006.01),
H01L 31/0216 (2006.01)

(73) Patentanmelder:

TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ
A-8010 GRAZ (AT)

(72) Erfinder:

TRIMMEL GREGOR
GRAZ (AT)
KERN WOLFGANG
SEIERSBERG (AT)
LEX ALEXANDRA
GRAZ (AT)
STELZER FRANZ
GRAZ (AT)

(54) **PHOTOREAKTIVE OBERFLÄCHENBESCHICHTUNGEN**

(57) Die Erfindung beschreibt Verbindungen, die zur Beschichtung von Oberflächen geeignet sind und durch Einwirkung energiereicher Strahlung unter Isomerisierung ihre molekulare Struktur und ihre chemische Reaktivität ändern. Im besonderen werden Verbindungen mit der Grundstruktur A - B - C oder A- C beschrieben, wobei die funktionelle Gruppe (A) beispielsweise Trichlorosilyl, Trialkoxysilyl, Thiol oder Phosphonsäure ist und zur Anbindung an eine Oberfläche dient, (B) eine Spacergruppe ist, beispielsweise ein C₁-C₂₀ Alkylen, und (C) eine photoreaktive Einheit ist, beispielsweise Thiocyanat, Selenocyanat, oder ein Phenylester. Als Ergebnis einer Bestrahlung wird eine veränderte Oberflächenbeschichtung erhalten. Mit dem genannten Beschichtungsmaterial ist es möglich, an den der Strahlung ausgesetzten Bereichen selektiv weitere Moleküle (z.B. Biomoleküle, Farbstoffe oder Metalle) anzukoppeln. Eine Anwendung der beschriebenen Verbindungen und der daraus hergestellten Oberflächenbeschichtungen ist die (funktionelle) Oberflächen-Ausrüstung von Metallen, Metalloxiden, Pigmentpartikeln oder auch Fasern.

AT 503 590 A1 2007-11-15



Patentschrift

„Photoreaktive Oberflächenbeschichtungen“

Erfinder: Gregor Trimmel, Alexandra Lex, Wolfgang Kern, Franz Stelzer

Zusammenfassung

Die Erfindung beschreibt Verbindungen, die zur Beschichtung von Oberflächen geeignet sind und durch Einwirkung energiereicher Strahlung unter Isomerisierung ihre molekulare Struktur und ihre chemische Reaktivität ändern. Im besonderen werden Verbindungen mit der Grundstruktur A – B – C oder A- C beschrieben, wobei die funktionelle Gruppe (A) beispielsweise Trichlorosilyl, Trialkoxysilyl, Thiol oder Phosphonsäure ist und zur Anbindung an eine Oberfläche dient, (B) eine Spacergruppe ist, beispielsweise ein C₁-C₂₀ Alkylen, und (C) eine photoreaktive Einheit ist, beispielsweise Thiocyanat, Selenocyanat, oder ein Phenylester. Als Ergebnis einer Bestrahlung wird eine veränderte Oberflächenbeschichtung erhalten. Mit dem genannten Beschichtungsmaterial ist es möglich, an den der Strahlung ausgesetzten Bereichen selektiv weitere Moleküle (z.B. Biomoleküle, Farbstoffe oder Metalle) anzukoppeln. Eine Anwendung der beschriebenen Verbindungen und der daraus hergestellten Oberflächenbeschichtungen ist die (funktionelle) Oberflächen-Ausrüstung von Metallen, Metalloxiden, Pigmentpartikeln oder auch Fasern.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, funktionelle Oberflächenschichten und Oberflächenbeschichtungen zu schaffen, deren Eigenschaften durch Einwirkung von energiereicher Strahlung verändert werden können. Unter energiereicher Strahlung wird verstanden ultraviolettes (UV) Licht, sichtbares Licht, Röntgenstrahlung, Gammastrahlung oder Betastrahlung. Ein weiteres Ziel ist eine starke Bindung der Oberflächenschicht an die zu beschichtende Oberfläche, sowie die Möglichkeit, an den der Strahlung ausgesetzten Bereichen selektiv weitere Moleküle (z.B. Biomoleküle, Farbstoffe oder Metalle) anzukoppeln.

Aus der wissenschaftlichen und technischen Literatur sind molekulare Oberflächenbeschichtungen auf Basis von Verbindungen (Molekülen) mit der allgemeinen Struktur A-B-C bekannt. Hierbei ist A eine Ankergruppe zur Ankopplung der Verbindung an eine Oberfläche, B eine verbindende Gruppe („spacer“) und C eine weitere Gruppe, wobei C eine reaktive chemische Gruppe, aber auch eine nicht-reaktive chemische Gruppe (z.B. Alkyl) sein kann. Gegebenenfalls kann das Strukturelement B („spacer“) auch entfallen, sodass auch eine allgemeine Struktur A-C vorliegen kann.

Als Ankergruppen wurden beispielsweise die Gruppen Trichlorosilyl, Trialkoxysilyl, Thiol oder Phosphonsäure beschrieben. Diese Ankergruppen eignen sich zur Immobilisierung von Molekülen an anorganischen Oberflächen. Der Trichlorosilyl und der Trialkoxysilyl Substituent ermöglicht eine kovalente Anbindung an oxidische Oberflächen, beispielsweise Glas, Quarz, Titanoxid. Mit Thiol-Gruppen als Ankergruppe ist bekanntermassen eine Anbindung an Goldoberflächen möglich, und Moleküle enthaltend Phosponatgruppen können beispielsweise an Indium-Zinnoxid-Oberflächen gebunden werden.

Beispielsweise werden Verbindungen mit Trialkoxysilyl-Ankergruppen in der Technik als Haftvermittler, zur Modifizierung von Partikeln und Pigmenten und zur Hydrophobisierung von Oberflächen eingesetzt. In anderen Anwendungsgebieten werden beispielsweise langkettige Alkanthiole zur Modifizierung von Goldoberflächen



eingesetzt. Hierbei bilden sich unter geeigneten Bedingungen Monolagen auf der Metalloberfläche, die in der Literatur als „self assembled monolayers“ (Abkürzung SAM) beschrieben werden.

Durch derartige molekulare Oberflächenbeschichtungen können die Eigenschaften von Oberflächen in einem weiten Bereich modifiziert und für technische Anwendungen angepasst werden. Die meisten dieser Oberflächenschichten besitzen die Eigenschaft, dass sie unter Licht unreaktiv sind, sodass die einmal erzeugten Oberflächeneigenschaften auch unter Lichteinfluss über einen längeren Zeitraum erhalten bleiben.

In der wissenschaftlichen Literatur liegen nur wenige Beispiele für photoreaktive Verbindungen mit einer allgemeinen Struktur A-B-C bzw. A-C vor, wobei die Gruppe C so beschaffen ist, dass sie unter UV-Bestrahlung eine photochemische Reaktion eingeht.

Beispielsweise wurden Oberflächenschichten enthaltend UV-reaktive Zimsäureeinheiten, welche dimerisieren können, in den Artikeln von Q. Xia, W.-S. Feng, J. Mu, K.-Z. Yang, Langmuir 14 (1998) 3333-3338; und von J. Zhao, H. Akiyama, K. Abe, Z. Liu, F. Nakanishi Langmuir 16 (2000), 2275, beschrieben. In ähnlicher Weise sind Moleküle mit Cinnamyliden-Einheiten bekannt (A. Yabe, Y. Kawabata, A. Ouchi, M. Tanaka Langmuir 3 (1987), 405-409. Durch die Dimerisierung werden Cyclobutanderivate geschaffen, die jedoch keine chemisch reaktiven Gruppen darstellen.

Photoinduzierte Spaltungsreaktionen, die zur Abspaltung von Molekülteilen führen, wurden zum Beispiel für Oberflächenbeschichtungen enthaltend ortho-Nitrobenzylester beschrieben, siehe K. Critchley, J. P. Jeyadevan, H. Fukushima, M. Ishida, T. Shimoda, R. J. Bushby, S.D. Evans, Langmuir 21 (2005), 4554-4561; und D. Ryan, B. A. Parviz, V. Linder, V. Semetey, S.K. Sia, J. Su, M. Mrksich, G.M. Whitesides, Langmuir 20 (2004), 9080-9088.

Auch die UV-induzierte Abspaltung von Stickstoff (N_2) aus immobilisierten (SAM) Molekülen ist bekannt. Dies betrifft z.B. die Spaltungsreaktion von photolabilen



organische Aziden ($R-N_3$), siehe die Artikel von E. W. Wollman, D. Kang, D. Frisbie, I. M. Lorkovic, M. S. Wrighton J. Am. Chem. Soc. 116 (1994), 4395-4404; C. D. Frisbie, E. W. Wollman, M. S. Wrighton Langmuir 11 (2005), 2563-2571 und S. Monsathporn, F. Effenberger, Langmuir 20 (2004), 10375-10378, über organische Azide. Auch aus immobilisierten Diazoketonen ($R=N_2$) kann unter Strahlung Stickstoff (N_2) entwickelt werden, siehe den Artikel von J. Hu, Y. Liu, C. Khemtong, J. M. El Khoury, T. J. McAfoos, I. S. Taschner, Langmuir 20 (2004), 4933-4938. Sowohl für Azide und für Diazoketone werden als Folge der UV-Bestrahlung äusserst instabile Reaktionsprodukte (Nitrene bzw. Carbene) gebildet.

