

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

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>5</sup> :</b>  <b>C02F 5/08, 1/72</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/02973</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 18. Februar 1993 (18.02.93)
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/AT92/00104</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. August 1992 (03.08.92)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> A 1550/91                      5. August 1991 (05.08.91)                      AT</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> TRAWÖGER, Werner [AT/AT]; Huebe 26, A-6173 Oberperfuß (AT). PREGENZER, Bruno [AT/AT]; Huebe 30, A-6173 Oberperfuß (AT).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FELSCH, Horst [AT/AT]; Schloßberg 25, A-6391 Fieberbrunn (AT).</p>	<p><b>(74) Anwälte:</b> TORGGLER, Paul usw. ; Wilhelm-Greilstraße 16, A-6020 Innsbruck (AT).</p> <p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p><b>(54) Title:</b> ANTI-FOULING AGENT FOR WET SURFACES</p> <p><b>(54) Bezeichnung:</b> MITTEL GEGEN BELÄGE AN BENETZTEN OBERFLÄCHEN</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>An anti-fouling agent, especially against biofilms, for wet surfaces contains a mixture of at least one water-soluble, weakly dissociating, organic acid and at least one water-soluble, weakly dissociating, organic per-acid.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Ein Mittel gegen Beläge, insbesondere Biofilme, an benetzten Oberflächen enthält eine Mischung aus zumindest einer wasserlöslichen, schwach dissoziierenden, organischen Säure und zumindest einer wasserlöslichen, schwach dissoziierenden, organischen Persäure.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei		

### Mittel gegen Beläge an benetzten Oberflächen

Die Erfindung betrifft ein Mittel gegen Beläge, insbesondere gegen Biofilme, an benetzten Oberflächen, das zumindest eine wasserlösliche, schwach dissoziierende, organische Säure enthält.

Unter benetzten Oberflächen werden vor allem Innenflächen von Rohrleitungssystemen oder Behältern verstanden, in denen Wasser oder Wasser enthaltende Medien transportiert und aufbewahrt werden. Werden beispielsweise Schlauchsysteme von Wasser oder Wasser enthaltenden Medien durchflossen, entstehen an den Innenflächen Beläge. Da sich dieser Effekt auch in Reinstwassersystemen zeigt, enthalten die Beläge nicht nur Ablagerungen von Inhaltsstoffen des strömenden Mediums. Chemisch-mikrobiologische Analysen zeigen, daß dieser Belag ein Biofilm ist, der ein Gel, das hauptsächlich aus extrazellulären, polymeren Substanzen, insbesondere Polysacchariden besteht, und Mikroorganismen umfaßt, die darin eingebettet sind. In der Fachsprache wird dieser Biofilm als "Glycocalyx" bezeichnet. Der Anteil dieser extrazellulären Substanzen bewegt sich dabei zwischen 50% und 90% des gesamten Biofilmes. Das Ausbilden der Biofilme heißt im englischen Sprachraum Biofouling.

Die Bildungsmechanismen von Biofilmen sind bereits recht gut untersucht: In Reinstwassersystemen sind es sehr oft Mikroorganismen der Spezies Pseudomonas, die das im Wasser gelöste Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle und den im Wasser gelösten Sauerstoff als Atmungsquelle benützen und daraus zuckerartige Moleküle synthetisieren, die einem Glykosemolekül nahestehen. Durch Verknüpfung solcher Zuckermoleküle entstehen letztlich wasserunlösliche Gele, die an der meist rau-

hen Oberfläche von Schlauchsystemen sehr gut anhaften. Ist das Gel einmal an der Schlauchwandung festgeklebt, schlüpfen die Mikroorganismen in die Schutzschicht hinein und können damit von der Strömung der im Schlauch

5 geführten Flüssigkeit nicht wieder fortgespült werden. Die Bildung der Biofilme dient somit als Schutz und damit einer besseren Vermehrung der Mikroorganismen. Rasterelektronische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Biofilme mikrobiologisch dicht besiedelt sind, und nur

10 ganz wenige Mikroorganismen außerhalb dieses Schutzes im freifließenden System existieren. Das Verhältnis liegt bei etwa 1000 Mikroorganismen im Gel zu einem Mikroorganismus im freiströmenden Medium. Dies hat in der Vergangenheit oftmals zu Irrtümern bei der Beurteilung

15 des Verkeimungsgrades der Oberflächen geführt. Wird nur die austretende Flüssigkeit untersucht, ist der Verkeimungsgrad sehr gering. Wird dagegen der Durchfluß etwa über Nacht unterbrochen, so ist dann im ersten austretenden Wasser eine hohe Verkeimung feststellbar. Der

20 Grund dafür ist darin zu sehen, daß wesentlich mehr Mikroorganismen in vermeinter Sicherheit die schützende Biofilmschicht verlassen und in das nichtströmende Medium übertreten. Daraus ergibt sich, daß das strömende System die Biofilmbildung sogar fördert, da mit steigender

