

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Oktober 2019 (17.10.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/197076 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09C 1/36 (2006.01) A61L 2/232 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
A01N 59/16 (2006.01) A01N 25/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/054949

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Februar 2019 (28.02.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
18167217.1 13. April 2018 (13.04.2018) EP

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
[DE/DE]; Werner-von-Siemens-Straße 1, 80333 München
(DE).

(72) Erfinder: DOYE, Christian; Uhlandstr. 48, 13156 Berlin
(DE). JENSEN, Jens Dahl; Kirschenallee 7, 14050 Berlin
(DE). SCHNEIDER, Manuela; Jadeweg 11e, 13581 Berlin

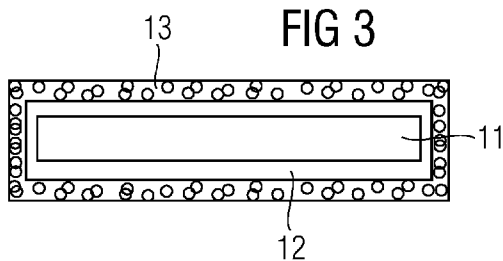
(DE). WINKLER, Gabriele; Hakenfelder Str. 8 B, 13587
Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,

(54) Title: PARTICLE HAVING AN ANTIMICROBIAL SURFACE, MATERIAL FOR PRODUCING A COATING USING SUCH
PARTICLES, AND METHOD FOR PRODUCING SUCH PARTICLES

(54) Bezeichnung: PARTIKEL MIT EINER ANTIMIKROBIELLEN OBERFLÄCHE, WERKSTOFF ZUR HERSTELLUNG EINER
BESCHICHTUNG MIT SOLCHEN PARTIKELN SOWIE HERSTELLUNGSVERFAHREN FÜR SOLCHE PARTIKEL



(57) Abstract: The invention relates to particles (11) having an antimicrobial surface. According to the invention, said particles are equipped with a layer that contains both antimony tin oxide (12) and manganese oxide (13). Said layer advantageously has an antimicrobial effect under different conditions, in particular both in a wet environment (due to electrochemical processes) and in a dry environment (due to photocatalytic properties). This makes it possible to reliably combat microorganisms using these particles. The invention also relates to materials, which are suitable for producing layers or components, such as, for example, plastic granules. Said materials include the above-mentioned particles so that they can be incorporated in the layer or component. Finally, the invention also relates to methods for producing the particles mentioned.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Partikel (11) mit einer antimikrobiellen Oberfläche. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass diese Partikel mit einer Schicht ausgestattet sind, die sowohl Antimon-Zinnoxid (12), als auch Manganoxid (13) enthält. Diese Schicht wirkt vorteilhaft bei unterschiedlichen Bedingungen antimikrobiell, insbesondere sowohl bei einem nassen Milieu (aufgrund von elektrochemischen Vorgängen) als auch in trockenem Milieu (aufgrund von fotokatalytischen Eigenschaften). Dadurch ist eine zuverlässige Bekämpfung von Mikroorganismen mit diesen Partikeln möglich. Die Erfindung bezieht sich auch auf Werkstoffe, die zur Herstellung von Schichten oder Bauteilen geeignet sind, wie z. B. Kunststoffgranulaten. Diese weisen die oben genannten Partikel auf, damit diese in die Schicht oder das Bauteil eingebaut werden können. Zuletzt werden auch Herstellungsverfahren für die genannten Partikel beansprucht.



WO 2019/197076 A1

LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)*

Beschreibung

Partikel mit einer antimikrobiellen Oberfläche, Werkstoff zur Herstellung einer Beschichtung mit solchen Partikeln sowie
5 Herstellungsverfahren für solche Partikel

Die Erfindung betrifft Partikel mit einer antimikrobiellen Oberfläche. Weiterhin betrifft die Erfindung einen Werkstoff zur Herstellung einer Beschichtung, aufweisend einen Matrixwerkstoff und Partikel zur Einlagerung in einer aus diesem
10 Matrixwerkstoff zu bildenden Matrix. Zuletzt betrifft die Erfindung Verfahren zur Erzeugung von Partikeln mit einer antimikrobiellen Oberfläche.

15 Bisher werden antimikrobiell wirkende Oberflächen aus sphärischen Partikeln gebildet. Dabei werden die antimikrobiell wirkenden Metalle, Metalloxide oder Metalloxidgemische häufig zu Nanoteilchen verarbeitet und dann Farben, Lacken oder Polymerwerkstoffen zugemischt. Diese antimikrobiell wirkenden
20 Partikel können den UV-Anteil des Lichts nutzen, um keimabtötende Materialien zu bilden.

Andererseits werden antimikrobielle Oberflächen aufgrund des elektrochemischen Verhaltens von Metallen erzeugt, die bei
25 Anwesenheit von Feuchtigkeit mikrogalvanische Zellen und durch die mikroelektrischen Felder keimabtötende Wirkung entfalten. Diese Metalle werden entweder galvanisch abgeschieden oder durch physikalisch-chemische Verfahren (PVD-, CVD-, Sputter- oder Sol-Gel-Verfahren) aufgebracht.

30 Daraus ergibt sich die Aufgabe, Partikel einer mit mikrobiellen Wirkung sowie Werkstoffe mit einer antimikrobiellen Wirkung anzugeben, mit denen unabhängig von den Umgebungsbedingungen eine gute mikrobielle Wirkung erzielt werden kann. Au-
35 ßerdem ist es Aufgabe der Erfindung, Verfahren zur Herstellung solcher antimikrobiellen Partikel anzugeben.

Diese Aufgabe wird mit den eingangs angegebenen Partikeln erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die Partikel mit einer Schicht ausgestattet sind, die sowohl Antimon-Zinnoxid als auch Manganoxid enthält. Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, dass eine solche Materialzusammensetzung der Schicht auf den Partikeln eine hervorragende antimikrobielle Wirkung aufweist. Zu diesem Zweck sind Untersuchungen durchgeführt worden, die folgende Ergebnisse erbracht haben.