Das reversible photochemische cis-trans-Gleichgewicht von Azobenzoleinheiten wurde ebenfalls an Oberflächen untersucht (A. Manna, P.-L. Chen, H. Akiyama, T.-X. Wie, K. Tamada, W. Knoll Chem. Mater. 15 (2003), 20-28; und H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamaki, J. Phys. Chem B 107 (2003), 130-135), ebenso die photoinduzierten Umwandlungen in Farbstoffen mit Spiro-Struktur (S. Kado, K. Yamada, T. Murakami, K. Kimura, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 3026-3030). Bei diesen Reaktionen werden durch die UV-Bestrahlung jedoch keine chemisch reaktiven Gruppen gebildet.

Weiters werden in der Patentschrift US 2004/0146715 A1 oberflächenaktive Monoschichten beschrieben. Diese bestehen aus Filmen, die hydrophile und hydrophobe Blöcke sowie kovalent gebundene Photoinitiatoren in Form von Arylketonen enthalten. Photoreaktive, polymerisationsfähige Diacetylenstrukturen mit endständiger Thiol-Gruppe werden in JP 2001247540 beschrieben. Bei diesen Reaktionen werden jedoch als Folge einer Bestrahlung keine stabilen und gleichzeitig reaktiven Gruppen gebildet.

Oberflächenbeschichtungen können auch aus photoreaktiven Verbindungen hergestellt werden, deren Photolyse erst die Ankergruppe zur Oberfläche ergibt. Durch Photolyse werden sehr instabile und in-situ umsetzbare reaktive Gruppen gebildet, mit denen diese Verbindungen an Oberflächen immobilisiert werden. Biokompatible Beschichtungen basierend auf Molekülen, die endständig mit Azidogruppen oder Arylketonen als Photoinitiatoren ausgerüstet sind, werden in EP 407390 B1 beschrieben. In ähnlicher Weise beschreibt US 5 217 492 A das

004885

Immobilisieren von Biomolekülen an Oberflächen, wobei die Biomoleküle mit latent photoreaktiven Gruppen ausgerüstet sind, z.B. Azide, Oxazidine, Diazoketon, aromatisches Keton, Diazonium-Gruppe und Benzoylbenzoesäure. Das Ziel dieser Verbindungen ist jedoch die Ankopplung durch photochemische Reaktion, jedoch nicht die Erzielung einer photochemisch reaktiven Oberflächenbeschichtung.

Ein grosser Nachteil derartiger in der Literatur beschriebenen Verbindungen (und daraus hergestellter Oberflächenbeschichtungen) ist, dass durch die Bestrahlung („Aktivierung“) keine funktionellen Gruppen geschaffen werden, die über längere Zeit stabil sind und zusätzlich eine nachträgliche Umsetzung mit weiteren Molekülen, Ionen oder Metallen ermöglichen. Besonders nachteilig erweist sich in vielen Fällen, dass eine bestrahlte und hierdurch aktivierte Oberfläche nicht lagerungsfähig ist, sodass eine Ankopplung von weiteren Molekülen an diese Oberflächen in-situ erfolgen muss. Daher können bei diesen Methoden Moleküle, die selbst strahlungsempfindlich sind, nur unter erschwerten Bedingungen an die aktivierte Oberfläche angekoppelt werden.

Diejenigen der zuvor beschriebenen photochemischen Reaktionen, die zur Abspaltung von Molekülfragmenten bzw. gasförmigen Molekülen führen, besitzen zusätzlich den Nachteil, dass die Spaltprodukte bei den nachfolgenden Umsetzungen stören können und dass es zu einer Abnahme der Schichtdicke der Oberflächenbeschichtung kommen kann.

Die vorliegende Erfindung setzt es sich zum Ziel, die genannten Nachteile zu beseitigen.

Dies wird erfindungsgemäss durch die Verwendung von Verbindungen A-B-C und A-C gelöst, wo unter energiereicher Bestrahlung in der Teilstruktur C Isomerisierungsreaktionen so ablaufen, dass die Gruppe C in eine reaktive Gruppe D umgewandelt wird. Die strahlungsreaktive Gruppe C ist so beschaffen, dass unter Bestrahlung eine praktisch irreversible Isomerisierung (d.h. Umlagerung) zu einer stabilen Gruppe D erfolgt, welche eine andere chemische Reaktivität als die Gruppe C aufweist. Ein weiteres Merkmal der Erfindung ist, dass unter Bestrahlung keine Molekülfragmente aus der Gruppe C abgespalten werden, sodass es zu keiner

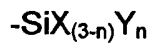


Entwicklung von gasförmigen oder flüssigen Spaltprodukten kommt bzw. dass derartige Spaltprodukte nur als geringfügige Nebenprodukte entstehen. Gleichzeitig garantiert die Ankergruppe A eine hervorragende Haftung der Verbindungen an der zu beschichtenden Oberfläche.

Durch diese besondere chemische Zusammensetzung der Verbindungen A-B-C oder A-C ist die Möglichkeit gegeben, die Eigenschaften der Oberflächenbeschichtung unter energiereicher Strahlung in genau definierter Weise zu verändern und den Erfordernissen anzupassen. Nachdem mittels lithographischer Techniken auch eine strukturierte (also gemusterte) UV-Belichtung ausgeführt werden kann, kann somit auch die Abänderung der Oberflächeneigenschaften orts aufgelöst und strukturiert ausgeführt werden („patterning“).

Ein weiteres Merkmal der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass durch die Einwirkung von energiereicher Strahlung, wie zum Beispiel UV-Strahlung, sichtbares Licht, Betastrahlung, Röntgen- oder Gammastrahlung, als Ergebnis der Isomerisierungsreaktion stabile funktionelle Gruppen geschaffen werden, die ihrerseits ein Bindungsvermögen für weitere Moleküle, Ionen oder Metalle aufweisen. So kann eine z.B. durch UV-Licht strukturierte Oberflächenbeschichtung in den belichteten Bereichen selektiv mit einer nachfolgenden chemischen Reaktion modifiziert werden. Eine Oberflächenbeschichtung mit Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C wird also unter energiereicher Strahlung durch Isomerisierung in eine Beschichtung mit stabilen Verbindungen A-B-D umgewandelt, wobei D die durch Bestrahlung generierte Gruppe ist. Durch eine nachfolgende Reaktion wird diese Oberflächenschicht A-B-D in eine Beschichtung von Typ A-B-D-E umgewandelt, wobei E für ein angekoppeltes weiteres Molekül, ein Ion oder ein Metall steht. Dies gilt sinngemäss auch für Verbindungen mit der allgemeinen Struktur A-C.

Erfindungsgemäss werden Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C bzw. A-C beansprucht, wobei die Teilstruktur A eine Ankergruppe ist und beispielsweise sein kann:



mit $n = 0, 1$ oder 2

wobei der Substituent X ein Halogen (Chlor, Brom, Jod) oder eine Hydroxy- oder eine Alkoxygruppe (-OR) sein kann, und wobei R ein geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{15} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_5 -Alkyl, oder auch Phenyl sein kann. Unter den geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_{15} -Alkylen der Gruppe R ist zu verstehen, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und Pentyl. Hierbei können gleichartige Alkoxygruppen (-OR), aber auch unterschiedliche Alkoxygruppen in der Teilstruktur - $\text{SiX}_{(3-n)}\text{Y}_n$ vorliegen.

Der Substituent Y kann ein geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{15} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_5 -Alkyl, oder eine Arylgruppe, beispielsweise Phenyl, oder eine Alkylgruppe, beispielsweise Benzyl, sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen für die Teilstruktur A die Gruppen

Trichlorsilyl - SiCl_3 ,

Tribromsilyl - SiBr_3 ,

Trialkoxysilyl - $\text{Si}(\text{OR})_3$ mit $\text{R} = \text{Methyl, Ethyl oder Propyl}$

Dimethylchlorsilyl - $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$

Methyldichlorsilyl - SiCl_2CH_3

vor. Die Siliziumorganische Ankergruppen finden bevorzugt für Immobilisierungen auf oxidischen Oberflächen Anwendung.

Weiters kann die Teilstruktur A sein

Mercapto -SH

Selenol -SeH

Silan -SiH

oder auch ein

Disulfid –S-S-Y

Diselenid –Se-Se-Y

wobei Y eine beliebige Gruppe sein kann oder Y selbst eine Teilstruktur B-C darstellt.