25 Strömungsgeschwindigkeit der Anteil der Mikroorganismen im schützenden Biofilm zunimmt, in dem sie sich ungestört vermehren können. (Ein stehendes System würde die schützende Biofilmschicht physiologisch überhaupt nicht benötigen.) Die Biofilme schützen die

30 Mikroorganismen so gut, daß es kaum möglich ist, mit Desinfektionsmitteln, wie Alkoholen, Aldehyden, Chlor- und Sauerstoffabspaltern usw. in üblichen Konzentrationen zu einer Keimreduktion zu gelangen, da die Eindringungsmöglichkeit des Desinfektionsmittels in den Bio-

35 film aufgrund der Gelbildung äußerst schlecht ist. Die

Entfernung der Mikroorganismen ist jedoch häufig besonders wichtig bzw. notwendig, etwa bei der Reinstwasserherstellung, z. B. für die Befüllung von Ampullen. Die Reinstwasseranlagen liefern an sich steriles Wasser,  
5 das auch in steriler Form in die Ampullen abgefüllt werden muß. Gelingt das nicht, gelangen Mikroorganismen in die Ampullen und diese müssen anschließend auf physikalische Weise sterilisiert werden. Die dabei getöteten Mikroorganismen sind jedoch in der Lage Fibrinogene zu bilden, die bei Menschen fieberartige Erkrankungen hervorrufen können. Ein weiteres Beispiel sind zahnärztliche Einheiten. Der Zahnarzt benötigt für die  
10 hoctourig laufenden Turbinen aber auch zum Ausspülen für den Patienten Wasser, das in der zahnärztlichen Einheit aufgewärmt zur Verfügung gestellt wird. Die Wasserentnahme erfolgt in Abständen je nach Bedarf; während der Nacht gibt es überhaupt keine Entnahme. Dies sind ideale Verhältnisse für die Bildung von Biofilmen und anderen Belägen. Ähnliche Verhältnisse sind  
20 im Krankenhausbereich gegeben, vor allem dort, wo mit vielen Schlauchsystemen gearbeitet wird, etwa in der Dialysestation aber auch bei der künstlichen Beatmung. Auch die im häuslichen Bereich üblichen Luftbefeuchter weisen eine äußerst starke Biofilmbildung auf. Grundsätzlich sind von der Bildung derartiger Beläge auch  
25 alle Wasserleitungssysteme betroffen. Biofilme sind in solchen, die aus feststehenden Vorratstanks gespeist werden, wie es vor allem auf Schiffen, größeren Flugzeugen und Autobussen erfolgt, besonders ungünstig.

30

Die Zudosierung üblicher Desinfektionsmittel zu fließenden Medien hat daher bei der Biofilmbekämpfung bisher wenig Erfolg gezeigt, abgesehen davon sind sie  
35 großteils biologisch nicht rückstandslos abbaubar und toxisch, was ihre Anwendung von vornherein einschränkt.

Ein Verfahren zur Entkalkung, Desinfektion und Reinigung von Mundduschen, Zahnbürsten, Putzbechern, Luftbe-  
feuchtern und Beatmungs- und Inhalationsgeräten be-  
schreibt die AT-PS 382 310. Das der eingangs genannten  
5 Art entsprechende Mittel zur Durchführung des Verfah-  
rens besteht aus einem Gemisch von 15 bis 80 Gew.-%  
Milch-, Glykol-, Wein-, Zitronen-, Ameisen-, Essig-  
und/oder Propionsäure mit einem Zusatz von 10 bis 60  
Gew.-% Äthanol, Isopropanol und/oder n-Propanol, 5  
10 Gew.-% Wasser sowie gegebenenfalls Spuren von ätheri-  
schen Ölen, das etwa 8 bis 12 Stunden auf die Oberflä-  
chen einwirken soll. Voraussetzung für die Wirkung die-  
ses Antibelagsmittels ist ein ausreichender Kalkgehalt  
des benetzenden Wassers, da in den Biofilm Kalk mitein-  
15 gebaut wird, den die im Mittel enthaltenen Säuren auf-  
lösen. Er hinterläßt Lücken im Biofilm, in die das mi-  
krobizide Eigenschaften aufweisende Mittel eindringen  
kann. Da dadurch der Schutz durchbrochen ist, können  
die Säuren gegen die Mikroorganismen wirksam werden.  
20 Die antimikrobielle Wirkung dieser Säuren ist zwar nur  
mittelmäßig, sie haben aber den entscheidenden Vorteil,  
daß sie biologisch vollständig und rückstandslos abbau-  
bar sind, das heißt, sie werden zu Kohlendioxid und  
Wasser zersetzt. Eine regelmäßige Anwendung des Mittels  
25 hält die Bildung der Biofilme hintan. Ein weiterer Vor-  
teil ist, daß diese Säuren auch im Lebensmittelbereich  
einsetzbar sind bzw. bereits vorliegen. So enthalten  
z.B. Limonaden und andere kohlensäurehaltigen Erfri-  
schungsgetränke Milch- bzw. Zitronensäure. Propionsäure  
30 ist in Sauerkraut vorhanden und schützt es auch vor mi-  
krobiellem Verderb. Essigsäure ist zu etwa 5 % bis 7 %  
im Speiseessig enthalten.