Die Präzipitate wurden auf einen Glasträger gestrichen und die Materialoberflächen nach dem Standard ASTM E 2180-01 auf die antimikrobielle Wirksamkeit geprüft. Als Testorganismen wurden Gram-positive Bakterien, *Staphylococcus aureus* ATOC 6538, und Gram-negative Bakterien, *Escherichia coli* ATOC 8739, verwendet. Bereits nach dem Antrocknen der Zellen auf den Oberflächen (0h) zeigt sich eine deutliche Reduzierung der Bakterien, was auf eine schnelle Inaktivierung der Keime und ausgeprägte biozide Wirksamkeit von MnO₂/ATO auf Titandioxidnadeln in feuchtem Milieu zurückzuführen ist. Nach vier Stunden Inkubationsdauer wurden 99,99 % der Keime abgetötet, was darauf hinweist, dass auch im trockenen Milieu eine antimikrobielle Wirkung zu verzeichnen ist.

Für jedes Material sowie jeden Probennahmezeitpunkt wurden 3 Parallelansätze kontaminiert. Es wurde die folgende Kontrolle mitgeführt: 0,2 ml der Keimsuspension wurden in ein Schraubdeckelreagenzglas mit 10 ml TSB direkt übertragen und wie oben weiter aufgearbeitet; hiermit war eine Aussage über die Effizienz der Keimabschwemmung von den Testflächen möglich.

Folgende Muster wurden untersucht:

- 1) Vergleichsmuster SnO₂ auf Titandioxidnadeln; im Folgenden als SnO₂ bezeichnet
- 2) Antimikrobielle Partikel SnO₂/MnO₂ auf Titandioxidnadeln; im Folgenden als SN02/Mn02 bezeichnet

Für jedes Material sowie jeden Probennahmezeitpunkt wurden 3 Parallelansätze kontaminiert. Es wurde die folgende Kontrolle

mitgeführt: 0,2 ml der Keimsuspension wurden in ein Schraubdeckelreagenzglas mit 10 ml TSB direkt übertragen und wie oben weiter aufgearbeitet; hiermit war eine Aussage über die Effizienz der Keimabschwemmung von den Testflächen möglich.

5 In Tabelle 1 sind für *Escherichia coli* die zu den unterschiedlichen Zeiten von den Oberflächen zurückgewonnenen KBE aufgeführt. Tabelle 2 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für *Staphylococcus aureus*. Tabelle 3 zeigt die insgesamt auf die Oberflächen aufgegebenen Keimzahlen, Tabelle 4 die zu den
10 unterschiedlichen Inkubationszeiten von den unterschiedlichen Materialoberflächen zurückgewonnenen Keime, bezogen auf die insgesamt auf die Flächen aufgegebenen Keimmengen.

15 Tabelle 1: Bakterizide Wirkung unterschiedlicher Materialien auf *Escherichia coli*; Angegeben sind die insgesamt zurückgewonnenen Keime von den Materialoberflächen (Mittelwert aus den Parallelen); aufgetragene Keime: $2,54 \times 10^6$

Material	Inkubationsdauer	
	0 h	4 h
SnO ₂	$4,17 \times 10^4$	$1,90 \times 10^3$
SnO ₂ /MnO ₂	$5,05 \times 10^4$	$< 1,00 \times 10^1$

20 Tabelle 2: Bakterizide Wirkung unterschiedlicher Materialien auf *Staphylococcus aureus*; Angegeben sind die insgesamt zurückgewonnenen Keime von den Materialoberflächen (Mittelwert aus den Parallelen); aufgetragene Keime: $9,52 \times 10^6$

Material	Inkubationsdauer	
	0 h	4 h
SnO ₂	$5,09 \times 10^5$	$2,20 \times 10^4$
SnO ₂ /MnO ₂	$5,44 \times 10^5$	$< 1,00 \times 10^1$

25

Tabelle 3: Auf die Materialoberflächen aufgegebenen Keimmenge

Testorganismus	Aufgegebene Zellzahl
<i>Escherichia coli</i>	$2,54 \times 10^6$
<i>Staphylococcus aureus</i>	$9,52 \times 10^6$

Tabelle 4: Prozentuale Keimrückgewinnungsraten von unterschiedlichen Materialoberflächen nach unterschiedlicher Inkubationsdauer bezogen auf die aufgetragenen Keime.

Material	<i>Escherichia coli</i> Inkubationsdauer		<i>Staphylococcus aureus</i> Inkubationsdauer	
	0 h	4 h	0 h	4 h
SnO ₂	1,64 %	0,07 %	5,35 %	0,23 %
SnO ₂ /MnO ₂	1,99 %	< 0,01 %	5,71 %	< 0,01 %

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Partikel die Form von Flakes und/oder Plättchen und/oder Nadeln haben. Diese Partikelformen haben den großen Vorteil, dass ein großes Aspektverhältnis gewährleistet ist. Mit anderen Worten weisen diese Partikelformen im Verhältnis zur Masse eine vergleichsweise große Oberfläche auf, welche zur Beschichtung zur Verfügung steht. Vorteilhaft kann daher mit minimalem Materialeinsatz eine vergleichsweise hohe antimikrobielle Wirkung erzielt werden, da hierfür die Oberfläche der besagten Schicht von Bedeutung ist.

Gemäß einer anderen Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Schicht aus einer inneren Lage aus Antimon-Zinnoxid und einer porösen äußeren Lage aus Manganoxid besteht. Dies hat den Vorteil, dass von Herstellern bereits mit Antimon-Zinnoxid beschichtete Partikel als Halbzeuge für eine Beschichtung mit Manganoxid verwendet werden können. Das Schichtsystem ist aufgrund der Porosität dennoch dazu geeignet, die beschriebenen vorteilhaften antimikrobiellen Eigenschaften zu erzeugen, weil das Antimon-Zinnoxid durch die Porosität des Manganoxids wirksam ist.

Im Folgenden wird das Manganoxid auch als Braunstein bezeichnet. Die Bezeichnung „Braunstein“ soll im Zusammenhang mit dieser Anmeldung als Mineralgruppe verstanden werden, die die
5 möglichen Manganoxide umfasst. Das Antimon-Zinnoxid wird im Folgenden auch mit ATO abgekürzt (ATO steht für den englischen Ausdruck Antimon-Tin-Oxide).