Thiol, Selenol, Disulfid und Diselenidgruppen finden bevorzugt Anwendung für Immobilisierungen auf Gold- und Silberoberflächen.

Weiters kann die Teilstruktur A sein

ein phosphororganischer Rest, wie z.B.

Phosphonsäure –(P=O) (OH)₂ und ihre Ester

Phosphinsäure – (P=O) R (OH) und ihre Ester

Ankergruppen auf der Basis von phosphororganischen Gruppen finden bevorzugt Anwendung für Immobilisierungen auf Indium- und Zinnoxid-Oberflächen.

In den erfindungsgemässen Verbindungen besitzt die Teilstruktur B die Funktion eines spacers, der die Teilstrukturen A und C miteinander verbindet. Die Teilstruktur B kann sein :

ein geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkylen, bevorzugt C₂-C₁₀-Alkylen das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Cycloalkyl-, Aryl-, Alkyl-, Heteroaryl- oder Halogengruppe, wobei als Halogengruppe die Fluor, Chlor, Brom und Jod zu verstehen sind.

Unter den geradkettigen oder verzweigten C₁-C₂₀-Alkylenen der Teilstruktur B ist zu verstehen beispielsweise Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Isopropylen, Isobutylen, Neopentylen, oder Neohexylen.

Bei den Substituenten der Alkylengruppen ist unter Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl,

unter Aryl beispielsweise Phenyl,
 unter Aralkyl beispielsweise Benzyl oder Toluyl,
 unter Heteroaryl beispielsweise Furyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, oder Pyridinyl,
 zu verstehen

Weiters kann die Teilstruktur B sein

Cycloalkylen-, Arylen-, Heteroarylen, Arylenalkylen-, wobei unter

Cycloalkylen beispielsweise Cyclohexylen und Cyclopentylen,
 unter Arylen beispielsweise Phenylen oder Biphenylen oder Naphthylen,
 unter Arylenalkylen beispielsweise Phenylen-methylen, Methylen-phenylen,
 Phenylen-ethylen, Ethylen-phenylen oder auch Ethylen-phenylen-methylen
 und unter Heteroarylen beispielsweise Furylen, Pyrrolylen, Thiophenylen zu
 verstehen ist und die

Cycloalkylen-, Arylen-, Arylenalkylen und Heteroarylengruppe auch substituiert sein
 kann, beispielsweise mit Fluor oder Chlor.

Weiters kann die Teilstruktur B sein :

Oligo und Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_n-$ mit n zwischen 1 und 30

Oligo- und Polyethylenglykol $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ mit n zwischen 1 und 30,

Oligo- und Polypropylenglykol $-(O-CH_2-CH_2-CH_2)_n-$ mit n zwischen 1 und 30,

Oligo- und Polybutylenglykol $-(O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)_n-$ mit n zwischen 1 und 30,

Oligo- und Polysiloxan $-(SiR_1R_2-O)_n-$

wobei in der Siloxaneinheit die Substituenten R_1 und R_2 geradkettige oder verzweigte
 C_1 - C_5 -Alkyle, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, oder auch
 Cyclohexyl oder Phenyl sein können.

Die Teilstruktur C ist eine strahlungsempfindliche Gruppe, welche unter
 energiereicher Strahlung eine Isomerisierungsreaktion unter Ausbildung einer
 stabilen und gleichzeitig reaktiven Gruppe D eingeht.



Erfindungsgemäss können als Teilstruktur C vorliegen:

Ester der Thiocyansäure R_3 -SCN

Ester der Selenocyansäure R_3 -SeCN

Ester der Cyansäure R_3 -OCN

wobei der Substituent R_3 sein kann :

eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe,

eine substituierte Alkylgruppe, beispielsweise Perfluoralkyl,

eine Arylgruppe wie Phenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl,

eine Aralkylgruppe wie z.B. Phenylmethyl (Benzyl), Naphthylmethyl,

Phenanthrenylmethyl, Anthracenylmethyl

und wobei im Substituenten R_3 zur Erhöhung der Lichtabsorption auch

Carbonylgruppen enthalten sein können, wie z.B. Phenacyl (Phenylcarbonylmethyl),

Naphthacyl (Naphthylcarbonylmethyl).

In Abhängigkeit von der Art des Substituenten R_3 tritt in den Teilstrukturen C unter Bestrahlung eine radikalische Umlagerung der Substituenten SCN, SeCN und OCN

ein, was zu den isomeren Isothiocyanaten (R_3 -NCS), Isoselenocyanat (R_3 -NCSe) und Isocyanaten (R_3 -NCO) führt. Diese Gruppen, die durch Photo- bzw.

Strahlungsisomerisierung erhalten werden, sind lagerungsstabil und besitzen eine hohe Reaktivität gegenüber aliphatischen und aromatischen Aminen (z.B. mit der Struktur R_4 -NH₂). Unter Additionsreaktion werden die entsprechenden Thioharnstoff-, Selenoharnstoff- bzw. Harnstoffderivate mit den allgemeinen Strukturen R_3 -NH(C=S)NH- R_4 , R_3 -NH(C=Se)NH- R_4 , R_3 -NH(C=O)NH- R_4 gebildet.

In ähnlicher Weise können Thiole (allgemeine Struktur R_4 -SH) und Alkohole (allgemeine Struktur R_4 -OH) an die photochemisch gebildeten Gruppen R_3 -NCS, R_3 -NCSe und Isothiocyanat R_3 -NCO addieren, wodurch die entsprechenden Thiocarbamat- und Carbamat-Strukturen entstehen, wie z.B. das Dithiocarbamat R_3 -NH(C=S)S- R_4 aus der Reaktion von R_3 -NCS mit dem Thiol R_4 -SH.



Die Photoisomerisierung von organischen Thiocyanaten, Selenocyanaten und Cyanaten wurde in der Literatur beschrieben, ebenso die Ankopplung von Aminen und Thiolen an die Photoreaktionsprodukte (W. Kern, AT 400842 (1996); W. Kern, C. Preininger, Austrian patent application A 498/2002; G. Langer, T. Kavc, W. Kern, G. Kranzelbinder, E. Toussaere, Macromol. Chem. Phys. 202, 2001, 3459-3467). Diese Kopplungsreaktion kann für die Immobilisierung von kleinen Molekülen, Farbstoffen und auch Biomolekülen genützt werden.

Erfindungsgemäss können als photoreaktive Teilstruktur C auch vorliegen :

Aromatische Ester, Thioester und Amide von Carbonsäuren mit der allgemeinen Struktur $R_5-(C=O)-X-R_6$,

wobei X sein kann :

Sauerstoff –O–

Schwefel –S– oder

Stickstoff –NH–

und wobei R_5 sein kann :

ein geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl- oder Halogengruppen, wobei als Halogengruppe Fluor, Chlor, Brom und Jod zu verstehen sind.

Unter dem geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_{20} -Alkyl im Substituenten R_5 ist zu verstehen beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Isopropyl, Isobutyl, Neopentyl oder Neohexyl.

Bei den Substituenten der Alkylengruppen ist unter Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, unter Aryl beispielsweise Phenyl, unter Aralkyl beispielsweise Benzyl oder Toluyll,



unter Heteroaryl beispielsweise Furyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, oder Pyridinyl, zu verstehen

und wobei der Substituent R_6 ein aromatischer Rest ist, wie z.B. :

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Cycloalkyl-, Aryl-, Alkyl-, Heteroaryl- oder Halogengruppen, wobei als Halogengruppe die Fluor, Chlor Brom und Jod zu verstehen sind. Weiters kann der aromatische Rest ein- oder mehrfach substituiert sein, zum Beispiel mit Alkoxy-, Alkylthio, Amino-, Alkylamino-, Arylamino-, Dialkylamino- oder Diarylaminogruppen.

Die photoreaktive Teilstruktur C mit der allgemeinen Struktur $R_5-(C=O)-X-R_6$ kann nun sowohl über den Substituenten R_5 als auch über den Substituenten R_6 mit der Teilstruktur B (spacer) verknüpft sein.

Als Ergebnis einer Bestrahlung mit energiereicher Strahlung, bevorzugt mit ultraviolettem Licht, tritt in der reaktiven Struktur $R_5-(C=O)-X-R_6$ eine Isomerisierungsreaktion ein, die in der Literatur unter dem Begriff „Photo-Friess-Reaktion“ bekannt ist (siehe z.B. D.J. Crouse, S.L. Hurlbut, D.M.S. Wheeler, J.Org.Chem. 46, 1981, 374-378, und Patentschrift US 5.128.223 (1992)). Hierdurch entsteht beispielsweise aus einem Phenylester $R_5-(C=O)-O-C_6H_5$ durch Umlagerung ein stabiles aromatisch-aliphatisches Hydroxyketon mit der Struktur $R_5-(C=O)-C_6H_4-OH$. Analoge Reaktionen werden mit Thioestern und Aniliden beobachtet, wobei mercapto- bzw. aminosubstituierte Ketone erhalten werden. Photochemisch gebildete Hydroxyketon-Gruppen und deren schwefel- bzw. stickstoffanaloge Verbindungen sind hervorragend zur Ankopplung von weiteren Molekülen (z.B. Säurechloriden), zur Bindung von Ionen über Salzbildung (z.B. Natrium-Phenolate) und zur Immobilisierung von Farbstoffen, z.B. Reaktivfarbstoffe und ionische Farbstoffe, geeignet.