Das Optimum der antimikrobiellen Wirksamkeit der er-  
wähnten organischen Säuren liegt im sauren pH-Bereich  
zwischen 3 und 5. Ihre Wirksamkeit gegen Bakterien ist  
dabei meist besser als die gegen Pilze. Die Abtötung  
5 der Mikroorganismen erfolgt vor allem durch Fällung des  
arteigenen Eiweiß, wodurch der Mikroorganismus vor  
allem in seiner äußeren Erscheinungsform geschädigt  
wird. Es werden aber auch Stoffwechselfunktionen und  
Enzymsysteme im Inneren der angegriffenen Mikroorganis-  
10 men gehemmt bzw. zerstört. Dazu ist es aber notwendig,  
daß die Säure durch die semipermeablen Membrane der Mi-  
kroorganismen hindurchdringen kann. Da dies nur für  
sehr kleine Moleküle möglich ist, kann nur das undisso-  
ziierte Säuremolekül eindringen, deren Anteil bei den  
15 angegebenen organischen Säuren sehr hoch ist. Diese  
dissoziieren in Wasser zwar einerseits so weit, daß der  
zumindest optimale pH-Bereich zwischen 3 und 5 erreicht  
wird, andererseits aber so wenig, daß die benötigten  
Säuremoleküle erhalten bleiben. Nur diese sind nämlich,  
20 da keine Hydratation erfolgt, in der Lage, semiper-  
meable Membrane von Mikroorganismen zu durchdringen und  
in das Innere von Mikroorganismen zu gelangen. Stark  
hydratisierte Anionen sind hingegen aufgrund der sie  
umgebenden Wassermoleküle zu groß, um in die Mikroorga-  
25 nismen eindringen zu können. Dies erklärt auch, warum  
z.B. starke anorganische Säuren, wie z.B. Salzsäure,  
Salpetersäure oder Schwefelsäure in entsprechenden Ver-  
dünnungen antimikrobiell nur geringfügig wirksam sind,  
während die Wirksamkeit schwacher, organischer Säuren  
30 wesentlich höher ist. Da die Mikroorganismen bei ge-  
schlossener Oberfläche des Biofilms von den Säuren aber  
nicht erreicht werden, verringern fehlende Kalkeinlage-  
rungen die Wirksamkeit der Säuren beträchtlich.

Eine mechanische Beseitigung des Biofilms ist in der US-PS 4,419,248 beschrieben. Demnach wird der Biofilm so abgekühlt, daß sich das im Biofilm enthaltende Wasser (bis zu 95%) in lange und scharfe Spitzen aufweisende Eiskristalle verwandelt. Die Oberfläche des Biofilms wird aufgebrochen, und nach dem Wiederauftauen kann der Biofilm durch das strömende Medium teilweise gewaschen werden. Die Methode ist allerdings nur sehr beschränkt anwendbar, da hierfür Temperaturen zwischen  $-8^{\circ}$  und  $-19^{\circ}\text{C}$  und ein entsprechender apparativer Aufwand notwendig sind.

Die Erfindung hat es sich nun zur Aufgabe gestellt, das eingangs genannte Antibelagsmittel so zu verbessern, daß es auch gegen Biofilme ohne Kalkeinschlüsse wirksam ist und somit bestehende beseitigt und deren Entstehung hintanhält.

Erfindungsgemäß wird dies mit einem Mittel erreicht, bei dem die schwach dissoziierende organische Säure mit zumindest einer wasserlöslichen, schwach dissoziierenden, organischen Persäure vermischt ist.

Es ist bekannt, siehe beispielsweise Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage unter den entsprechenden Stichworten, daß die wasserlöslichen Peroxycarbonsäuren (organische Persäuren), insbesondere die Peroxyameisensäure (Peroxymethansäure) und die Peroxyessigsäure (Peroxyethansäure) antimikrobielle Wirkungen aufweisen und als Desinfektionsmittel einsetzbar sind. Vor allem die antimikrobielle Wirkung der Peroxyessigsäure ist auch in sehr geringen Konzentrationen äußerst stark. Deren optimale Wirkung entfaltet sich im Bereich zwischen pH 2,5 und 4. So werden bereits bei einer Konzentration von 0,2 % nach wenigen Sekunden Influenza-,

Newcastle- und Rotaviren inaktiviert. Adenoviren, Vakzineviren und Enteroviren sind nach einigen Minuten inaktiviert. Die desinfizierende Wirksamkeit der Peroxyessigsäure betrifft neben den Viren aber auch Bakterien und Pilze. Bei den Bakterien reicht bei einer Einwirkungszeit von zwei Minuten bereits eine Konzentration von 20 bis 50 Mikrogramm pro Milliliter. Das bedeutet, daß eine 0,002- bis 0,005%ige Peroxyessigsäure in der Lage ist, praktisch alle Keime innerhalb von zwei Minuten abzutöten. Bekannt ist, auch daß die Wirkung der Peroxyessigsäure durch Zusatz von etwa 33 % Alkohol noch weiter gesteigert werden kann.

