

(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  
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/014274 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 3/00, 3/37
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06755
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Juni 2002 (19.06.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 37 978.1 2. August 2001 (02.08.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH** [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OTTERSACH, Peter** [DE/DE]; Zum Beuel 14, 51570 Windeck (DE). **SOSNA, Friedrich** [DE/DE]; Holunderweg 4, 46286 Dorsten (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH**; Intellectual Property Management, Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

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



**WO 03/014274 A1**

(54) Title: ANTIMICROBIAL CLEANING AGENT

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELLE REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to an antimicrobial cleaning agent and disinfectant based on antimicrobial polymers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein antimikrobielle Reinigungs- und Desinfektionsmittel auf der Basis von antimikrobiellen Polymeren.

### Antimikrobielle Reinigungsmittel

Die Erfindung betrifft Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die antimikrobielle Polymere enthalten.

5

Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen, Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar zum Verderben der Ware sowie  
10 zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher führen können.

Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbesondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind Bakterien fernzuhalten von  
15 Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen, insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Krankenhäusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Daneben gibt es auch eine Reihe technischer Systeme, die durch mikrobiellen Bewuchs in ihrer  
20 Leistungsfähigkeit stark eingeschränkt oder aber sogar gänzlich unbrauchbar werden. Insbesondere Systeme zur Stofftrennung, wie z.B. Membranen oder Filter, werden durch mikrobielle Ablagerungen und Bewuchs stark beeinträchtigt. So verkürzt z.B. bei der Meerwasserentsalzung der Bewuchs der Systeme mit Meeresalgen die Laufzeiten oft beträchtlich. Bei anderen Systemen, wie z. B. der Tiefenfiltration, kann der Filterkuchen durch  
25 aufgewachsene Biofilme vorzeitig verstopfen. Dem versucht man bei der Querstromfiltration durch Einsatz einer definierten Strömung quer zur Filtrationsebene zu begegnen, was sich in der Praxis aber bisher als nicht ausreichend zur Verhinderung des Aufwachsens von Biofilmen gezeigt hat.

30 Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und massiv antimikrobiell

wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

- 5 Daneben werden diese Verbindungen rasch verbraucht, so dass entweder die Schutzwirkung nach einer relativ kurzen Phase verpufft oder aber ein erneuter Einsatz dieser toxischen Substanzen vonnöten ist.

Man denke in diesem Zusammenhang z.B. an den Einsatz von WC-Reinigern, die bereits durch den folgenden Spülprozess entfernt werden und ins Abwasser gelangen.

- 10 Analoges gilt für Bad- und Haushaltsreiniger.

- Als Alternative hierzu werden Substanzen gesucht, die über einen längeren Zeitraum hinweg eine effiziente mikrobizide Wirkung zeigen, sich möglichst wenig bis gar nicht toxisch gegenüber höheren Organismen verhalten, nicht in die Raumluft abgegeben werden und sich so problemlos wie konventionelle Reinigungs- bzw. Desinfektionsmittel anwenden lassen.

- Antimikrobielle Polymere, sind z. B. aus der europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 bzw. den Patentanmeldungen DE 100 24 270, DE 100 22 406, PCT/EP00/06501, DE 100 14 726, DE 100 08 177, PCT/EP00/06812, PCT/EP00/06487, PCT/EP00/06506, PCT/EP00/02813, 20 PCT/EP00/02819, PCT/EP00/02818, PCT/EP00/02780, PCT/EP00/02781, PCT/EP00/02783, PCT/EP00/02782, PCT/EP00/02799, PCT/EP00/02798, PCT/EP00/00545, PCT/EP00/00544, bekannt.

- Diese Polymere enthalten keine niedermolekularen Bestandteile; die antimikrobiellen 25 Eigenschaften sind auf den Kontakt von Bakterien mit der Oberfläche zurückzuführen.

Die Wirkung dieser Polymere ist an Oberflächen, d. h. an den Kontakt des Bakteriums mit einer Oberfläche, die antimikrobielle Polymere enthält, gebunden.

- 30 Es bestand daher die Aufgabe, ein Reinigungs- und Desinfektionsmittel zu finden, deren Wirkung über einen längeren Zeitraum wie niedermolekulare Verbindungen anhält, und gleichzeitig nicht an eine Oberfläche fixiert ist.