Erfindungsgemäss werden weiters beansprucht Oberflächenbeschichtungen von Metallen, Metalloxiden, oxidischen Oberflächen, anorganischen Oberflächen und Kunststoff-Oberflächen unter Verwendung der strahlungsreaktiven Verbindungen mit



der allgemeinen Struktur A-B-C oder A-C, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Oberflächen durch ein- oder mehrmaliges Eintauchen in Lösungen der Verbindung A-B-C in einem geeigneten Lösungsmittel beschichtet. In einer weiteren Ausführungsform werden die Oberflächen durch Auftropfen von Lösungen der Verbindung A-B-C oder durch Rotationsbeschichtung oder Besprühen mit Lösungen der Verbindung A-B-C beschichtet. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Oberfläche durch Bedampfen mit einer Verbindung A-B-C beschichtet, wobei diese Art der Beschichtung auch unter vermindertem Druck durchgeführt werden kann. Sinngemäss gelten diese Verfahren auch für die Beschichtung von Oberflächen mit Verbindungen der allgemeinen Struktur A-C.

Zur Erzielung der Isomerisierungsreaktion in den Oberflächenbeschichtungen enthaltend Verbindungen A-B-C oder A-C, welche zu den Strukturen A-B-D oder A-D führt, wird energiereiche Strahlung eingesetzt. Der Vorgang der Bestrahlung wird im folgenden auch mit dem Begriff „Aktivierung“ bezeichnet. Bevorzugt, jedoch nicht ausschliesslich, wird Licht im Wellenlängenbereich 150 nm bis 800 nm eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird ultraviolettes Licht im Wellenlängenbereich 200 – 400 nm verwendet.

Eine strukturierte, das heisst orts aufgelöste Bestrahlung, wird bevorzugt mit ultraviolettem Licht unter Verwendung von lithographischen Masken (Kontakt- oder Projektionslithographie) ausgeführt.

In ähnlicher Weise kann als energiereiche Strahlung auch Röntgenstrahlung oder Elektronenstrahlung eingesetzt werden, wobei auch mit diesen Strahlungsarten eine orts aufgelöste Bestrahlung möglich ist.

Eine Ankopplung von weiteren Molekülen, Biomolekülen, ionischen Verbindungen, Farbstoffen oder Metallen an die beschriebenen Oberflächenbeschichtungen wird bevorzugt durch Eintauchen der aktivierten Oberflächenbeschichtung in Lösungen oder Dispersionen von weiteren Molekülen, Biomolekülen, ionischen Verbindungen,



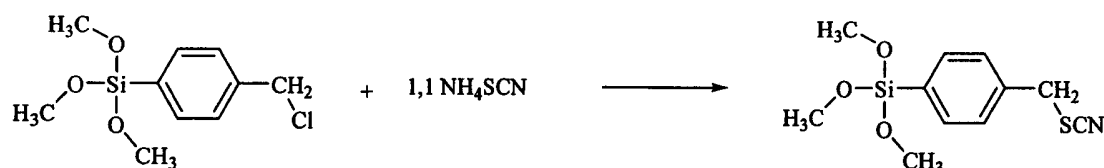
Farbstoffen oder Metallen ausgeführt. In einer weiteren Ausführungsform kann die nachfolgende Ankopplung von Molekülen, Biomolekülen, ionischen Verbindungen, Farbstoffen und Metallen durch Aufdampfung erfolgen, gegebenenfalls unter vermindertem Druck. In einer weiteren Ausführungsform wird die Bestrahlung der Oberflächenbeschichtung in Gegenwart der anzukoppelnden Substanz oder in Gegenwart von Lösungen der anzukoppelnden Substanz ausgeführt.

Die durch eine strahlungschemische Reaktion erzielten Reaktivitätsunterschiede in der Oberflächenbeschichtung können in bestimmten Fällen auch so genützt werden, dass eine Ankopplungsreaktion bevorzugt auf den nicht-bestrahlten Bereichen der Oberflächenbeschichtung erfolgt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung von [4-(Thiocyanatomethyl)phenyl] trimethoxysilan



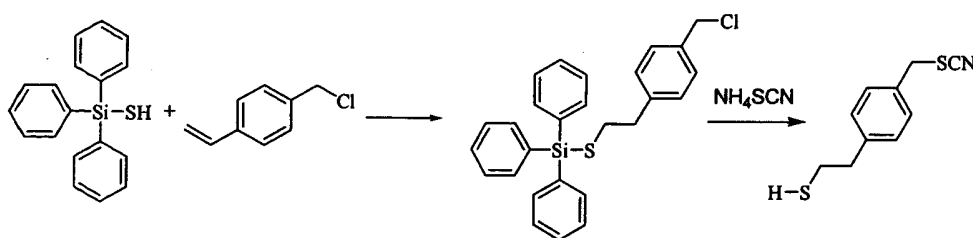
7,62 g (100 mmol) Ammoniumthiocyanat werden in 50 mL Methanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 20 mL (91 mmol) [4-(Chlormethyl) phenyl] trimethoxysilan zugegeben. Der klare, farblose Ansatz wird unter Lichtausschluss für 2 Tage auf Rückfluss erhitzt. Danach wird der dabei entstandene weiße Niederschlag von Natriumchlorid unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mittels einer Umkehrfritte abgetrennt, die verbleibende Lösung im Vakuum (1 mbar) abgedampft. Das verbleibende gelbe Öl wird mit 30 mL Heptan aufgenommen und die Lösung wird filtriert. Das n-Heptan wird im Ölpumpenvakuum abgedampft. Das Produkt wird als gelbe Flüssigkeit erhalten. NMR-Spektrum (δ , 500 MHz, 20 °C, CDCl_3): 7,68 (Dublett, 2H, aromatische Protonen), 7,39 (Dublett, 2H, aromatische Protonen), 4,16 (Singulett, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3,63 (Singulett, 9H, $-\text{OCH}_3$) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , 125MHz, 20 °C, CDCl_3): 136,8 (1C, Phenyl- C^1), 135,7 (2C, Phenyl- C^3 , ^{5}), 130,7 (1C, Phenyl- C^4), 128,6 (2C, Phenyl- C^2 , ^{6}), 111,9 (1C, $-\text{SCN}$), 51,0 (3C, $-\text{OCH}_3$), 38,3 (1C, $-\text{CH}_2-$). IR-



Daten: (Film auf Siliziumscheibe in Transmission, cm^{-1}) 3074-3021, 2976-2892, 2155 (m, SCN), 1603, 1476, 1443, 1392, 1294, 1246, 1166, 1124-1079 (Si-O-), 1022, 962, 785, 715.

Beispiel 2:

Herstellung von 2-(4-Thiocyanatomethyl)phenyl-ethan-1-thiol



Die Addition von Triphenylsilanthiol an die Doppelbindung erfolgt nach einer Vorschrift von B. Hache, Y. Gareau, *Tetrahedron Lett.* 35, (1994) 1837 bzw. W.C. Black, B. Guay *Synthesis* 1998, 1101 mit Triphenylsilathian und Azaisobutyronitril als Radikalstarter.