Die oben angegebene Aufgabe wird auch gelöst durch einen
10 Werkstoff zur Herstellung einer Beschichtung, aufweisend einen Matrixwerkstoff und Partikel zur Einlagerung in eine Matrix, die aus diesem Matrixwerkstoff auf unterschiedliche Weise gebildet werden kann. Erfindungsgemäß sind die Partikel in
15 der oben beschriebenen Weise ausgeführt, d. h., dass diese eine Schicht mit sowohl Antimon-Zinnoxid als auch mit Manganoxid enthält. Dies hat den Vorteil, dass die aus diesem Werkstoff hergestellten Schichten ebenfalls antimikrobielle Eigenschaften aufweisen, da die in die Schicht eingebauten Partikel diese Eigenschaft zumindest an der Oberfläche des her-
20 gestellten Bauteils bzw. der Beschichtung erfüllen.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann der Matrixwerkstoff aus einem Kunststoffgranulat bestehen. Die Kunststoffgranulate werden in der Technik dazu verwendet,
25 um im großen Maßstab Kunststoffteile herzustellen. Hierzu werden die Kunststoffgranulate aufgeschmolzen und in geeigneten Maschinen zu den Kunststoffteilen verarbeitet (beispielsweise durch Spritzgießen). Dabei können die Partikel in die entstehende Matrix des Bauteils eingebaut werden. An der
30 Oberfläche des Bauteils entstehen hierdurch vorteilhaft antimikrobielle Eigenschaften.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Partikel, die sehr viel kleiner sind, als die Körner des Kunststoffgranulats,
35 auf der Oberfläche des Kunststoffgranulats, also auf den Körnern des Kunststoffgranulats angelagert sind. Hierdurch kann vorteilhaft erreicht werden, dass sich die Partikel zuverlässig in das herzustellende Bauteil einbetten lassen. Auch

lässt sich durch die Belegung der Oberfläche der Körner des Kunststoffgranulats vorteilhaft die zu erreichende Konzentration an Partikeln in dem herzustellenden Bauteil (oder einer herzustellenden Kunststoffbeschichtung) einstellen.

5

Gemäß einer anderen Ausgestaltung der Erfindung kann vorgesehen werden, dass der Matrixwerkstoff aus einem Lack besteht, in dem die Partikel dispergiert sind. Lacke werden vorteilhaft in großem Maßstab zur Beschichtung von Bauteilen eingesetzt, dabei entsteht eine Lackschicht dadurch, dass ein Lösungsmittel des Lacks verdunstet und ein Pigment des Lacks auf der Oberfläche fixiert wird. Teil dieses Pigments sind erfindungsgemäß die oben bereits beschriebenen Partikel mit antimikrobieller Wirkung, wobei diese Wirkung auch an der Oberfläche der Lackschicht genutzt werden kann.

Zuletzt ist es vorteilhaft auch möglich, dass der Matrixwerkstoff in einem Elektrolyt ionisiert vorliegt, wobei die Partikel in dem Elektrolyt dispergiert sind. Auf diese Weise lässt sich vorteilhaft auf elektrochemischem Wege eine Beschichtung auf einem Bauteil herstellen, wobei in diese Beschichtung die dispergierten Partikel eingebaut werden. Während der elektrolytischen Beschichtung wird der Matrixwerkstoff aus dem Elektrolyt auf dem zu beschichtenden Bauteil abgeschieden. Hierdurch lassen sich beispielsweise metallische Schichten hervorragend erzeugen, deren antimikrobielle Eigenschaften durch den Einbau der Partikel verbessert wird.

Alle Werkstoffe, die oben genauer beschrieben wurden, eignen sich zudem vorteilhaft dazu, Bauteile bzw. Schichten derart herzustellen, dass auch bei einem Verschleiß der Oberfläche die antimikrobiellen Eigenschaften erhalten bleiben. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Partikel in der gesamten Matrix des Bauteils oder der Beschichtung vorgesehen sind und deswegen ein Materialabtrag der Oberfläche immer wieder neue Partikel freilegt, deren antimikrobiellen Eigenschaften sich bei Freilegung entwickeln können.

Außerdem wird die Erfindung durch das eingangs angegebene Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass bereits mit Antimon-Zinnoxid beschichtete Partikel verwendet werden und diese mit einem sogenannten Synproportionierung-

5 Präzipitationsverfahren nasschemisch mit Manganoxid beschichtet werden, wobei folgende Schritte in der angegebenen Reihenfolge durchlaufen werden:

Suspendieren der Partikel in Wasser,

10 Zuführen der so erhaltenen Partikelsuspension zu einer Mangan(II)-Nitratlösung,

Einstellen eines pH-Werts von 8 durch Zuführen von Ammoniak, tröpfchenweises Zugeben von Kaliumpermanganatlösung unter ständigem Rühren (bis zu 4 Stunden lang),

Abfiltrieren der beschichteten Partikel.

15 Hierdurch wird vorteilhaft ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung der oben bereits genauer erläuterten Partikel angegeben.

Eine alternative Lösung der Aufgabe der Erfindung durch ein
20 anderes Verfahren wird dadurch erreicht, dass mit Antimon-Zinnoxid beschichtete Partikel verwendet werden und diese mit einem Verfahren zur Atomlagenabscheidung (auch als ALD bezeichnet, was für „Atomic Layer Deposition“ steht) mit Manganoxid beschichtet werden. Hierbei werden folgende Schritte
25 in der angegebenen Reihenfolge durchlaufen:

Abscheiden von Manganprecursoren als ersten Reaktanden,

Einbringen von Wasserdampf als zweiten Reaktanden, und

Oxidieren des Manganprecursors in Anwesenheit von Sauerstoff.

30 Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann dieses Verfahren mit einem Wirbelstromreaktor durchgeführt werden.

Die Anwendung des ALD-Verfahrens hat den Vorteil, dass hierbei sehr dünne Schichten in hoher Präzision abgeschieden werden können. Hierdurch lassen sich die katalytischen Eigenschaften der antimikrobiellen Schicht vorteilhaft mit einem
35 minimalen Materialaufwand erzeugen.

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend anhand der Zeichnung beschrieben. Gleiche oder sich entsprechende Zeichnungselemente sind jeweils mit den gleichen Bezugszeichen versehen und werden nur insoweit mehrfach erläutert, wie
5 sich Unterschiede zwischen den einzelnen Figuren ergeben.

Bei den im Folgenden erläuterten Ausführungsbeispielen handelt es sich um bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung. Bei den Ausführungsbeispielen stellen die beschriebenen Kom-
10 ponenten der Ausführungsformen jeweils einzelne, unabhängig voneinander zu betrachtende Merkmale der Erfindung dar, welche die Erfindung jeweils auch unabhängig voneinander weiter-
bilden und damit auch einzeln oder in einer anderen als der gezeigten Kombination als Bestandteil der Erfindung anzusehen
15 sind. Des Weiteren sind die beschriebenen Ausführungsformen auch durch weitere der bereits beschriebenen Merkmale der Erfindung ergänzbar.