Es wurde gefunden, dass sich mikrobizide Reinigungs- und Desinfektionsmittel auf Basis von antimikrobiellen Polymeren herstellen lassen, die hervorragende mikrobizide Wirkungen mit einem guten toxikologischen Verhalten gegenüber höheren Organismen verbinden.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Reinigungs- und Desinfektionsmittel, enthaltend 0,01 – 70 Gew.-% mindestens eines antimikrobiellen Polymers.

Es ist möglich, die antimikrobiellen Polymere handelsüblichen Reinigungs- und Desinfektionsmitteln, deren Vorstufen oder Teilabmischungen zuzusetzen. Die  
10 erfindungsgemäßen Reinigungs- und Desinfektionsmittel können daher auch andere mikrobizide Mittel wie z. B. Hypochloride, Formalin, Persauerstoff- und Chlorverbindungen, Alkohole und Phenole, Trichlosan (5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol, Terpene, Geraniol, D-Limonen, Biguanide, quartäre Ammoniumverbindungen, Benzalkoniumchlorid oder Didecyldimonium-Chlorid enthalten. Durch Zusatz der antimikrobiellen Polymere können  
15 die anderen, im Allgemeinen toxikologisch bedenklichen Mikrobizide, in ihrer Einsatzkonzentration verringert werden, ohne den antimikrobiellen Effekt der Reinigungs- und Desinfektionsmittel zu verschlechtern. In Einzelfällen kann sogar gänzlich auf die Zugabe weiterer Mikrobizider Substanzen verzichtet werden.

- 20 Als weitere Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Reinigungs- und Desinfektionsmittel sind zu nennen Persauerstoff- und Chlorverbindungen (Toilettenreiniger), Alkohole und Phenole, Desinfektionsmittel wie Trichlosan (5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol, Terpene wie z.B. Geraniol und D-Limonen, Biguanide und quartäre Ammoniumverbindungen wie z. B. Benzalkoniumchlorid oder Didecyldimonium-Chlorid.

25

Diese Verbindungen können optional in einer Konzentration von 0,1 – 10 Gew.-% zugesetzt werden.

- Die antimikrobiellen Polymere können im Verlauf des Herstellungsverfahrens der Reinigungs-  
30 und Desinfektionsmittel oder im Anschluß daran zugesetzt werden.

Reinigungs- und Desinfektionsmittel, insbesondere WC-/Bad- und Haushaltsreiniger, lassen

sich so ohne die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik mikrobizid ausrüsten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Reiniger als sanitäre Oberflächenreiniger in der Lebensmittelindustrie, in Krankenhäusern oder der Milch- und Landwirtschaft, als Algizid für  
5 Schwimmbäder, Springbrunnen oder Kühltürme verwendet werden.

Die so hergestellten antimikrobiellen Reinigungs- und Desinfektionsmitteln lassen sich wie konventionelle Reinigungs- und Desinfektionsmitteln anwenden. So ist ein Aufsprühen auf zu desinfizierende Flächen ebenso durchführbar wie die Auftragung durch Schwämme oder  
10 direktes Ausgießen, ebenso durch Pinsel oder analoge Auftrageverfahren, weiterhin in retardierender Form, z.B. in Vorratsbehältern, die unmittelbar in ein WC eingehängt werden und kontinuierlich Produkt abgeben. Auch die Zugabe von weiteren Substanzen, wie z.B. Duftstoffen, ändert an den antimikrobiellen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Erzeugnisse im Allgemeinen nichts und ist daher im Einzelfall problemlos möglich. Die speziellen  
15 Eigenschaften der antimikrobiellen Polymere führen im Verlauf der Anwendung im Allgemeinen zur Ausbildung von dünnen Filmen auf den behandelten Flächen. Diese Filme wirken über einen längeren Zeitraum antimikrobiell und müssen nur nach mechanischer Entfernung, z.B. durch wasserbedingte Erosion, erneuert bzw. ersetzt werden.

20 Durch die beschriebenen Vorgehensweisen erhält man antimikrobiell ausgerüstete Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die sowohl die erforderlichen anwendungstechnischen Eigenschaften für die gestellten Aufgaben als auch die biochemische Hemmwirkung für das Mikrobewachstum in nahezu idealer Weise miteinander verbinden. Da das antimikrobielle Polymer keine niedermolekularen Bestandteile in die Umwelt und damit Raumluft oder das  
25 Abwasser freigesetzt, können solche Systeme unproblematisch eingesetzt werden, ohne dass mit einem toxikologisch bedenklichen Übertritt von Bioziden aus dem Produkt zu rechnen ist.