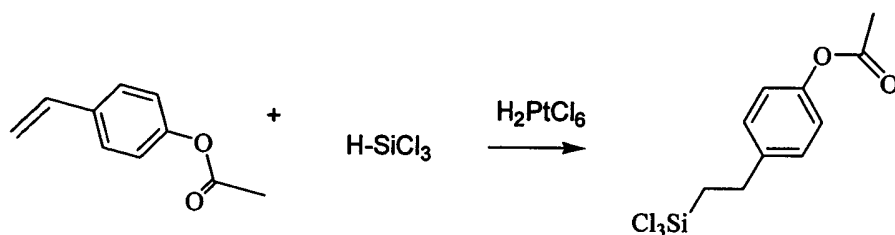
4,118 g (14,08 mmol) Triphenylsilanthiol, 1,33 mL (9,39 mmol) 4-Vinylbenzylchlorid und 0,462 g (2,82 mmol) Azoisobutyronitril werden in 20 mL Benzol gelöst. Der gelbe klare Ansatz wird für eine Stunde auf Rückfluss erhitzt. Das Benzol wird im Vakuum (1 mbar) abgedampft. Der Rückstand wird mit einem Gemisch von Aceton/n-Hexan (1:20) versetzt, man zentrifugiert den weißen Niederschlag ab, und verdampft das Lösungsmittel. Das resultierende Öl wird über eine Kieselgel-Säule chromatographisch gereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch von Aceton und Hexan (Gewichtsanteile: 1 Teil Aceton:20 Teile Hexan) verwendet. Ausbeute: 3,018 g weißes Pulver [2-(4-Chlormethylphenyl)ethylsulfanyl] triphenylsilan. $^1\text{H-NMR}$ (δ , 500 MHz, 20 °C, CDCl_3): 7,68 (dd, 6H, $\text{Ph}^{2',2'',2''',6',6'',6'''}$), 7,46-7,44 (m, 3H, $\text{Ph}^{4',4'',4'''}$), 7,42-7,39 (m, 6H, $\text{Ph}^{3',3'',3''',5',5'',5'''}$), 7,24 (d, 2H, $\text{Ph}^{3,5}$), 6,96 (d, 2H, $\text{Ph}^{2,6}$), 4,54 (s, 2H, - CH_2Cl), 2,73-2,65 (m, 4H, - CH_2S , CH_2Ph).

107 mg (1,42 mmol) Ammoniumthiocyanat werden in 5 mL Methanol gelöst und 573 mg (1,29 mmol) [2-(4-Chlormethylphenyl)ethylsulfanyl] triphenylsilan, gelöst in 5 mL CH_2Cl_2 , werden zugegeben. Der Ansatz wird unter Lichtausschluss für 16 Stunden auf Rückfluss erhitzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum (1mbar) abgedampft, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und

filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft, und das verbleibende gelbe Öl wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: 10 % Aceton/n-Hexan, Kieselgel). Ausbeute: 154 mg (57 % der Theorie) gelbe Kristalle. Eine Abspaltung durch Trifluoressigsäure ist nicht mehr erforderlich, da die Triphenylsilylgruppe unter den gewählten Bedingungen (NH_4SCN , Hitze) bereits abgespalten wird. Spektroskopische Daten des erhaltenen 2-(4-Thiocyanatomethyl)phenyl-ethan-1-thiol: $^1\text{H-NMR}$ (δ , 500 MHz, 20 °C, CDCl_3): 7,27 (dd, 4H, aromatische Protonen) 4,15 (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{SCN}$), 2,94 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Ph}$), 2,79 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{SH}$), 1,38 (t, $-\text{SH}$) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ; 125MHz, 20 °C, CDCl_3): 140,9, 135,3, 130,3, 128,1, (6C, Ph) 112,2 (1C, $-\text{SCN}$), 40,0 (1C, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2-\text{Ph}$), 38,2 (1C, CH_2-SCN), 25,9 (1C, $-\text{CH}_2-\text{SH}$) IR-Daten: (Film auf Siliziumscheibe in Transmission, cm^{-1}) 3068-3011, 2931 (w, aliph ν_{CH}), 2565 (w, ν_{SH}), 2153 (m, ν_{SCN}), 1589 (w), 1513 (w), 1485 (w), 1428 (s), 1246 (w), 1186 (w), 1120 (s), 1027 (w), 998 (w), 837 (s), 738 (m), 713 (s), 699 (s), 668 (w), 636 (w), 514 (s).

Beispiel 3:

Herstellung von Essigsäure, [4-(2-(trichlorosilyl)ethyl)] phenylester



1,35g (10 mmol) Trichlorsilan werden zu einer Mischung aus 0,81 g (5 mmol) 4-Acetoxystyrol (Essigsäure, 4-vinylphenylester) und 1 mg H_2PtCl_6 in 4 mL Tetrahydrofuran (99,99%) bei 20 °C zugetropft. Nach 12 Stunden wird das überschüssige Trichlorsilan und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird als klare Flüssigkeit erhalten (Ausbeute: 97 % der Theorie)

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 500 MHz, 20 °C, CDCl_3): 7.11 (Duplett, 2H, aromatische H), 7.02 (Dublett, 2H, aromatische H), 2,31 (Singulett, 3 H, Acetyl- CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ ; 125MHz, 20 °C, CDCl_3): 169,3 ($\text{C}=\text{O}$), 149,2, 138,5, 128,8, 121.2 (6C, aromatische Kohlenstoffe), 28,6 ($-\text{CH}_2$), 26,4 (CH_2-Si), 21,0 (CH_3).



IR (dünner Film auf einem Siliziumplättchen, cm^{-1}): 3035, 2939, 2869, 2799, 1763, 1507, 1446, 1371, 1197, 913.

Beispiel 4:

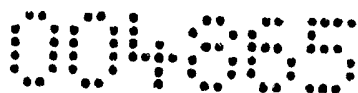
Herstellung von photoreaktiven Monolagen und dünnen Schichten von 2-(4-Thiocyanatomethyl)phenyl-ethan-1-thiol auf Gold und deren Reaktion unter UV-Bestrahlung

Eine frisch gereinigte Goldfolie wird in eine 2mM Lösung von 2-(4-Thiocyanatomethyl)phenyl-ethan-1-thiol (siehe Beispiel 2) in Toluol für 2 Stunden getaucht. Die Goldfolie wird herausgenommen und nicht haftendes 2-(4-Thiocyanatomethyl)phenyl-ethan-1-thiol mit Toluol abgewaschen. Durch Infrarotspektroskopie kann man die Thiocyanatbande bei 2153 cm^{-1} erkennen. Durch Bestrahlen mit UV-Licht von 254 nm kann man die Photoisomerisierung herbeiführen, was durch das Verschwinden der Bande bei 2153 cm^{-1} (SCN) und das Erscheinen der für NCS-Gruppen typischen Banden bei 2180 cm^{-1} und 2105 cm^{-1} erkennbar ist.

Beispiel 5:

Herstellung von photoreaktiven Monolagen und dünnen Schichten aus [4-(Thiocyanatomethyl)phenyl] trimethoxysilan auf Siliziumdioxid-Oberflächen

Ein frisch oxidiertes Siliziumplättchen (Caro'sche Säure, 10 min, 30% H_2O_2 in konz. H_2SO_4 , dann mit bidestillierten Wasser mehrfach gespült und bei 120°C getrocknet), das nach dieser Behandlung eine Siliziumdioxid-Oberfläche aufweist, wird in eine 0,5 % Lösung von [4-(Thiocyanatomethyl)phenyl] trimethoxysilan (siehe Beispiel 1) in Toluol für 24 Stunden gelegt. Nicht reagiertes Edukt wird durch Abspülen mit Toluol abgespült. Im Infrarotspektrum erkennt man wiederum die Bande bei 2153 cm^{-1} . Durch Bestrahlen mit UV-Licht von 254 nm kann man die Photoisomerisierung herbeiführen, das durch das Verschwinden der SCN-Bande bei



2153 cm^{-1} und das Erscheinen der NCS-Banden bei 2180 cm^{-1} und 2105 cm^{-1} erkennbar ist.

Beispiel 6:

Herstellung und UV-Aktivierung von Thiocyanat enthaltenden photoreaktiven Beschichtungen für Glas und oxidische Materialien

Ein Gewichtsteil [4-(Thiocyanatomethyl)phenyl] trimethoxysilan, siehe Beispiel 1, wird mit der vierfachen Menge von Tetraethoxysilan in 10 Teilen Ethanol gemischt. Durch Tauchbeschichtung oder Rotationsbeschichtung (1000 Umdrehungen/min, 60 Sekunden) werden auf Silizium- oder Glasoberflächen transparente Schichten (Schichtdicke ca. 1 μm) aufgebracht und danach bei 80°C – 100°C getrocknet. Die resultierende Schicht wird danach mittels UV-Licht (Hg-Hochdrucklampe) für 10 min bestrahlt. Dadurch wird der Brechungsindex der Beschichtung um den Wert +0.025 (bei der Wellenlänge 500 nm) erhöht. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht nimmt die Bande der SCN-Gruppen bei 2153 cm^{-1} ab, wohingegen die NCS-Banden bei 2104 cm^{-1} und 2179 cm^{-1} entstehen.

Beispiel 7:

Herstellung von photoreaktiven Monolagen und dünnen Schichten aus Essigsäure, [4-(2-(trichlorosilyl)ethyl)] phenylester (siehe Beispiel 3) auf Siliziumdioxid-Oberflächen

Ein frisch oxidiertes Siliziumplättchen (Caro'sche Säure: 30% H_2O_2 in konz. H_2SO_4 , 10 min, dann mit bidestilliertem Wasser mehrfach gespült und bei 120 °C getrocknet), das nach dieser Behandlung eine Siliziumdioxid-Oberfläche aufweist, wird in eine 0,5 %ige Lösung von Essigsäure, [4-(2-(trichlorosilyl)ethyl)] phenylester in Toluol gelegt. Nach 16 Stunden wird es herausgenommen und mit Toluol mehrfach gespült.