Es zeigen:

20

Figur 1 verschiedene Standardpotentiale von Mangan,

Figur 2 verschiedene Standardpotentiale von Antimon,

25 Figur 3 ein Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Partikels, als Titanoxidnadel ausgeführt, wobei diese mit ATO und porösem Braunstein beschichtet ist,

30 Figur 4 und 5 verschiedene Ausgangsstoffe zur Herstellung eines Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Schicht durch ein ALD-Verfahren, dargestellt jeweils als Strukturformeln,

35 Figur 6 ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens durch ALD-Abscheidung und

Figur 7 und 8 einen Lack mit einem Ausführungsbeispiel der
 erfindungsgemäßen Partikel, die in diesem Lack dis-
 pergiert sind, im Vergleich zu einem Lack gemäß dem
 Stand der Technik mit runden Partikeln, jeweils im
 5 Schnitt dargestellt.

Eine antimikrobielle Schicht kann durch folgende Maßnahmen er-
 zeugt werden. Auf einem Trägermaterial werden zwei Metalloxi-
 10 de als antimikrobiell wirkende Substanzen vorgesehen. Die Me-
 talloxide werden aufgrund ihres elektrochemischen Verhaltens
 unter Berücksichtigung der Standardelektrodenpotentiale gemäß
 Figuren 1 und 2 (zusätzlich dem Standardelektrodenpotential
 von Zinn, s. u.) so ausgewählt, dass ein Metalloxid als Mik-
 15 rokathode aus Braunstein, und das andere Metalloxid als Mik-
 roanode aus Antimon- Zinnoxid (ATO) wirkt. Braunstein ist
 nach dem Standardpotential edler als Antimon- Zinnoxid. In
 Gegenwart von Feuchtigkeit bildet sich zwischen den Metall-
 oxiden ein elektrisches Feld aus. Damit können an den Metall-
 20 oxiden Redoxprozesse ablaufen und durch stattfindende Elekt-
 ronенübergänge Mikroben abgetötet werden.

Standardpotential von Zinn:

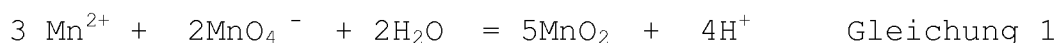


Als Trägermaterialien werden Partikel- Geometrien mit hohen
 Aspektverhältnissen gewählt, z.B. Nadeln, Flakes, Plättchen.
 Als Ausführungsbeispiel werden Titandioxid-Nadeln gewählt.
 Durch nass- oder physikalisch- chemische Verfahren (z.B.
 30 Atomlagenabscheidung) können auf Titandioxid- Nadeln anti-
 mikrobiell wirkende Oberflächen erzeugt werden. Titandioxid-
 Nadeln, die bereits mit einer Antimon-Zinnoxid- Schicht ver-
 sehen sind, sind in unterschiedlichen Längen- und Breitenver-
 hältnisse bei der Firma Ishihara erhältlich. Zur Beschich-
 35 tung wurden im Ausführungsbeispiel Titandioxid- Nadeln mit
 Bezeichnung FT1000 verwendet, die 0,13 µm breit und 1,68 µm
 lang sind (siehe Figur 3).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel gelingt beispielsweise durch einer nasschemische Herstellung von antimikrobiellen Oberflächen aus Metalloxiden auf Titandioxidnadeln. Auf den Titandioxid-Nadeln (Nadeln 11 in Figur 3) wird die antibakterielle Wirkung durch die Metalloxide Antimon-
5 Zinnoxid (ATO) und Braunstein erzeugt. Da der Hersteller Titandioxid-Nadeln mit einer inneren Lage 12 aus ATO liefert, werden diese Nadeln über ein Synproportionierungs-
Präzipitations-Verfahren nasschemisch mit einer äußeren Lage
10 13 aus Mangandioxid abgeschieden.

Dazu werden Nadeln in Wasser suspendiert. Die TiO_2 -Nadel-Suspension wird unter Rühren langsam einer Mangan(II)nitrat-Lösung zugeführt. Befindet sich die gesamte Suspension in
15 der Mangan(II)nitrat-Lösung, wird mit Ammoniak ein pH-Wert von 8 eingestellt. Anschließend wird zu der TiO_2 -Mn(II)- NO_3^- -Mischung tropfenweise Kaliumpermanganat-Lösung zugegeben. Diese Mischung aus TiO_2 -Nadeln, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, NH_3 und KMnO_4 wird mehrere Stunden gerührt. Die mit Braunstein beschichteten
20 Titandioxidnadeln werden abfiltriert und gewaschen. Das Präzipitat wird 24 h in Anwesenheit von Luft über Nacht bei 110°C getrocknet. Danach erfolgt das Kalzinieren bei 425°C über mehrere Stunden.

Braunstein wird durch Synproportionierung der Komponenten
25 Mangan(II)Nitrat und Permanganat auf dem ATO der Titandioxidnadeln durch Fällung nach Gleichung 1 abgeschieden.



30 Durch gleichzeitige Oxidation von Mn^{2+} und Reduktion von Mn^{7+} wird aus einer höheren und einer niedrigeren Oxidationsstufe zweier Mn-Atome eine dazwischenliegende Oxidationsstufe gebildet.

Die Herstellung der beschichteten Partikel gelingt alternativ auch durch eine physikalisch- chemische Abscheidung. Eine Alternative zur nass-chemischen Beschichtung stellt beispielsweise die Atomlagenabscheidung (ALD) dar. Hier werden die Nadeln aus der Gasphase über Manganprecursoren und Wasserdampf als zweiten Reaktanten mit Manganoxid beschichtet. Als Manganprecursoren können Bis(ethylcyclopentadienyl)-Mangan (II) oder Bis(N,N-di-isopropylpentylamidinato)Mangan(II) verwendet werden.

Figur 4 zeigt die Struktur von Bis(ethylcyclopentadienyl)-Mangan(II), Abkürzung $Mn(CpEt)_2$. Der Mangan-Dicyclopentadienyl-Komplex ist sehr reaktiv. Die Bindung zwischen dem Cyclopentadienyl-Anion (Cp) und dem Mangan ist sehr schwach.