Bevorzugt werden zur Herstellung der antimikrobiellen Polymere Stickstoff- und Phosphorfunctionalisierte Monomere eingesetzt. Insbesondere werden diese Polymere aus  
30 mindestens einem der folgenden Monomere hergestellt:

Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Acrylsäure-3-

dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammonium-chlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid, 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether und/oder 3-Aminopropylvinylether.

10

Optional können bei der Herstellung der antimikrobielle Polymere weitere aliphatisch ungesättigte Monomere Verwendung finden. Hierbei handelt es sich insbesondere um Acrylate oder Methacrylate, z. B. Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol oder seine Derivate, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinyllessigsäure, Vinylacetat oder

15 Vinylester, insbesondere z. B. Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester und/oder Acrylsäure-tert.-butylester.

20 Der Anteil der antimikrobiellen Polymere in den Reinigungs- und Desinfektionsmitteln kann 0.01 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 0.1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% betragen. Als Alternative zur direkten Beimengung der antimikrobiellen Polymere in fester granulierter oder gelöster Form bietet sich darüber hinaus noch die Zugabe einer auf Basis eines antimikrobiellen Polymers hergestellten antimikrobiellen wäßrigen Emulsion oder

25 Dispersion an.

Die erfindungsgemäßen Reinigungs- und Desinfektionsmittel können flüssig (z. B. wässrige Lösung), fest (z. B. Urinstein) oder pastös sein.

Weitere Inhaltsstoffe umfassen z. B. Tenside, Wasser, Alkohole, Scheuerpulver oder

30 Antistatika.

### **Verwendung der modifizierten Substrate**

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen Reinigungs- und Desinfektionsmitteln als flüssiger, fester oder pastöser, WC-Reiniger, in Urinsteinen, als Zusatz in Wasser für Schwimmbäder, als Reiniger für Computer-Monitore, -Mäuse oder Tastaturen oder als Bodenreiniger in Krankenhäusern.

5

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, welche die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

10

**Beispiel 1:**

45 mL tert.-Butylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 230 mL Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,4 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethanol unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird anschließend in 200 ml Aceton gelöst, danach wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen und für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

20

**Beispiel 1a:**

5 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 100 mL Ethanol gelöst und in eine handelsübliche Sprühflasche gegeben, wie sie z.B. für auch für Bad- und WC-Reiniger Verwendung findet. Eine handelsübliche Keramikachel, wie sie im Sanitärbereich breite Verwendung findet, wird in Stücke von 2 mal 3 cm geschnitten und sodann unter Verwendung der Sprühflasche mit einem Teil des Inhaltes der Flasche derart besprüht, dass die Oberflächen der Kachelstücke abgedeckt sind. Nach Ablauf von 5 Sekunden werden die so behandelten Kacheln mit jeweils 50 mL Wasser abgespült, was den Effekt einer Toilettenspülung simuliert.

30

**Beispiel 1b:**

Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 1a wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von Pseudomonas

aeruginosa enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  Keime pro mL gesunken.

5 Beispiel 1c:

Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 1a wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine  
10 Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 1d:

Je ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 1a wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft.  
15 Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden ist auf keinem der behandelten Kachelstücke ein Bewuchs feststellbar.

Beispiel 1e:

Die behandelten Kachelfragmente aus Beispiel 1a werden alle 30 Minuten insgesamt 20 mal  
20 mit 50 mL Wasser abgespült, um den Effekt einer im Gebrauch stehenden Toilettenspülung zu simulieren.

Beispiel 1f:

Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 1e wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas*  
25 *aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  Keime pro mL gesunken.

Beispiel 1g:

30 Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 1e wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt.

Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  Keime pro mL gesunken.

Beispiel 1h:

- 5 Je ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 1e wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist auf keinem der behandelten Kachelstücke ein Bewuchs feststellbar.