Dickere Schichten können z.B. durch Rotationsbeschichtung oder Tauchbeschichtung aus höher konzentrierten Lösungen hergestellt werden.

Durch Bestrahlen mit ultravioletter Strahlung (bevorzugt 254 nm) wird die Photo-Friess-Umlagerung ausgelöst. Dies wird im Infrarotspektrum dieser Schicht durch



das Abnehmen der Esterbande bei 1763 cm^{-1} und das gleichzeitige Auftreten der Ketonbande bei 1642 cm^{-1} und der O-H-Streckschwingungen bei 3400 cm^{-1} (sehr breite Bande) erkennbar.

Beispiel 8

Reaktion einer UV-aktivierten Beschichtung auf Siliziumdioxid-Oberflächen mit Aminen

Siliziumdioxid-Oberflächen werden nach Beispiel 5 mit [4-(Thiocyanatomethyl)phenyl] trimethoxysilan beschichtet und mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Anschliessend wird die aktivierte Beschichtung mit gasförmigem Propylamin bedampft, wodurch die Isothiocyanatgruppe (NCS) mit dem Propylamin unter Ausbildung eines Thioharnstoffderivates reagiert. Im IR-Spektrum der aktivierten Beschichtung verschwinden dadurch die Banden bei 2180 cm^{-1} und 2105 cm^{-1} (NCS), und gleichzeitig werden die für Thioharnstoff-Derivate typischen Banden bei 3363 cm^{-1} und 3260 cm^{-1} (N-H Schwingungen) und bei 1554 cm^{-1} (C=S Schwingung) sichtbar.

Beispiel 9:

Abscheidung von elementarem Silber und Silbersalzen auf aktivierten Oberflächen

Eine nach Beispiel 6 hergestellte Beschichtung auf Siliziumdioxid, welche [4-(Thiocyanatomethyl)phenyl] trimethoxysilan und Tetraethoxysilan enthält, wird durch eine flächige UV-Bestrahlung (Mitteldruck-Quecksilberlampe) aktiviert, und dann für 24 Stunden in eine Silbernitratlösung (1 Gewichtsprozent AgNO_3 in Wasser) eingelegt. Danach wird die Oberfläche gut mit bidestillierten Wasser gespült. Es ist eine Braunfärbung durch Silbersalze und elementares Silber zu erkennen. Gleichzeitig verschwinden im IR-Spektrum der belichteten Seite die für die Isothiocyanatverbindungen charakteristischen Absorptionsbanden bei 2180 cm^{-1} und 2105 cm^{-1} (NCS). Diese Abscheidung von Silber erfolgt nicht, wenn die Beschichtung zuvor nicht mit UV-Licht bestrahlt wurde.

Beispiel 10:

Strukturiertes Abscheiden von Silber und Silbersalzen auf aktivierten Oberflächen

Nach Beispiel 6 wird auf eine Siliziumdioxid-Oberfläche eine UV-reaktive Beschichtung, welche [4-(Thiocyanatomethyl)phenyl] trimethoxysilan und Tetraethoxysilan enthält, aufgebracht. Die UV-Belichtung erfolgt nun mittels einer Mitteldruck-Quecksilberlampe durch eine lithographische Kontaktmaske, welche ein Chrom-Muster auf Quarz enthält. Danach wird die strukturiert belichtete Probe für 24 Stunden in eine Silbernitratlösung (1 Gewichtsprozent AgNO_3 in Wasser) eingelegt. Danach wird die Oberfläche gut mit bidestilliertem Wasser gespült. Es ist in den belichteten Bereichen der Oberfläche eine Braunfärbung durch Silbersalze und elementares Silber zu erkennen. In der Abbildung 1 sind die dunkel gefärbten Stellen, die durch die photochemische Reaktion aktiviert worden sind und danach mit der Silbernitratlösung reagiert haben, deutlich zu erkennen.

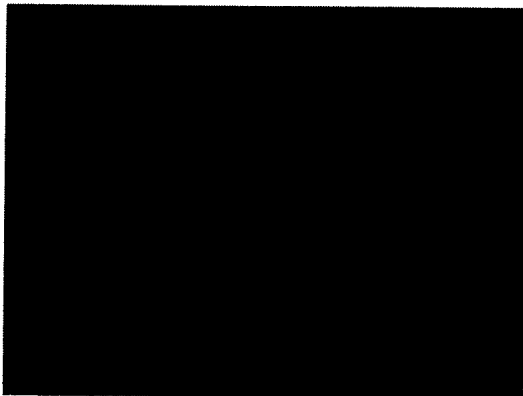


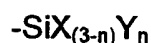
Abbildung 1

Patentansprüche

1) Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C oder A-C, wobei die Teilstruktur A eine Ankergruppe ist, die eine Anbindung der Verbindung an eine Oberfläche ermöglicht, und wobei die Teilstruktur B ein Spacer ist, der die Teilstrukturen A und C miteinander kovalent verbindet, und wobei die Teilstruktur C eine Gruppe ist, die unter energiereicher Strahlung zu einer reaktionsfähigen Teilstruktur D isomerisiert.

2) Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C und A-C nach Anspruch 1, wobei die Teilstruktur A sein kann :

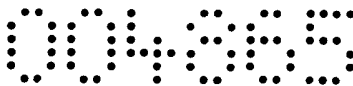
eine siliziumorganische Gruppe



mit $n = 0, 1$ oder 2

wobei der Substituent X ein Halogen (Cl, Br, J) oder eine Hydroxy- oder eine Alkoxygruppe (-OR) sein kann, und wobei R ein geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{15} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_5 -Alkyl, oder auch Phenyl sein kann. Unter den geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_{15} -Alkylen der Gruppe R ist zu verstehen, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und Pentyl. Hierbei können gleichartige Alkoxygruppen (-OR), aber auch unterschiedliche Alkoxygruppen in der Teilstruktur - $\text{SiX}_{(3-n)}\text{Y}_n$ vorliegen.

Der Substituent Y kann ein geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{15} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_5 -Alkyl, oder eine Arylgruppe, beispielsweise Phenyl, oder eine Aralkylgruppe, beispielsweise Benzyl, sein.



3) Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C und A-C nach Anspruch 1, wobei die Teilstruktur A sein kann

Eine siliziumorganische Gruppe ausgewählt aus :

Trichlorsilyl $-\text{SiCl}_3$,

Tribromsilyl $-\text{SiBr}_3$,

Trialkoxysilyl $-\text{Si}(\text{OR})_3$ mit R = Methyl, Ethyl oder Propyl

Dimethylchlorsilyl $-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$

Methyldichlorsilyl $-\text{SiCl}_2\text{CH}_3$

4) Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C und A-C nach Anspruch 1, wobei die Teilstruktur A ausgewählt wird aus den Gruppen :

Thiol $-\text{SH}$

Selenol $-\text{SeH}$

Silan $-\text{SiH}$

Disulfid $-\text{S-S-Y}$

Diselenid $-\text{Se-Se-Y}$

wobei Y eine beliebige Gruppe sein kann oder Y selbst eine Teilstruktur B-C darstellt.

Sulfid $-\text{S-Y}$

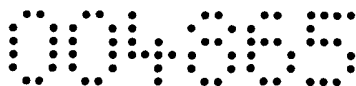
Selenid $-\text{Se-Y}$

wobei Y eine beliebige Gruppe sein kann oder Y selbst eine Teilstruktur B-C darstellt.

5) Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C und A-C nach Anspruch 1, wobei die Teilstruktur A ein phosphororganischer Rest ist, ausgewählt aus den Gruppen :

Phosphonsäure $-(\text{P}=\text{O})(\text{OH})_2$ und ihre Ester

Phosphinsäure $-(\text{P}=\text{O})\text{R}(\text{OH})$ und ihre Ester



6) Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C und A-C nach Anspruch 1, wobei die Teilstruktur B sein kann :

ein geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkylen, bevorzugt C_2 - C_{10} -Alkylen das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl- oder Halogengruppe, wobei als Halogengruppe die Fluor, Chlor Brom und Jod zu verstehen sind

Unter den geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_{20} -Alkylenen der Teilstruktur B ist zu verstehen beispielsweise Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Isopropylen, Isobutylen, Neopentylen, oder Neohexylen.