Figur 5 zeigt die Struktur von Bis(N,N-di-isopropylpentylamidinato)Mangan(II). Mangan koordiniert mit den Amidinat-Liganden über die Stickstoffatome zu einer viergliedrigen Chelatringstruktur. Durch die komplexbildenden Effekte der Amidinat-Liganden ist das Mangan-Amidinat bei Raumtemperatur stabil, aber in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf sehr reaktiv. Die Metall-Stickstoff-Bindungen und die C-N-Bindungen im Liganden sind geeignete Soll- Bruchstellen, weil die verzweigten Kohlenwasserstoff- Reste am N-Atom die Bindungselektronen stärker an sich ziehen als das Mangan-Atom und damit eine niedrigere Bindungsenergie gegenüber C-H- und C-C-Bindungen aufweisen. Die Fragmentierung des Mn-Amidinats erfolgt an der Mangan-Stickstoff-Bindung. In Gegenwart von Wasserdampf zerfällt der Mn-Amidinat-Komplex in Manganoxid, in das volatile Acetamidin, in das Isopropanol und das n-Propanol.

Prozessabfolge: Die Titandioxidnadeln mit ATO-Schicht werden in einem Wirbelstromreaktor (FBR, Fluidized Bed Reactor) gefüllt. Solch ein Wirbelstromreaktor ist in Figur 6 dargestellt. Das Gas 14, welches als Fluid agiert, tritt durch einen Verteiler 15, der am Boden einer Vakuumkammer 21 des Reaktors lokalisiert ist, in den Reaktor. Das Gas strömt aufwärts durch das Partikelbed und übt dabei eine nach oben gerichtete Kraft auf die Partikel 16 (Titanoxidnadeln) aus. Die Titandioxidnadeln würden sonst durch ihr Eigengewicht und die Gravitation nach unten gezogen werden. Der Gasstrom sollte so gewählt werden, dass die nach oben und nach unten wirkenden Kräfte ausbalanciert sind und ein fluidisierter Zustand entsteht. Damit die Titandioxidnadeln nicht aus dem Reaktor gesaugt oder geblasen werden, befindet sich unten und oben im FBR je Partikelfilter 17.

Zur Überwindung der Agglomerationskräfte zwischen den Nadeln sind unterstützende Methoden notwendig, damit sich ein fluidisierter Zustand einstellt. Eine Vibration des Wirbelstrombetts kann durch Ultraschallgeber 18, die an der Außenwand des FBR's angebracht sind, und über einen Ultraschallgenerator 19 gesteuert und geregelt werden.

Befinden sich die Titandioxidnadeln im Reaktor, wird über eine Pumpe ein Feinvakuum von 10^{-3} mbar im Reaktor eingestellt. Das bedeutet, dass die Luft abgepumpt wird. Danach werden die Nadeln Zustand durch Inertgaseinführung in einen fluidisierten überführt. In dem fluidisierten Zustand wird der Reaktorraum über Wärmestrahlung auf 140 bis 230°C erwärmt. Dazu befindet sich außerhalb des Reaktors eine Heizmanschette 20.

Mn(CpEt)₂ wird einerseits in einem Bubbler 22 als Schutz gegen Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit aufbewahrt und andererseits über einen Thermostaten (nicht dargestellt) auf 80 bis 90°C erhitzt. Der Bubbler 22 ist mit einem Zuleitungsrohr und einem Entnahmerohr 23 ausgestattet. Über das Zuleitungsrohr gelangt Trägergas (Stickstoff) in den Bubbler und vermischt sich dort mit dem Mn(CpEt)₂-Dampf. Das Stickstoff-Precursordampf verlässt über das Entnahmerohr 23 den Bubbler und wird über das Entnahmerohr pneumatisch mit Hilfe von Ventilen in den FBR geleitet. Der Mn(CpEt)₂-Strom in dem FBR wird durch den Dampfdruck des Precursors und den geregelten Durchfluss des N₂-Trägergases so kontrolliert und gesteuert, dass eine Monolage Mn(CpEt)₂ auf die ATO-Oberfläche (nicht dargestellt, vgl. Figur 3) der Titandioxid-Nadeln chemisorbiert wird.

In einem zweiten Schritt werden überschüssige Mn(CpEt)₂- Gas-moleküle entfernt und der FBR mit Stickstoff gespült.

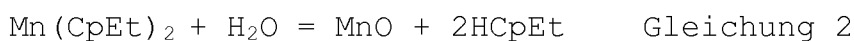
In einem dritten Schritt wird Wasserdampf als zweiter Reaktant aus einem Vorratsbehälter 24 über eine Leitung 25 in den FBR eingeleitet. Der Wasserdampf reagiert sofort mit dem Mn(CpEt)₂-Komplex unter Bildung von Manganoxid und dem volatilen Ethylcyclopentadien. Die Fragmentierung des Mn(CpEt)₂-Komplexes erfolgt zwischen dem Mangan-Atom und dem negativ geladenen, aromatischen Fünfringsystem.

In einem vierten Schritt werden das volatile Ethylcyclopentadien und der überschüssige Wasserdampf entfernt. Der Vakuumbehälter und die beschichteten Nadeln werden mit Stickstoff gespült.

Die beschriebenen Abscheidungsprozesse und die beiden Spül-/Evakuierungsprozesse zwischen den schichtbildenden Schritten umfassen einen Abscheidezyklus, der mehrmals wiederholt wird. Jeder Einzelprozess läuft vollständig ab. Das $\text{Mn}(\text{CpEt})_2$ und der Wasserdampf werden sequentiell in die FBR-Kammer geleitet und auf der ATO-Oberfläche der Titandioxid-Nadeln solange chemisorbiert, bis die gesamte ATO-Oberfläche belegt ist. Danach finden keine weiteren Adsorptionsvorgänge statt. Die Einwirkdauer der einzelnen Schritte wird so gewählt dass in einer adäquaten Zeit die gerade eingeleitete Komponente mit der ATO-Oberfläche reagiert und der überschüssige Dampf, sowie die Nebenprodukte aus der Vakuumkammer 21 entfernt werden. Die Adsorptionszeit von $\text{Mn}(\text{CpEt})_2$, die Spaltungszeit in MnO und Ethylcyclopentadien und Spülzeiten zwischen den Schicht- bildenden Vorgängen liegen in der Größenordnung von Sekunden. Durch diese Art der Prozessführung begrenzen sich die Oberflächenreaktionen selbst, so dass eine reproduzierbare Manganoxidschicht als äußere Lage 13 mit kalkulierbarer Zusammensetzung abgeschieden wird. Das abgeschiedene Manganoxid wächst mit jedem nachfolgenden Zyklus.