10

Beispiel 1i:

- 5 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 100 mL Ethanol gelöst und in eine handelsübliche Sprühflasche gegeben, wie sie z.B. für auch für Bad- und WC-Reiniger Verwendung findet. Ein handelsübliches Stahlblech, wie es im Sanitärbereich Verwendung findet, wird in Stücke  
15 von 2 mal 3 cm geschnitten und sodann unter Verwendung der Sprühflasche mit einem Teil des Inhaltes der Flasche derart besprüht, dass die Oberflächen der Stahlstücke abgedeckt sind. Nach Ablauf von 5 Sekunden werden die so behandelten Stücke mit jeweils 50 mL Wasser abgespült, was den Effekt einer Toilettenspülung simuliert.

Beispiel 1j:

- 20 Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Stahlfragmentes aus Beispiel 1i wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  Keime pro mL gesunken.

25

Beispiel 1k:

Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Stahlfragmentes aus Beispiel 1i wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt.

30

Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

**Beispiel 11:**

Je ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Stahlfragmentes aus Beispiel 1i wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden Kontrollproben ist auf keinem der behandelten Stahlfragmente ein Bewuchs feststellbar.

**Beispiel 2:**

10 40 mL Dimethylaminopropylmethacrylamid (Fa. Aldrich) und 200 mL Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,4 g Azobisisobutyronitril gelöst in 20 mL Ethanol unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen und für 24  
15 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird anschließend in 200 ml Aceton gelöst, danach wird der Reaktionsmischung das Lösemittel durch Destillation entzogen und für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Das Reaktionsprodukt wird im Anschluß fein zermörsert.

**Beispiel 2a:**

20 5 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 100 mL Ethanol gelöst und in eine handelsübliche Sprühflasche gegeben, wie sie z.B. für auch für Bad- und WC-Reiniger Verwendung findet. Eine handelsübliche Keramikachel, wie sie im Sanitärbereich breite Verwendung findet, wird in Stücke von 2 mal 3 cm geschnitten und sodann unter Verwendung der Sprühflasche mit  
25 einem Teil des Inhaltes der Flasche derart besprüht, dass die Oberflächen der Kachelstücke abgedeckt sind. Nach Ablauf von 5 Sekunden werden die so behandelten Kacheln mit jeweils 50 mL Wasser abgespült, was den Effekt einer Toilettenspülung simuliert.

**Beispiel 2b:**

30 Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 2a wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden

geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  Keime pro mL gesunken.

Beispiel 2c:

- 5 Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 2a wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

10

Beispiel 2d:

- Je ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 2a wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden ist auf keinem der behandelten Kachelstücke ein Bewuchs feststellbar.

15

Beispiel 2e:

- Die behandelten Kachelfragmente aus Beispiel 2a werden alle 30 Minuten insgesamt 20 mal mit 50 mL Wasser abgespült, um den Effekt einer im Gebrauch stehenden Toilettenspülung zu simulieren.

20

Beispiel 2f:

- Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 2e wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  Keime pro mL gesunken.

25

Beispiel 2g:

- 30 Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 2e wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt.

Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  Keime pro mL gesunken.

Beispiel 2h:

- 5 Je ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 2e wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden ist auf keinem der behandelten Kachelstücke ein Bewuchs feststellbar.

10

Beispiel 3:

- 10 g 3-Aminopropyl-vinylether (Fa. Aldrich), 10 g Methacrylsäuremethylester (Fa. Aldrich), und 100 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65 °C erhitzt. Danach werden 0,2 g Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethylketon unter  
15 Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70 °C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,8 l VE-Wasser eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filterrückstand mit 100 ml VE-Wasser gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

20

Beispiel 3a:

- 5 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 100 mL Ethanol gelöst und in eine handelsübliche Sprühflasche gegeben, wie sie z.B. für auch für Bad- und WC-Reiniger Verwendung findet. Eine handelsübliche Keramikachel, wie sie im Sanitärbereich breite Verwendung findet, wird  
25 in Stücke von 2 mal 3 cm geschnitten und sodann unter Verwendung der Sprühflasche mit einem Teil des Inhaltes der Flasche derart besprüht, dass die Oberflächen der Kachelstücke abgedeckt sind. Nach Ablauf von 5 Sekunden werden die so behandelten Kacheln mit jeweils 50 mL Wasser abgespült, was den Effekt einer Toilettenspülung simuliert.

30 Beispiel 3b:

- Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 3a wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas*

aeruginosa enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^2$  Keime pro mL gesunken.