Bei den Substituenten der Alkylengruppen ist unter Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, unter Aryl beispielsweise Phenyl, unter Aralkyl beispielsweise Benzyl oder Toluyl, unter Heteroaryl beispielsweise Furyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, oder Pyridinyl, zu verstehen

Weiters kann die Teilstruktur B sein :

Cycloalkylen-, Arylen-, Heteroarylen, Arylenalkylen-, wobei unter

Cycloalkylen beispielsweise Cyclohexylen und Cyclopentylen, unter Arylen beispielsweise Phenylen oder Biphenylen oder Naphthylen, unter Arylenalkylen beispielsweise Phenylen-methylen, Methylen-phenylen, Phenylen-ethylen, Ethylen-phenylen oder auch Ethylen-phenylen-methylen und unter Heteroarylen beispielsweise Furylen, Pyrrolylen, Thiophenylen zu verstehen ist und die

Cycloalkylen-, Arylen-, Arylenalkylen und Heteroarylengruppe auch substituiert sein kann, beispielsweise mit Fluor oder Chlor.



Weiters kann die Teilstruktur B sein :

Oligo und Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_n-$ mit n zwischen 1 und 30

Oligo- und Polyethylenglykol $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ mit n zwischen 1 und 30,

Oligo- und Polypropylenglykol $-(O-CH_2-CH_2-CH_2)_n-$ mit n zwischen 1 und 30,

Oligo- und Polybutylenglykol $-(O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)_n-$ mit n zwischen 1 und 30,

Oligo- und Polysiloxan $-(SiR_1R_2-O)_n-$

wobei in der Siloxaneinheit die Substituenten R_1 und R_2 geradkettige oder verzweigte C_1 - C_5 -Alkyle, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, oder auch Cyclohexyl oder Phenyl sein können.

7) Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C und A-C nach Anspruch 1, wobei die Teilstruktur C sein kann :

ein Ester der Thiocyan Säure R_3-SCN oder

ein Ester der Selenocyan Säure R_3-SeCN oder

ein Ester der Cyansäure R_3-OCN

und wobei die Gruppe R_3 sein kann

eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe,

eine substituierte Alkylgruppe, beispielsweise Perfluoralkyl,

eine Arylgruppe wie Phenyl, Naphthyl, Phenanthrenyl, Anthracenyl,

eine Aralkylgruppe wie z.B. Phenylmethyl (Benzyl), Naphthylmethyl,

Phenanthrenylmethyl, Anthracenylmethyl

und wobei im Substituenten R_3 zur Erhöhung der Lichtabsorption auch Carbonylgruppen enthalten sein können.



8) Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C und A-C nach Anspruch 1, wobei die Teilstruktur C ein Derivat einer Carbonsäure mit der allgemeinen Struktur $R_5-(C=O)-X-R_6$ ist,

wobei X sein kann :

Sauerstoff –O–

Schwefel –S– oder

Stickstoff –NH–

und wobei R_5 sein kann :

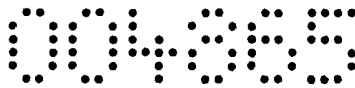
ein geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl- oder Halogengruppen, wobei als Halogengruppe Fluor, Chlor, Brom und Jod zu verstehen sind

Unter dem geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_{20} -Alkyl im Substituenten R_5 ist hier zu verstehen beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Isopropyl, Isobutyl, Neopentyl oder Neohexyl.

Bei den Substituenten der Alkylengruppen ist unter Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, unter Aryl beispielsweise Phenyl, unter Aralkyl beispielsweise Benzyl oder Toluyll, unter Heteroaryl beispielsweise Furyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, oder Pyridinyl, zu verstehen

und wobei der Substituent R_6 ein aromatischer Rest ist, wie z.B. :

Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, der gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl- oder Halogengruppen, wobei als Halogengruppe die Fluor, Chlor Brom und Jod zu verstehen sind. Weiters kann der aromatische Rest ein- oder mehrfach



substituiert sein, zum Beispiel mit Alkoxy-, Alkylthio, Amino-, Alkylamino-, Arylamino-, Dialkylamino- oder Diarylaminogruppen.

Die photoreaktive Teilstruktur C mit der allgemeinen Struktur $R_5-(C=O)-X-R_6$ kann entweder über den Substituenten R_5 oder über den Substituenten R_6 mit der Teilstruktur B oder direkt mit der Teilstruktur A verknüpft sein.

9) Gegenstand mit einer Oberflächenbeschichtung, wobei die Oberflächenbeschichtung aus Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C oder A-C (nach Ansprüchen 1 bis 8) hergestellt wird.

10) Gegenstand mit einer Oberflächenbeschichtung, wobei die Oberflächenbeschichtung aus Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C oder A-C (nach Ansprüchen 1 bis 8) hergestellt wird und der Gegenstand ein Metall darstellt.

11) Gegenstand mit einer Oberflächenbeschichtung, wobei die Oberflächenbeschichtung aus Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C oder A-C (nach Ansprüchen 1 bis 8) hergestellt wird und der Gegenstand ein Oxid eines Metalles oder ein Siliziumoxid oder Germaniumoxid darstellt.

12) Gegenstand mit einer Oberflächenbeschichtung, wobei die Oberflächenbeschichtung aus Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C oder A-C (nach Ansprüchen 1 bis 8) hergestellt wird und der Gegenstand ein Kunststoff, ein Polymer, ein Naturprodukt oder ein abgewandeltes Naturprodukt ist.

13) Anwendung von Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C oder A-C (nach Ansprüchen 1 bis 8) zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen



- 14) Gegenstand mit einer Oberflächenbeschichtung nach Ansprüchen 9-12, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche einer Bestrahlung mit energiereicher Strahlung unterworfen wird.
- 15) Gegenstand mit einer Oberflächenbeschichtung nach Ansprüchen 9-12, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche einer strukturierten orts aufgelösten Bestrahlung mit energiereicher Strahlung unterworfen wird.
- 16) Gegenstand mit einer Oberflächenbeschichtung nach Ansprüchen 9-12, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche einer chemischen Reaktion unterworfen wird.
- 17) Gegenstand mit einer Oberflächenbeschichtung nach Ansprüchen 9-12, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche einer Bestrahlung mit energiereicher Strahlung und gleichzeitig einer chemischen Reaktion unterworfen wird.
- 18) Gegenstand mit einer Oberflächenbeschichtung nach Ansprüchen 9-12, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche zuerst einer Bestrahlung mit energiereicher Strahlung und nachher einer chemischen Reaktion unterworfen wird.
- 19) Verfahren nach Ansprüchen 14-18, dadurch gekennzeichnet, dass als energiereiche Strahlung ultraviolettes Licht verwendet wird.
- 20) Gegenstand mit einer Oberflächenbeschichtung nach Ansprüchen 9-12 und 14-18, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbeschichtung mehrere verschiedene Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C oder A-C enthält.
- 21) Gegenstand mit einer Oberflächenbeschichtung nach Ansprüchen 9-12 und 14-18, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbeschichtung eines oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C und A-C und zusätzlich eine oder mehrere andere Verbindungen enthält.
- 22) Verwendung der Verbindungen nach Ansprüchen 1-8 zur Veränderung von Oberflächeneigenschaften von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, dass durch eine Bestrahlung mit energiereicher Strahlung eine Änderung der



Oberflächenenergie, der Benetzbarkeit, der Verklebbarkeit oder der Beschichtbarkeit erzielt wird.

23) Verwendung der Verbindungen nach Ansprüchen 1-8 zur Veränderung von Oberflächeneigenschaften von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, dass durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung eine Änderung der optischen Eigenschaften, des Brechungsindex, der Farbe, der elektrischen Leitfähigkeit, der Lumineszenz oder der Emissionsfarbe erzielt wird.

24) Verwendung der Verbindungen nach Ansprüchen 1-8 zur Veränderung von Oberflächeneigenschaften von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, dass während oder nach der Bestrahlung mit energiereicher Strahlung eine Immobilisierung von Biomolekülen, Farbstoffen, ionischen Verbindungen, Metallsalzen, Metallen, Metallverbindungen, Nanopartikeln und niedermolekularen organischen und anorganischen Verbindungen ausgeführt wird.

25) Verwendung der Verbindungen nach Ansprüchen 1-8 zur Veränderung von Oberflächeneigenschaften von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften nach Ansprüchen 22 bis 24 orts aufgelöst durchgeführt wird.

26) Verwendung der Verbindungen nach Ansprüchen 1-8 zur Modifizierung von Nanopartikeln und nanostrukturierten Materialien.

27) Verwendung von Gegenständen mit einer Oberflächenbeschichtung nach Ansprüchen 9-12, 14-18 und 20-21 zur Herstellung von optischen, elektronischen, elektrotechnischen, medizinischen und pharmazeutischen Erzeugnissen.

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel A-B-C oder A-C, wobei die Teilstruktur A eine Ankergruppe ist, die eine Anbindung der Verbindung an eine Oberfläche eines Gegenstandes ermöglicht, und die optional vorgesehene Teilstruktur B eine Spacer-Gruppe ist, welche die Teilstrukturen A und C miteinander kovalent verbindet, und wobei die Teilstruktur C

-R₃-SCN, -R₃-SeCN oder -R₃-OCN ist, wobei die Gruppe R₃ eine Arylengruppe oder eine Aalkylengruppe ist,

oder

die Struktur R₅-(C=O)-X-R₆ aufweist, wobei X für O, S oder NH steht und R₆ eine aromatische Gruppe darstellt und die Teilstruktur C mit der Teilstruktur B bzw. A über R₅ oder R₆ verknüpft ist.