Die Anzahl der notwendigen Prozesszyklen, die Einwirkzeit der Beschichtungsreaktanten, sowie die Mengenbelegung an Bis(ethylcyclopentadienyl)- Mangan (II) und Wasserdampf pro Flächeneinheit und Zyklus richten sich nach der Größe (Breite u. Länge), Anzahl der Titandioxidnadeln und Schichtdicke des Mangandioxids.

Die Umsetzung (Gleichung 2) von $\text{Mn}(\text{CpEt})_2$ mit Wasserdampf lautet:



Anschließend werden die mit Mangan(II)oxid beschichteten Titandioxid-Nadeln bei 425°C in Gegenwart von Luftsauerstoff mehrere Stunden kalziniert, um Braunstein zu erhalten.

Figur 7 und Figur 8 stellen verschiedene Ausführungsbeispiele von erfindungsgemäßen Bauteilen oder Schichten dar, die eine Matrix 26 beispielsweise aus Kunststoff aufweisen. In dieser Matrix sind gemäß Figur 7 Partikel 16 in Form von beschichteten Titanoxidnadeln untergebracht. Gemäß Figur 8 sind alternativ zu Titanoxidnadeln Flakes 27 verwendet. Es wird deutlich, dass sowohl die Flakes 27 als auch die Partikel 16 an der Oberfläche frei liegen und auf diese Weise ihre antimikrobiellen Eigenschaften entfalten können.

Bezugszeichenliste

	11	Nadeln
	12	innere Lage (ATO)
5	13	äußere Lage (Braunstein)
	14	Gas
	15	Verteiler
	16	Partikel
	17	Partikelfilter
10	18	Ultraschallgeber
	19	Ultraschallgenerator
	20	Heizmanschette
	21	Vakuumkammer
	22	Bubbler
15	23	Entnahmerohr
	24	Vorratsbehälter
	25	Leitung
	26	Matrix
	27	Flakes
20		

Patentansprüche

1. Partikel mit einer antimikrobiellen Oberfläche
dadurch gekennzeichnet,
5 dass die Partikel mit einer Schicht (12, 13) ausgestattet
sind, die sowohl Antimon-Zinnoxid als auch Manganoxid ent-
hält.
2. Partikel nach Anspruch 1,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel die Form von Flakes und/oder Plättchen
und/oder Nadeln (11) haben.
3. Partikel nach einem der voranstehenden Ansprüche,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass die Schicht +11 aus einer inneren Lage (12) aus Antimon-
Zinnoxid und einer porösen äußeren Lage (13) aus Manganoxid
besteht.
- 20 4. Werkstoff zur Herstellung einer Beschichtung oder eines
Bauteils, aufweisend einen Matrixwerkstoff und Partikel (16)
zur Einlagerung in eine aus dem Matrixwerkstoff zu bildenden
Matrix,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die Partikel (16) nach einem der voranstehenden Ansprü-
che aufgebaut sind.
5. Werkstoff nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass der Matrixwerkstoff aus einem Kunststoffgranulat be-
steht.
6. Werkstoff nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
35 dass die Partikel (16) auf der Oberfläche des Kunststoffgra-
nulats angelagert sind.
7. Werkstoff nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,
dass der Matrixwerkstoff aus einem Lack besteht, in dem die
Partikel (16) dispergiert sind.

5 8. Werkstoff nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Matrixwerkstoff in einem Elektrolyt ionisiert vor-
liegt, wobei die Partikel (16) in dem Elektrolyt dispergiert
sind.

10

9. Verfahren zum Erzeugen von Partikeln nach einem der An-
sprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

15

dass mit Antimon-Zinnoxid beschichtete Partikel verwendet
werden und diese mit einem Synproportionierung-
Präzipitationsverfahren nasschemisch mit Manganoxid beschich-
tet werden, wobei folgende Schritte in der angegebenen Rei-
henfolge durchlaufen werden:

20

- Suspendieren der Partikel (16) in Wasser
- Zuführen der so erhaltenen Partikelsuspension zu einer
Mangan(II)nitratlösung,
- Einstellen eines pH-Wertes von 8 durch Zuführen von
Ammoniak,
- tröpfchenweises Zugeben von Kaliumpermanganatlösung un-
ter ständigem Rühren,
- Abfiltrieren der beschichteten Partikel.

25

10. Verfahren zu Erzeugen von Partikeln nach einem der An-
sprüche 1 bis 3,

30

dadurch gekennzeichnet,

dass mit Antimon-Zinnoxid beschichtete Partikel verwendet
werden und diese mit einem Verfahren zur Atomlagenabscheidung
(ALD) mit Manganoxid beschichtet werden, wobei folgende
Schritte in der angegebenen Reihenfolge durchlaufen werden:

35

- Abscheiden von Manganprecursoren als ersten Reaktanden,
- Einbringen von Wasserdampf als zweiten Reaktanden,
- Oxidieren des Manganprecursors in Anwesenheit von Sauer-
stoff.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren in einem Wirbelstromreaktor durchgeführt
5 wird.