5 Beispiel 3c:

Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 3a wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine  
10 Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 3d:

Je ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 3a wird mit Chlorella sp., Trentepohlia sp., Gloeocapsa sp. Calothrix sp. und Aspergillus niger beimpft.  
15 Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden ist auf keinem der behandelten Kachelstücke ein Bewuchs feststellbar.

Beispiel 3e:

Die behandelten Kachelfragmente aus Beispiel 3a werden alle 30 Minuten insgesamt 20 mal  
20 mit 50 mL Wasser abgespült, um den Effekt einer im Gebrauch stehenden Toilettenspülung zu simulieren.

Beispiel 3f:

Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 3e wird auf den  
25 Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^2$  Keime pro mL gesunken.

30 Beispiel 3g:

Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 3e wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von Staphylococcus

aureus enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^2$  Keime pro mL gesunken.

5 **Beispiel 3h:**

Je ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 3e wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden ist auf keinem der behandelten Kachelstücke ein Bewuchs feststellbar.

10

**Beispiel 4:**

8 mL tert.-Butylaminoethylmethacrylat (Fa. Aldrich), 22 g Triton X 405 (Fa. Aldrich), 100 mL VE-Wasser und 0,3 g Kaliumperoxodisulfat (Fa. Aldrich) werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 60 °C erhitzt. Danach werden über einen Zeitraum von 4  
15 Stunden weitere 90 mL tert.-Butylaminoethylmethacrylat zugetropft. Anschließend rührt man die Mischung noch weitere 2 Stunden bei 60 °C, danach läßt man die entstandene Emulsion auf Raumtemperatur abkühlen.

**Beispiel 4a:**

20 10 g des Produktes aus Beispiel 4 werden mit in 40 mL Wasser verdünnt und in eine handelsübliche Sprühflasche gegeben, wie sie z.B. für auch für Bad- und WC-Reiniger Verwendung findet. Eine handelsübliche Keramikachel, wie sie im Sanitärbereich breite Verwendung findet, wird in Stücke von 2 mal 3 cm geschnitten und sodann unter Verwendung der Sprühflasche mit einem Teil des Inhaltes der Flasche derart besprüht, dass die Oberflächen  
25 der Kachelstücke abgedeckt sind. Nach Ablauf von 5 Sekunden werden die so behandelten Kacheln mit jeweils 50 mL Wasser abgespült, was den Effekt einer Toilettenspülung simuliert.

**Beispiel 4b:**

30 Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 4a wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit

ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  Keime pro mL gesunken.

Beispiel 4c:

Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 4a wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 4d:

Je ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 4a wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden ist auf keinem der behandelten Kachelstücke ein Bewuchs feststellbar.

Beispiel 4e:

Die behandelten Kachelfragmente aus Beispiel 4a werden alle 30 Minuten insgesamt 20 mal mit 50 mL Wasser abgespült, um den Effekt einer im Gebrauch stehenden Toilettenspülung zu simulieren.

Beispiel 4f:

Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 4e wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  Keime pro mL gesunken.

Beispiel 4g:

Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 4e wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^2$  Keime pro mL gesunken.

Beispiel 4h:

Je ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Kachelfragmentes aus Beispiel 4e wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft. Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden ist auf keinem der behandelten Kachelstücke ein Bewuchs feststellbar.

Beispiel 4i:

10 g des Produktes aus Beispiel 4 werden mit in 40 mL Wasser verdünnt und in eine handelsübliche Sprühflasche gegeben, wie sie z.B. für auch für Bad- und WC-Reiniger Verwendung findet. Ein handelsübliches Stahlblech, wie es im Sanitärbereich Verwendung findet, wird in Stücke von 2 mal 3 cm geschnitten und sodann unter Verwendung der Sprühflasche mit einem Teil des Inhaltes der Flasche derart besprüht, dass die Oberflächen der Stahlstücke abgedeckt sind. Nach Ablauf von 5 Sekunden werden die so behandelten Stücke mit jeweils 50 mL Wasser abgespült, was den Effekt einer Toilettenspülung simuliert.

15

Beispiel 4j:

Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Stahlfragmentes aus Beispiel 4i wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  Keime pro mL gesunken.