2. Verbindung nach Anspruch 1, wobei die Teilstruktur A

eine siliciumorganische Gruppe -SiX_(3-n)Y_n mit n = 0, 1 oder 2 ist, wobei der Substituent X ein Halogen (Cl, Br, J) oder eine Hydroxy- oder eine Alkoxygruppe (-OR) ist, wobei R ein geradkettiger oder verzweigter C₁-C₁₅-Alkylrest, bevorzugt C₁-C₅-Alkylrest, oder ein Phenylrest sein kann und wobei gleichartige oder unterschiedliche Alkoxygruppen (-OR) in der Teilstruktur -SiX_(3-n)Y_n vorliegen.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Teilstruktur A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Trichlorsilyl -SiCl₃, Tribromsilyl -SiBr₃, Trialkoxysilyl -Si(OR)₃ mit R = Methyl, Ethyl oder Propyl, Dimethylchlorsilyl -SiCl(CH₃)₂ und Methylchlorsilyl -SiCl₂CH₃.



4. Verbindung nach Anspruch 1, wobei die Teilstruktur A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Thiol -SH, Selenol -SeH, Silan -SiH, Sulfid -S-Y, Selenid -Se-Y, Disulfid -S-S-Y und Diselenid -Se-Se-Y, wobei Y eine beliebige Gruppe ist.
- 5 5. Verbindung nach Anspruch 1, wobei die Teilstruktur A ein phosphororganischer Rest ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphonsäure $-(P=O)(OH)_2$ und ihre Ester sowie Phosphinsäure $-(P=O)R(OH)$ und ihre Ester.
6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Teilstruktur B ein
10 geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkylen ist, bevorzugt ein C_2 - C_{10} -Alkylen, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit einer oder mehreren Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl- oder Halogengruppen substituiert ist, wobei als Halogengruppe Fluor, Chlor, Brom und Jod zu verstehen sind.
- 15 7. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Teilstruktur B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
Oligo- und Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_n-$ mit n zwischen 1 und 30,
Oligo- und Polyethylenglykol $-(O-CH_2-CH_2)_n-$ mit n zwischen 1 und 30,
Oligo- und Polypropylenglykol $-(O-CH_2-CH_2-CH_2)_n-$ mit n zwischen 1 und 30,
20 Oligo- und Polybutylenglykol $-(O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)_n-$ mit n zwischen 1 und 30,
Oligo- und Polysiloxan $-(SiR_1R_2-O)_n-$, wobei in der Siloxaneinheit die Substituenten R_1 und R_2 geradkettige oder verzweigte C_1 - C_5 -Alkylenreste wie Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen oder Cyclohexylen oder Phenylen sein können.
- 25 8. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Teilstruktur C $-R_3-$ SCN, $-R_3-SeCN$ oder $-R_3OCN$ ist und wobei die Gruppe R_3 eine Arylengruppe oder eine Aralkylengruppe ist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, Naphthylen, Phenanthrenylen, Anthracenylen, Phenylenmethylen, Naphthylenmethylen, Phenanthrenylenmethylen, Anthracenylenmethylen, wobei
30 im Substituenten R_3 zur Erhöhung der Lichtabsorption auch Carbonylgruppen enthalten sein können.

9. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Teilstruktur C ein Derivat einer Carbonsäure mit der allgemeinen Struktur $R_5-(C=O)-X-R_6$ ist, wobei R_5 eine geradkettige oder verzweigte C_1-C_{20} -Alkyl- oder Alkylengruppe darstellt, insbesondere eine C_1-C_6 -Alkyl- bzw. Alkylengruppe ist, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit einer oder mehreren Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl- oder Halogengruppen substituiert ist, wobei als Halogengruppe Fluor, Chlor, Brom und Jod zu verstehen sind, und wobei der Substituent R_6 ein aromatischer Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl ist, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heteroaryl- oder Halogengruppen, wobei als Halogengruppe Fluor, Chlor, Brom und Jod zu verstehen sind, oder mit einer Alkoxy-, Alkylthio-, Amino-, Alkylamino-, Arylamino-, Dialkylamino- oder Diarylaminogruppe ein- oder mehrfach substituiert ist.
10. Gegenstand aufweisend eine Oberflächenbeschichtung aus einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Gegenstand nach Anspruch 10, wobei der Gegenstand aus einem Metall, einem Oxid eines Metalls oder aus Siliciumoxid oder Germaniumoxid besteht.
12. Gegenstand nach Anspruch 10, wobei der Gegenstand ein Kunststoff, ein Polymer, ein Naturprodukt oder ein abgewandeltes Naturprodukt ist.
13. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes mit einer zumindest bereichsweise reaktiven Oberflächenbeschichtung, wobei ein Gegenstand nach einem der Ansprüche 10 bis 12 einer Bestrahlung mit energiereicher Strahlung unterworfen wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Oberflächenbeschichtung einer strukturierten orts aufgelösten Bestrahlung mit energiereicher Strahlung unterworfen wird.



15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei die Oberflächenbeschichtung nach der Bestrahlung einer chemischen Reaktion unterworfen wird.

5 16. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, wobei die Oberflächenbeschichtung einer Bestrahlung mit energiereicher Strahlung und gleichzeitig einer chemischen Reaktion unterworfen wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei als energiereiche Strahlung ultraviolettes Licht eingesetzt wird.

10

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, wobei die Oberflächenbeschichtung mehrere verschiedene Verbindungen der allgemeinen Struktur A-B-C oder A-C enthält.

15 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, wobei während oder nach der Bestrahlung mit energiereicher Strahlung eine Immobilisierung von Biomolekülen, Farbstoffen, ionischen Verbindungen, Metallsalzen, Metallen, Metallverbindungen, Nanopartikeln und niedermolekularen organischen und anorganischen Verbindungen erfolgt.

20

20. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen.

21. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur
25 Modifizierung von Nanopartikeln und nanostrukturierten Materialien.

22. Verwendung von Gegenständen nach einem der Ansprüche 10 bis 12 zur Herstellung von optischen, elektronischen, elektrotechnischen, medizinischen und pharmazeutischen Erzeugnissen.

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : C07C 331/02 (2006.01); C07F 7/08 (2006.01); C23C 22/00 (2006.01); H01L 31/0216 (2006.01)
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: C07C 331/02, C07F 7/08C, C07F 7/08C6D, C23C 22/00, H01L 31/0216
Recherchierte Prüfsubstanz (Klassifikation): C07C, C07F, C23C, H01L
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPI
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 9. Mai 2006 eingereichten Ansprüchen 9-5-2006 erstellt.

Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	US2004163758 A1 (IBM) 26. August 2004 (26.08.2004) <i>Zusammenfassung, Absätze 61-69, 72, 85</i> --	1-15
X	WO8905616 A1 (BIO METRIC SYSTEMS INC) 29. Juni 1989 (29.06.1989) ; in der Anmeldung zitiert <i>Zusammenfassung, Ansprüche 1-4, 14-16, 19</i> --	1,6,9,13,14,24
x	Fryxell, Glen E. et al. "Nucleophilic Displacements in Mixed Self-Assembled Monolayers" Langmuir (1996), 12(21), 5064-5075. CAPLUS [online] Copyright 2007 ACS on STN [ermittelt am 21. März 2007 (21.03.2007)]. Ermittelt in: STN International, Karlsruhe. Accession No. 1996:580296 CAPLUS. <i>Zusammenfassung, Reaktionsgleichung (2)</i> --	1,2,3,6,7,9
X	Balachander, Natarajan et al. "Monolayer transformation by nucleophilic substitution: Applications to the creation of new monolayer assemblies" Langmuir (1990), 6(11), 1621-7 (abstract). CAPLUS [online] Copyright 2007 ACS on STN [ermittelt am 21. März 2007 (21.03.2007)]. Ermittelt in: STN International, Karlsruhe. Accession No. 1991:5555 CAPLUS. <i>Zusammenfassung</i> --	1,2,3,6,7,9,13

Datum der Beendigung der Recherche:
23. März 2007

☒ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Prüfer(in):
Dr. MÜLLER-HIEL

¹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente:

- X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.

- A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.
- P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	EP0511657 A2 (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 4. November 1992 (04.11.1992) <i>Fig. 2b, 3b, Ansprüche 1,2,4,6</i>	1,2,3,6,7,8,9,1 3,27
X	-- JP4297452 A (SANKYO KAGAKU KK) 21. Oktober 1992 (21.10.1992) <i>Zusammenfassung</i> ----	1,4,6,7