FIG 1

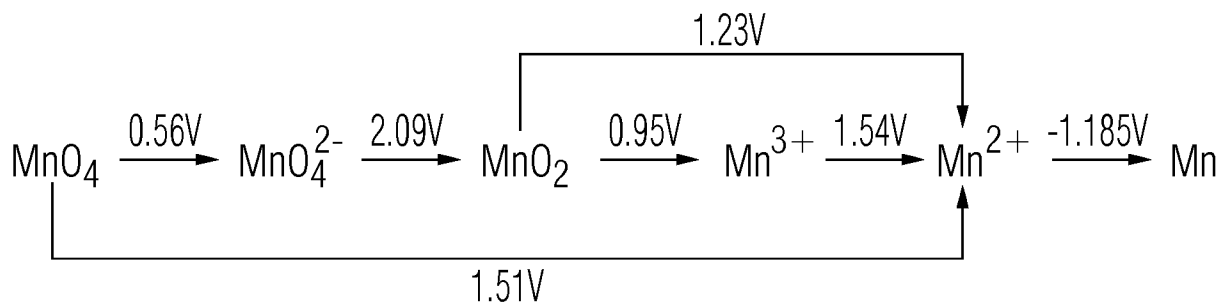


FIG 2

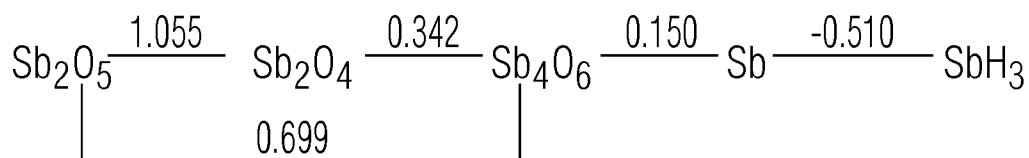


FIG 3

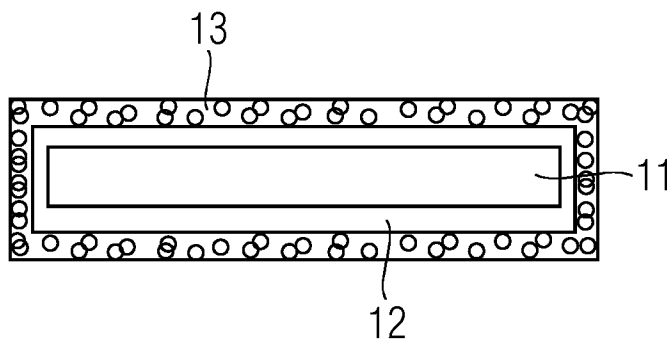


FIG 4

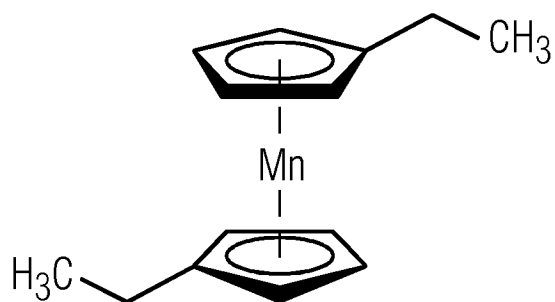


FIG 5

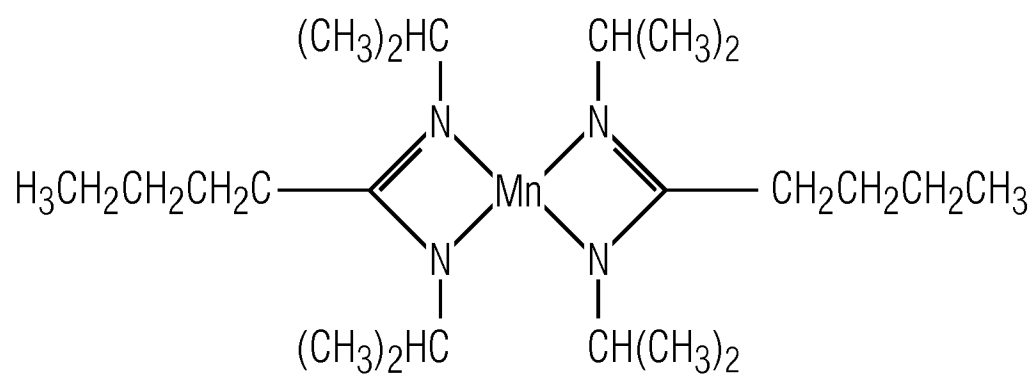


FIG 6

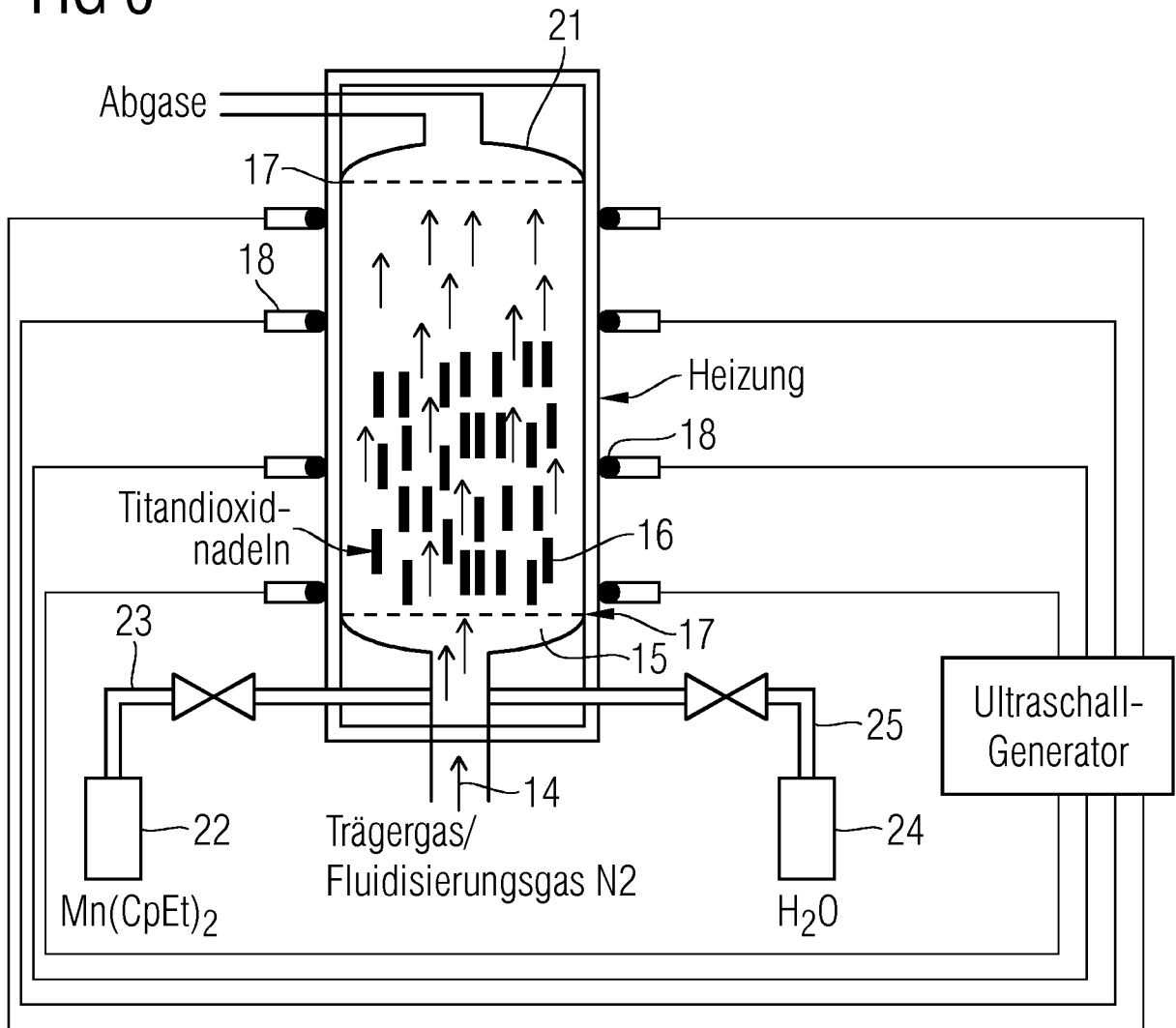


FIG 7

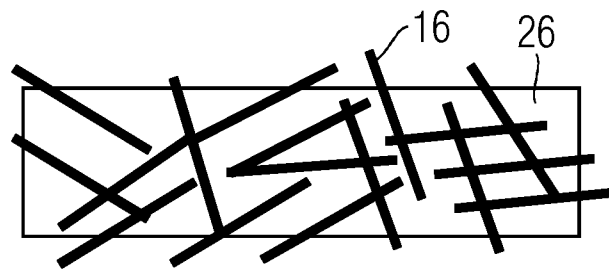
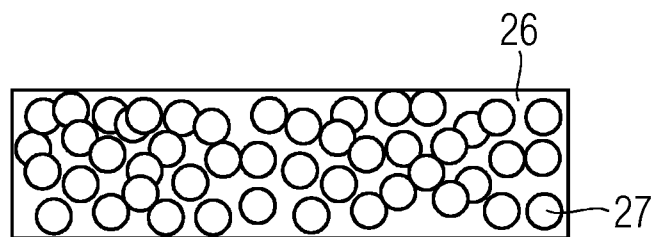


FIG 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/054949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09C 1/36</i> (2006.01)i; <i>C09C 3/06</i> (2006.01)i; <i>A01N 59/16</i> (2006.01)i; <i>A61L 2/232</i> (2006.01)i; <i>C23C 16/455</i> (2006.01)i; <i>A01N 25/26</i> (2006.01)i		
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) C09C; A01N; A61L; C23C		
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) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010057969 A1 (SIEMENS AG [DE]; DOYE CHRISTIAN [DE]; KRUEGER URSUS [DE]; PYRITZ UWE [DE]) 27 May 2010 (2010-05-27) claims 1, 12	1-11
A	ZHANG ZHIQIANG ET AL. "Facile synthesis of ATO/MnO ₂ core-shell architectures for electrochemical capacitive energy storage" <i>CERAMICS INTERNATIONAL</i> , Vol. 40, No. 7, 14 March 2014 (2014-03-14), pages 10309-10315 DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2014.03.002 ISSN: 0272-8842, XP028651260 the whole document	1-11
A	DAVIES R ET AL. "ENGINEERED PARTICLE SURFACES" <i>ADVANCED MATERIALS, WILEY-VCH GERMANY, DE</i> , Vol. 10, No. 15, 20 October 1998 (1998-10-20), pages 1264-1270 DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199810)10:15<1264::AID-ADMA1264>3.3.CO;2-O ISSN: 0935-9648, XP000783195 paragraph [0004]	1-11
A	EP 2933230 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 21 October 2015 (2015-10-21) claim 1	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 application or patent 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 29 March 2019		Date of mailing of the international search report 08 April 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Gerwann, Jochen Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/054949

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2010057969	A1	27 May 2010	BR	PI0920981	A2	18 August 2015
				CN	102223801	A	19 October 2011
				DE	102008059164	B3	01 July 2010
				EP	2352377	A1	10 August 2011