Beispiel 4k:

Ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Stahlfragmentes aus Beispiel 4i wird auf den Boden eines Becherglases gelegt, das 10 mL einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* enthält. Das so vorbereitete System wird nun für die Dauer von 4 Stunden geschüttelt. Danach wird 1 mL der Testkeimsuspension entnommen. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 4l:

Je ein 2 mal 3 cm großes Stück eines behandelten Stahlfragmentes aus Beispiel 4i wird mit *Chlorella* sp., *Trentepohlia* sp., *Gloeocapsa* sp. *Calothrix* sp. und *Aspergillus niger* beimpft.

Diese Proben werden im Anschluß für 3 Wochen in einen Brutschrank verbracht. Im Gegensatz zu mitlaufenden ist auf keinem der behandelten Stahlfragmente ein Bewuchs feststellbar.

**Patentansprüche:**

1. Antimikrobielle Reinigungs- und Desinfektionsmittel, enthaltend 0,01 – 70 Gew.-% mindestens eines antimikrobiellen Polymers.  
5
2. Antimikrobielle Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie das antimikrobielle Polymer in fester, gelöster, emulgierter oder dispergierter Form enthalten.  
10
3. Antimikrobielle Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungs- oder Desinfektionsmittel flüssig sind.  
15
4. Antimikrobielle Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungs- oder Desinfektionsmittel fest oder pastös sind.  
20
5. Antimikrobielle Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobiellen Polymere aus stickstoff- und/oder phosphorfunktionalisierten Monomeren hergestellt werden.  
25
6. Antimikrobielle Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobiellen Polymere aus mindestens einem der folgenden Monomere hergestellt wurden:  
30  
Methacrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester,  
Methacrylsäure-2-diethylaminomethylester, Acrylsäure-2-tert.-butylaminoethylester,  
Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-  
2-dimethylaminoethylester, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropyl-  
methacrylamid, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, 2-Methacryloyloxy-

ethyltrimethylammoniummethosulfat, Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 3-Methacryloylaminopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid, 2-Methacryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyltrimethylammoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumbromid, Allyltriphenylphosphoniumchlorid, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, 2-Diethylaminoethylvinylether und/oder 3-Aminopropylvinylether.

7. Antimikrobielle Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobiellen Polymere noch mindestens ein weiteres aliphatisch ungesättigtes Monomer aus der Gruppe Acrylate oder Methacrylate, z. B. Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat, Styrol oder seine Derivate, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinylessigsäure, Vinylacetat oder Vinylester, insbesondere z.B. Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurebutylester und/oder Acrylsäure-tert.-butylester enthalten.
8. Antimikrobielle Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungs- und Desinfektionsmittel mindestens ein weiteres, mikrobizides Mittel aus der Gruppe Hypochlorid, Formalin, Persauerstoff- und Chlorverbindungen, Alkohole und Phenole, Trichlosan (5-Chloro-2-(2,4-dichlorphenoxy)phenol, Terpene, Geraniol, D-Limonen, Biguanide, quartäre Ammoniumverbindungen, Benzalkoniumchlorid oder Didecyldimonium-Chlorid enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/06755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C11D3/00 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 24543 A (BAUSCH & LOMB) 20 May 1999 (1999-05-20) page 11, line 3 - line 14 claim 1	1-3, 5, 8
X	EP 0 591 024 A (THUASNE & CIE ;INST TEXTILE DE FRANCE (FR)) 6 April 1994 (1994-04-06) claims 1-10	1-3, 5, 8
X	US 4 755 327 A (BERNARDUCCI ERNEST ET AL) 5 July 1988 (1988-07-05) claims 1, 11-13	1-3, 5, 8
X	WO 90 06125 A (OLIN CORP) 14 June 1990 (1990-06-14) page 2, line 1 - page 3, line 22 page 6, line 23 - line 25	1-5, 7
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2002

Date of mailing of the international search report

19/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richards, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP 02/06755