Der zitierten Literaturstelle ist aber auch zu entnehmen, daß die im Wasser gelösten Peroxycarbonsäuren sehr rasch in die entsprechende Carbonsäure und Wasserstoffperoxid zerfällt. Wasserstoffperoxid wirkt ebenfalls geringfügig antimikrobiell, hat aber ebenfalls den Nachteil der geringen Stabilität, da es rasch im Wasser und Sauerstoff zerfällt. Die oxidierende Wirkung des naszierenden Sauerstoffs auf das Gel des Biofilms ist daher viel zu kurz, um eine nachhaltige Wirkung zu zeigen. Die vor allem geeignete Peroxyessigsäure hat somit keine Langzeitwirkung. Dies läßt sich durch jodometrische Messungen belegen.

Titriert man verdünnte Peroxyessigsäurelösungen jodometrisch, so werden spontan 90 % des verfügbaren Sauerstoffes freigesetzt. Die letzten 10 % sind in den weiteren fünf Minuten nachweisbar, worauf der Sauerstoff aufgebraucht ist, und nur mehr die gegen das Gel des Biofilms praktisch unwirksame Essigsäure sowie Wasser vorhanden ist.

Es hat sich nun gezeigt, daß dieser Nachteil der Freisetzung des gesamten Sauerstoffes in kürzester Zeit in der erfindungsgemäßen Mischung der organischen Persäure mit der organischen Säure, die beide wasserlöslich sind und schwach dissoziieren, nicht auftritt. Für die bevorzugte Verwendung von Peroxyessigsäure belegen jodometrische Messungen, daß eine Langzeitfreisetzung des Sauerstoffs erfolgt. Nur etwa ein Drittel des Sauerstoffs wird spontan freigesetzt, während sich die verbleibenden zwei Drittel unter einen Zeitraum bis zu zehn Stunden abspalten. Die Biofilme sind somit einem über langer Zeit wirkenden Angriff durch naszierenden Sauerstoff ausgesetzt, wobei nach der Molekülbildung die Sauerstoffbläschen mechanisch auf den angegriffenen Belag einwirken, sodaß er sich letztlich von selbst von der Innenfläche der Schlauchleitung bzw. des Behälters ablöst. Die Gründe für die überraschende Langzeitwirkung sind noch nicht ganz geklärt. Sie dürften in der Vermischung mit der organischen schwach dissoziierenden Säure und damit letztendlich im pH-Wertbereich von etwa 3 - 5 begründet sein.

Weiters hat es sich gezeigt, daß auch eine synergistische Erhöhung der antimikrobiellen Wirkung eintritt, da die Mischung mit dem aus der AT-PS 382 310 bekannten, schwach dissoziierenden organischen Säuren, insbesondere Milchsäure stärker antimikrobiell wirksam sind, als die Einzelkomponenten bei gleicher Konzentration und gleicher Einwirkungszeit. Die Dissoziation der Peroxyessigsäure ist in der Mischung mit den anderen organischen Säuren weiter gesenkt und damit der Anteil an zellgängigen Säuremolekülen erhöht. Um diese Wirkungssteigerung zu erzielen, dürfen natürlich nur Säuren eingesetzt werden, die selbst nicht oxidierbar sind. Phenole, Aldehyde, Ketone, Disulfite usw. sind daher

auszuschließen. Milchsäure, Essigsäure und die anderen oben genannten Säuren sind dagegen im wesentlichen oxidationsstabil.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Mittels  
5 liegt dabei darin, daß letztlich Peroxyessigsäure in die Teilverbindungen Essigsäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt, also drei physiologisch völlig unbedenkliche Verbindungen entstehen.

Beim Einsatz hochkonzentrierter Milchsäuren (zwischen  
10 80 und 90 %) ist bekannt, daß diese Säure zu einem hohen Prozentsatz (bis zu 80 %) in Lactonform vorliegt, d. h. aus zwei Molekülen Milchsäure durch Wasseraustritt eine ringförmige Verbindung entstanden ist. Dies senkt aber die antimikrobielle Wirksamkeit weil weniger  
15 Protonen für die pH-Erniedrigung und viele größere Moleküle vorhanden sind, die nicht mehr in Zellen eindringen können. Zur Spaltung der Lactonringe werden üblicherweise verdünnte Lösungen mehrstündig gekocht. Der Zusatz der Peroxyessigsäure senkt überraschenderweise  
20 auch den Lactonanteil, was zusätzlich für die antimikrobielle Wirkungssteigerung des Systems Milchsäure - Peroxyessigsäure verantwortlich sein dürfte.