				RU	2011125930	A	27 December 2012
				US	2011229728	A1	22 September 2011
				WO	2010057969	A1	27 May 2010

EP	2933230	A1	21 October 2015	CN	105017841	A	04 November 2015
				EP	2933230	A1	21 October 2015
				JP	6398847	B2	03 October 2018
				JP	2016014132	A	28 January 2016
				KR	20150119802	A	26 October 2015
				TW	201604136	A	01 February 2016
				US	2015299417	A1	22 October 2015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C09C1/36 C09C3/06 A01N59/16 A61L2/232 C23C16/455	
ADD.	A01N25/26	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09C A01N A61L C23C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/057969 A1 (SIEMENS AG [DE]; DOYE CHRISTIAN [DE]; KRUEGER URSUS [DE]; PYRITZ UWE []) 27. Mai 2010 (2010-05-27) Ansprüche 1, 12	1-11
A	ZHANG ZHIQIANG ET AL: "Facile synthesis of ATO/MnO ₂ core-shell architectures for electrochemical capacitive energy sto", CERAMICS INTERNATIONAL, Bd. 40, Nr. 7, 14. März 2014 (2014-03-14), Seiten 10309-10315, XP028651260, ISSN: 0272-8842, DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2014.03.002 das ganze Dokument	1-11
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29. März 2019		08/04/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gerwann, Jochen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DAVIES R ET AL: "ENGINEERED PARTICLE SURFACES", ADVANCED MATERIALS, WILEY-VCH GERMANY, DE, Bd. 10, Nr. 15, 20. Oktober 1998 (1998-10-20), Seiten 1264-1270, XP000783195, ISSN: 0935-9648, DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199810)10:15<1264: :AID-ADMA1264>3.3.CO;2-0 Absatz [0004]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11
A	<p>EP 2 933 230 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 21. Oktober 2015 (2015-10-21) Anspruch 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/054949

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010057969 A1	27-05-2010	BR PI0920981 A2	18-08-2015
		CN 102223801 A	19-10-2011
		DE 102008059164 B3	01-07-2010
		EP 2352377 A1	10-08-2011
		RU 2011125930 A	27-12-2012
		US 2011229728 A1	22-09-2011
		WO 2010057969 A1	27-05-2010

EP 2933230 A1	21-10-2015	CN 105017841 A	04-11-2015
		EP 2933230 A1	21-10-2015
		JP 6398847 B2	03-10-2018
		JP 2016014132 A	28-01-2016
		KR 20150119802 A	26-10-2015
		TW 201604136 A	01-02-2016
		US 2015299417 A1	22-10-2015