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 100 24 270 A (CREAVIS TECH & INNOVATION-GMBH) 22 November 2001 (2001-11-22) cited in the application claims 1,25 ---	1-3,5
X	EP 0 602 254 A (OTSUKA KAGAKU KK) 22 June 1994 (1994-06-22) claims 1-4 ---	1-3,5
X	GB 2 304 286 A (RHONE POULENC CHEMICALS) 19 March 1997 (1997-03-19) page 7, line 17 - line 23; claims 1,8 ---	1-3,5
X	EP 0 359 574 A (ALCON LAB INC) 21 March 1990 (1990-03-21) claims 1,2 ---	1-3,5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200161 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 2001-549853 XP002218311 & WO 01 51530 A (FANCL CORP); 19 July 2001 (2001-07-19) abstract ---	1-4
X	US 3 428 680 A (WALKER GEORGE B ET AL) 18 February 1969 (1969-02-18) claim 1 -----	1,5,8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06755

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9924543	A	20-05-1999	AU 737541 B2	23-08-2001
			AU 1583899 A	31-05-1999
			BR 9814012 A	26-09-2000
			CA 2307566 A1	20-05-1999
			CN 1278863 T	03-01-2001
			EP 1030903 A1	30-08-2000
			JP 2001522673 T	20-11-2001
			WO 9924543 A1	20-05-1999
			US 6153568 A	28-11-2000
EP 0591024	A	06-04-1994	FR 2695800 A1	25-03-1994
			AT 168241 T	15-08-1998
			AU 672996 B2	24-10-1996
			AU 4758193 A	31-03-1994
			CA 2106736 A1	24-03-1994
			CZ 9301975 A3	13-07-1994
			DE 69319686 D1	20-08-1998
			DE 69319686 T2	11-03-1999
			EP 0591024 A2	06-04-1994
			JP 7097409 A	11-04-1995
			RU 2141491 C1	20-11-1999
			US 4755327	A
AU 604275 B2	13-12-1990			
AU 8139687 A	02-06-1988			
BR 8802426 A	02-01-1990			
CA 1301584 A1	26-05-1992			
JP 63150388 A	23-06-1988			
NZ 222291 A	26-04-1990			
WO 9006125	A	14-06-1990	AU 4819690 A	26-06-1990
			CA 2004647 A1	05-06-1990
			WO 9006125 A1	14-06-1990
DE 10024270	A	22-11-2001	DE 10024270 A1	22-11-2001
			AU 5632201 A	26-11-2001
			WO 0187998 A2	22-11-2001
EP 0602254	A	22-06-1994	JP 3205063 B2	04-09-2001
			JP 6025116 A	01-02-1994
			JP 3178557 B2	18-06-2001
			JP 6056935 A	01-03-1994
			JP 3171691 B2	28-05-2001
			JP 6080731 A	22-03-1994
			JP 6087701 A	29-03-1994
			DE 69307112 D1	13-02-1997
			DE 69307112 T2	17-04-1997
			EP 0602254 A1	22-06-1994
			US 5476913 A	19-12-1995
			WO 9401474 A1	20-01-1994
GB 2304286	A	19-03-1997	AU 711510 B2	14-10-1999
			AU 6825296 A	12-03-1997
			BR 9610184 A	21-12-1999
			CA 2228484 A1	27-02-1997
			CN 1196656 A	21-10-1998
			EP 0863701 A1	16-09-1998
			WO 9706675 A1	27-02-1997

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 02/06755

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2304286	A		HU 9802409 A2	01-02-1999
			JP 11514342 T	07-12-1999
			NO 980595 A	16-04-1998
			PL 325011 A1	06-07-1998
			TR 9800249 T1	21-05-1998
-----				
EP 0359574	A	21-03-1990	US 5037647 A	06-08-1991
			AT 182081 T	15-07-1999
			AU 625099 B2	02-07-1992
			AU 4311389 A	02-04-1990
			CA 1334573 A1	28-02-1995
			DE 68929031 D1	19-08-1999
			DE 68929031 T2	11-11-1999
			DK 115690 A	09-05-1990
			EP 0359574 A2	21-03-1990
			ES 2136055 T3	16-11-1999
			FI 105321 B1	31-07-2000
			GR 3031328 T3	31-12-1999
			HK 1011941 A1	20-04-2000
			JP 6049060 B	29-06-1994
			JP 2502733 T	30-08-1990
			MX 168660 B	02-06-1993
			NZ 230663 A	28-05-1991
PH 26017 A	29-01-1992			
WO 9002555 A1	22-03-1990			
ZA 8907060 A	29-05-1991			
-----				
WO 0151530	A	19-07-2001	WO 0151530 A1	19-07-2001
-----				
US 3428680	A	18-02-1969	GB 1059117 A	15-02-1967
			US 3491191 A	20-01-1970
			US 3496109 A	17-02-1970
-----				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/06755