Die in der AT-PS 382 310 erwähnte Auflösung von kalkhaltigen Belägen tritt selbstverständlich auch beim  
25 erfindungsgemäßen Mittel auf. Auch im Biofilm inkorporierte säurelösliche Anteile, wie Kalk oder kalkähnliche Verbindungen werden unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung herausgelöst und reißen damit zusätzliche Löcher in das Gel.

Das erfindungsgemäße Mittel wirkt somit auf mehrfache  
30 Weise gleichzeitig:

1. Die Langzeitfreisetzung naszierenden Sauerstoffs bewirkt eine wesentliche Schädigung eines Mikroorganismen schützenden Gels.
2. Die feinen Sauerstoffbläschen, die über lange Zeit  
5 entstehen, wirken mechanisch auf bereits lädierte Bio-  
filme ein und lösen sie ab.
3. Die Mischung schwach dissoziierter organischer Säuren und Persäuren steigert die antimikrobielle Wirksamkeit synergistisch.
- 10 4. Säureunbeständige Beläge und Belagsteile, wie z. B. Kalk oder ähnliches werden aufgelöst.

Ein weiterer in der Literatur beschriebener Nachteil von sauerstoffabspaltenden Perverbindungen ist, daß diese durch Blut spontan inaktiviert werden. Blut ent-  
15 hält das Ferment Katalase, das Peroxyessigsäure augenblicklich unter Sauerstoffabspaltung im Sinne der Reaktionsgleichung  $\text{CH}_3\text{COOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  zersetzt, wobei das  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und Sauerstoff weiter zerfällt. Diese plötzliche Sauerstoffabspaltung würde in  
20 Systemen, bei denen auch Blut vorkommen kann (z. B. in zahnärztlichen Einheiten) zu einem spontanen Aufschäumen und damit verbunden zu möglichen Fehlfunktionen der nachfolgenden Geräte (z. B. Amalgamabscheider) führen. Die erfindungsgemäße Mischung, insbesondere aus Milchsäure und Peroxyessigsäure verhindert, vermutlich durch  
25 den oben beschriebenen Depoteffekt, auch diese Spontanreaktion. Noch aktive Peroxyessigsäuremoleküle wirken dabei auf das Ferment Katalase zerstörend, sodaß eine katalasebedingte Sauerstoffabspaltung nicht mehr statt-  
30 findet. Im Experiment zeigt sich, daß nur ein kurzes Aufschäumen eines Gemisches aus Milchsäure und Peroxyessigsäure beim Kontakt mit Blut zu beobachten ist. Danach entfällt die Sauerstoffentwicklung vollständig, da die Katalase zerstört ist. Bei Aufrechterhaltung einer

Mindestkonzentration ist es daher mitunter gar nicht notwendig, zusätzlich Entschäumer zuzugeben.

Peroxycarbonsäuren als energiereiche Verbindungen zerfallen vor allem in stark verdünnter wässriger Lösung  
5 sehr rasch. Die oben angegebene Reaktionsgleichung zeigt auch, daß Wasser für die Spaltung besonders günstig ist. Das erfindungsgemäß eingesetzte Mittel enthält kaum Wasser, denn alle Säuren sind hochkonzentriert, wie erwähnt wird bevorzugt 80- bis 90%ige,  
10 hochviskose Milchsäure verwendet. Die Stabilisierung läßt sich dabei weiter erhöhen, wenn die organische Persäure in einem Gemisch enthalten ist, das eine zweite wasserlösliche organische Säure und Wasserstoffperoxid enthält. Die zweite organische Säure ist bevorzugt die der Peroxycarbonsäure entsprechende Carbon-  
15 säure.

So wird bevorzugt die Peroxyessigsäure mit fast 100%iger Essigsäure (Eisessig) und Wasserstoffperoxid vermischt. Somit steht für die Zersetzungsreaktion das  
20 Molekül Wasser kaum zur Verfügung. Peroxyessigsäure-Essigsäure-Wasserstoffperoxid-Milchsäuregemische sind daher wesentlich stabiler als Peroxyessigsäure-Wassergemische. Zur zusätzlichen Stabilisierung des vor allem verdünnten Mittels ist bevorzugt weiter vorgesehen, daß  
25 das Gemisch Peroxyessigsäure, Essigsäure und Wasserstoffperoxid im Gewichtsverhältnis der Gleichgewichtsreaktion enthält.

Die Stabilisierung wässriger Peroxyessigsäurelösungen durch den Zusatz von Essigsäure und  $H_2O_2$  im Gleichgewicht ist bekannt. Nicht bekannt ist, daß dieses System  
30 auch in konzentrierter oder verdünnter Milchsäure oder den anderen genannten Säuren funktioniert.

Daraus ergibt sich eine weitere bevorzugte Ausführung, gemäß der das Mittel aus zwei vor der Verwendung mischbaren Komponenten besteht, von denen die erste Komponente die erste organische Säure und die gegebenenfalls vorhandenen Zusatzstoffe umfaßt, und die zweite Komponente die organische Persäure, die zweite organische Säure, das Wasserstoffperoxid und gegebenenfalls die Ethylendiamintetraessigsäure enthält. Der Anwender erhält ein Konzentrat, indem die Peroxyessigsäure in gezähmter und größtenteils unzersetzter Form enthalten ist. Für die Bereitung der Gebrauchslösung kann dieses Konzentrat stark verdünnt werden, je nach Verwendungszweck auf das Zehn- oder Hundertfache. Überraschenderweise hat sich dabei gezeigt, daß auch in dieser Verdünnung die Peroxyessigsäure verzögert reagiert und ihren Sauerstoff über einen längeren Zeitraum abspaltet, d. h. die Vorteile, die für das Konzentrat gelten, sind auch in einer anwendungsgerechten verdünnten Lösung noch vorhanden, die jedoch dadurch den optimalen pH-Wert zwischen 3 und 5 besitzt. Hat die Peroxyessigsäure ihre oxidierende und desinfizierende Arbeit geleistet, bleibt ein gut verträgliches, physiologisches Produkt zurück, nämlich verdünnte Essigsäure im Gemisch mit der Trägersäure (Milchsäure, Essigsäure, Zitronensäure etc.). Das Mittel kann daher auch zur Desinfektion von Wasseraufbereitungsanlagen eingesetzt werden, da ein derartiges physiologisches Gemisch im Wasser verbleiben kann. Ebenso kann es auch in den Mund eines zahnbehandelten Patienten gelangen. Das im Spülglass enthaltene Wasser schmeckt zwar geringfügig sauer, jedoch nicht unangenehm. Geschmacklich ist dies jedenfalls besser, als bei der bisher üblichen Zugabe von Wasserstoffperoxidlösungen. Für die Frischwasseraufbe-

reinigung kommt zusätzlich noch zum Tragen, daß auch eine Verdünnung von 1:100 noch kalkablösend wirkt.

**Beispiel 1:**

Zur Herstellung von 1 kg eines erfindungsgemäßen Mittels werden eingesetzt (Standardpräparation):

5  
980,6 g 80%ige Milchsäure  
10 g 40%ige Peroxyessigsäure  
3,2 g Eisessig  
6 g 30%iges Wasserstoffperoxid  
10 0,2 g Etylendiamintetraessigsäure

**Beispiel 2:**

980,6 g 90%ige Milchsäure  
10 g 40%ige Peroxyessigsäure  
3,2 g Eisessig  
15 6 g 30%iges Wasserstoffperoxid  
0,2 g Etylendiamintetraessigsäure

Verdünnung für die Anwendung jeweils 1:2 bis 1:300

**Beispiel 3:**

Zum Ablösen hartnäckiger mikrobieller Beläge in Kunststoffleitungen und Gefäßen enthält 1 kg:

20 942 g 90%ige Milchsäure  
30 g 40%ige Peroxyessigsäure  
9,6 g Eisessig  
18 g 30%iges Wasserstoffperoxid  
25 0,4 g Etylendiamintetraessigsäure

Das Konzentrat ist entweder unverdünnt oder in einer Verdünnung bis 1:20 einsetzbar.

**Beispiel 4:**

Für die Desinfektion und Entkalkung von Frischwasser, z. B. in dentalen Anlagen, enthält 1 kg:

978,6 g 80%ige Milchsäure

- 10 g 40%ige Peroxyessigsäure  
3,2 g Eisessig  
6 g 30%iges Wasserstoffperoxid  
0,2 g Etylendiamintetraessigsäure  
5 2 g ätherisches Pfefferminzöl

In einer Verdünnung von 1:500 bis 1:800 darf das Mittel auch in den Mund des Patienten gelangen. Es schmeckt weder unangenehm noch ist es toxikologisch bedenklich.

Beispiel 5:

- 10 Für Anwendungsfälle, wo eine Aufhebung der Koagulation des Blutes wichtig ist, enthält 1 kg:  
930,6 g 80%ige Milchsäure  
50 g feste Zitronensäure  
10 g 40%ige Peroxyessigsäure  
15 3,2 g Eisessig  
6 g 30%iges Wasserstoffperoxid  
0,2 g Ethylendiamintetraessigsäure

Die Blutgerinnung wird dabei durch die Bildung von Calciumsalzen verhindert.

- 20 Weitere mögliche Zusammensetzungen sind:

Beispiel 6:

- 930,6 g 80%ige Milchsäure  
50 g Weinsäure  
10 g 40%ige Peroxyessigsäure  
25 3,2 g Eisessig  
6 g 30%iges Wasserstoffperoxid  
0,2 g Ethylendiamintetraessigsäure

Beispiel 7:

- 920,6 g 90%ige Milchsäure  
30 60 g 25%ige Ameisensäure  
10 g 40%ige Peroxyameisensäure

3,2 g Eisessig  
6 g 30%iges Wasserstoffperoxid  
0,2 g Ethylendiamintetraessigsäure

**Beispiel 8:**

5 880,6 g 80%ige Milchsäure  
100 g Glykolsäure  
10 g 40%ige Peroxyessigsäure  
3,2 g Eisessig  
6 g 30%iges Wasserstoffperoxid  
10 0,2 g Ethylendiamintetraessigsäure

**Beispiel 9:**

Soll das erfindungsgemäße Mittel dort eingesetzt werden, wo starke Schaumbildungen zu erwarten sind, kann zusätzlich auch ein Antischaummittel eingearbeitet werden. 1 kg enthalten dann:

15 930,6 g 80%ige Milchsäure  
50 g Entschäumer, z. B. Antispumin<sup>R</sup> BT  
10 g 40%ige Peroxyessigsäure  
3,2 g Eisessig  
20 6 g 30%iges Wasserstoffperoxid  
0,2 g Ethylendiamintetraessigsäure

**Beispiel 10:**

Zur Verbesserung der Geschmacksrichtung vor allem beim Einsatz in Frischwassersystemen können zusätzlich Mischungen von ätherischen Ölen eingearbeitet werden. Um eine gute Emulgierbarkeit zu erreichen ist der Zusatz eines Emulgators notwendig. In diesem Fall enthalten 1 kg:

25

978,59 g 80%ige Milchsäure  
30 0,01 g Emulgator, z. B. Intrasol<sup>R</sup> WL,  
10 g 40%ige Peroxyessigsäure

	3,2	g	Eisessig
	6	g	30%iges Wasserstoffperoxid
	0,2	g	Ethylendiamintetraessigsäure
	1	g	Pfefferminzöl
5	1	g	ätherisches Eukalyptusöl

Die Ethylendiamintetraessigsäure dient in allen Beispielen dazu, um Schwermetallspuren komplexometrisch zu binden, die sonst gegebenenfalls den Zerfall der Essigsäure katalysieren würden.

10 Zusammenfassend steht mit dem erfindungsgemäßen Mittel ein erstmals hochwirksames Antibelagsmittel zur Verfügung, dessen Bestandteile einerseits biologisch und rückstandslos abbaubar, andererseits vollständig physiologisch sind bzw. nach erfolgter Wirkung in physiologische Stoffe ohne toxikologisch bedenkliche Spaltprodukte zerfallen. Die synergistische antibakterielle Wirkung, die langandauernde Freigabe des sich abspaltenden Sauerstoffs und die Zerstörung der Katalase erlauben einen sehr vielfältigen Einsatz des Mittels, in dem die zusammengesetzten, verschiedenen Säuren ein Puffersystem bilden, das selbst bei einer Verdünnung von 1:500 immer noch pH-Werte um 3,5 enthält. Durch Herstellung eines Konzentrates und Wahl der Verdünnungsmöglichkeit kann das Einsatzgebiet selbst bestimmt werden. Höhere Konzentrationen dienen zur Beseitigung bestehender Beläge, und geringere Konzentrationen genügen als belagsbildungshemmender Zusatz zu Wasseraufbereitungssystemen.

30 Die angegebenen Prozentangaben stellen jeweils Gewichtsprozent dar, und die in den Beispielen 9 und 10 angegebenen Bezeichnungen für den Entschäumer und den Emulgator sind jeweils registrierte Warenzeichen der Fa. Chemische Fabrik Stockhausen, D-4150 Krefeld.

## P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Mittel gegen Beläge, insbesondere gegen Biofilme, an benetzten Oberflächen, das zumindest eine wasserlösliche, schwach dissoziierende, organische Säure enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die  
5 schwach dissoziierende organische Säure mit zumindest einer wasserlöslichen, schwach dissoziierenden, organischen Persäure vermischt ist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
10 daß die organische Säure mit Peroxyessigsäure vermischt ist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Persäure in einem Gemisch enthalten ist, das eine zweite wasserlösliche organische Säure und Wasserstoffperoxid enthält.  
15
4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch Peroxyessigsäure, Essigsäure und Wasserstoffperoxid im Gewichtsverhältnis der  
20 Gleichgewichtsreaktion enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Ethylendiamintetraessigsäure enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, in dem  
25 die zumindest eine organische Säure Milchsäure ist, die mit Zusatzstoffen und gegebenenfalls mit mindestens einer weiteren wasserlöslichen, schwach dissoziierenden organischen Säure vermischt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzstoffe ein

Antischaummittel und/oder einen Emulgator umfassen.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es aus zwei vor der Verwendung mischbaren Komponenten besteht, von denen die erste Komponente die erste organische Säure und die gegebenenfalls vorhandenen Zusatzstoffe umfaßt, und die zweite Komponente die organische Persäure, die zweite organische Säure, das Wasserstoffperoxid und gegebenenfalls die Ethylendiamintetraessigsäure enthält.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT 92/00104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl. <sup>5</sup> C02F5/08; C02F1/72 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)		
Int. Cl. <sup>5</sup> C02F ; C11D		
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 practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,2 654 164 (SCHÜLKE & MAYR) 30 November 1976 see column 6, paragraph 2; claims 1,4,5	1
A	DE,A,3 543 500 (SCHÜLKE & MAYR) 11 June 1987 see page 4, last paragraph; claims	1
A	EP,A,0 183 894 (MULTI-CHEMIE) 11 June 1986 see page 3; example 4 see page 1, last paragraph; claims 1,10	1
A	DE,A,3 504 394 (NEUHAUSEN) 26 September 1985 see page 6, line 17 - line 30; claim 7	1
./.		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 October 1992 (14.10.92)		3 November 1992 (03.11.92)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/AT 92/00104

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,3 625 280 (FELDMANN) 4 February 1988 see abstract	7
A	DATABASE WPIL Section Ch, Week 8737, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 87-260744 & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, No. 33 (C-472) 30 January 1988 & JP,A,62 180 799 (NIPPON NOHYAKU KK.) 8 August 1987 see abstract	1,2
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8006, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 80-09979C & JP,A,54 161 592 (MITSUBISHI GAS CHEM) 21 December 1979 see abstract	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. AT 9200104  
SA 62898**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 14/10/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2654164	22-12-77	AT-B- 356289	25-04-80
		BE-A- 860976	16-03-78
		CA-A- 1081079	08-07-80
		CH-A- 635576	15-04-83
		FR-A, B 2371930	23-06-78
		GB-A- 1560525	06-02-80
		JP-A- 53081619	19-07-78
		LU-A- 78560	13-04-78
		NL-A- 7712569	01-06-78
		SE-B- 440848	26-08-85
		SE-A- 7712986	31-05-78
		US-A- 4129517	12-12-78
-----	-----	-----	-----
DE-A-3543500	11-06-87	None	
-----	-----	-----	-----
EP-A-0183894	11-06-86	None	
-----	-----	-----	-----
DE-A-3504394	26-09-85	None	
-----	-----	-----	-----
DE-A-3625280	04-02-88	None	
-----	-----	-----	-----

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT 92/00104

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C02F5/08; C02F1/72		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C02F ; C11D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	DE,A,2 654 164 (SCHÜLKE & MAYR) 30. November 1976 siehe Spalte 6, Absatz 2; Ansprüche 1,4,5	1
A	DE,A,3 543 500 (SCHÜLKE & MAYR) 11. Juni 1987 siehe Seite 4, letzter Absatz; Ansprüche	1
A	EP,A,0 183 894 (MULTI-CHEMIE) 11. Juni 1986 siehe Seite 3; Beispiel 4 siehe Seite 1, letzter Absatz; Ansprüche 1,10	1
A	DE,A,3 504 394 (NEUHAUSEN) 26. September 1985 siehe Seite 6, Zeile 17 - Zeile 30; Anspruch 7	1
<p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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 nahelegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
14. OKTOBER 1992		03. 11. 92
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		KASPERS H.M.C.

## III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,3 625 280 (FELDMANN) 4. Februar 1988 siehe Zusammenfassung ---	7
A	DATABASE WPIL Section Ch, Week 8737, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 87-260744 & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 33 (C-472)30. Januar 1988 & JP,A,62 180 799 ( NIPPON NOHYAKU KK. ) 8. August 1987 siehe Zusammenfassung ---	1,2
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8006, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 80-09979C & JP,A,54 161 592 (MITSUBISHI GAS CHEM) 21. Dezember 1979 siehe Zusammenfassung -----	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

AT 9200104  
 SA 62898

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14/10/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2654164	22-12-77	AT-B- 356289	25-04-80
		BE-A- 860976	16-03-78
		CA-A- 1081079	08-07-80
		CH-A- 635576	15-04-83
		FR-A,B 2371930	23-06-78
		GB-A- 1560525	06-02-80
		JP-A- 53081619	19-07-78
		LU-A- 78560	13-04-78
		NL-A- 7712569	01-06-78
		SE-B- 440848	26-08-85
		SE-A- 7712986	31-05-78
		US-A- 4129517	12-12-78
-----	-----	-----	-----
DE-A-3543500	11-06-87	Keine	
-----	-----	-----	-----
EP-A-0183894	11-06-86	Keine	
-----	-----	-----	-----
DE-A-3504394	26-09-85	Keine	
-----	-----	-----	-----
DE-A-3625280	04-02-88	Keine	
-----	-----	-----	-----

EPO FORM P0473