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C11D3/00 C11D3/37

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 24543 A (BAUSCH & LOMB) 20. Mai 1999 (1999-05-20) Seite 11, Zeile 3 - Zeile 14 Anspruch 1	1-3,5,8
X	EP 0 591 024 A (THUASNE & CIE ;INST TEXTILE DE FRANCE (FR)) 6. April 1994 (1994-04-06) Ansprüche 1-10	1-3,5,8
X	US 4 755 327 A (BERNARDUCCI ERNEST ET AL) 5. Juli 1988 (1988-07-05) Ansprüche 1,11-13	1-3,5,8
X	WO 90 06125 A (OLIN CORP) 14. Juni 1990 (1990-06-14) Seite 2, Zeile 1 -Seite 3, Zeile 22 Seite 6, Zeile 23 - Zeile 25	1-5,7
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Oktober 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/11/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richards, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktienzeichen

PCT/EP 02/06755

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 100 24 270 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 22. November 2001 (2001-11-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,25 ---	1-3,5
X	EP 0 602 254 A (OTSUKA KAGAKU KK) 22. Juni 1994 (1994-06-22) Ansprüche 1-4 ---	1-3,5
X	GB-2 304 286 A (RHONE POULENC CHEMICALS) 19. März 1997 (1997-03-19) Seite 7, Zeile 17 - Zeile 23; Ansprüche 1,8 ---	1-3,5
X	EP 0 359 574 A (ALCON LAB INC) 21. März 1990 (1990-03-21) Ansprüche 1,2 ---	1-3,5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200161 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 2001-549853 XP002218311 & WO 01 51530 A (FANCL CORP), 19. Juli 2001 (2001-07-19) Zusammenfassung ---	1-4
X	US 3 428 680 A (WALKER GEORGE B ET AL) 18. Februar 1969 (1969-02-18) Anspruch 1 -----	1,5,8

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06755

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9924543      A	20-05-1999	AU 737541 B2	23-08-2001
		AU 1583899 A	31-05-1999
		BR 9814012 A	26-09-2000
		CA 2307566 A1	20-05-1999
		CN 1278863 T	03-01-2001
		EP 1030903 A1	30-08-2000
		JP 2001522673 T	20-11-2001
		WO 9924543 A1	20-05-1999
		US 6153568 A	28-11-2000
EP 0591024      A	06-04-1994	FR 2695800 A1	25-03-1994
		AT 168241 T	15-08-1998
		AU 672996 B2	24-10-1996
		AU 4758193 A	31-03-1994
		CA 2106736 A1	24-03-1994
		CZ 9301975 A3	13-07-1994
		DE 69319686 D1	20-08-1998
		DE 69319686 T2	11-03-1999
		EP 0591024 A2	06-04-1994
		JP 7097409 A	11-04-1995
		RU 2141491 C1	20-11-1999
		US 4755327      A	05-07-1988
AU 604275 B2	13-12-1990		
AU 8139687 A	02-06-1988		
BR 8802426 A	02-01-1990		
CA 1301584 A1	26-05-1992		
JP 63150388 A	23-06-1988		
NZ 222291 A	26-04-1990		
WO 9006125      A	14-06-1990	AU 4819690 A	26-06-1990
		CA 2004647 A1	05-06-1990
		WO 9006125 A1	14-06-1990
DE 10024270      A	22-11-2001	DE 10024270 A1	22-11-2001
		AU 5632201 A	26-11-2001
		WO 0187998 A2	22-11-2001
EP 0602254      A	22-06-1994	JP 3205063 B2	04-09-2001
		JP 6025116 A	01-02-1994
		JP 3178557 B2	18-06-2001
		JP 6056935 A	01-03-1994
		JP 3171691 B2	28-05-2001
		JP 6080731 A	22-03-1994
		JP 6087701 A	29-03-1994
		DE 69307112 D1	13-02-1997
		DE 69307112 T2	17-04-1997
		EP 0602254 A1	22-06-1994
		US 5476913 A	19-12-1995
		WO 9401474 A1	20-01-1994
GB 2304286      A	19-03-1997	AU 711510 B2	14-10-1999
		AU 6825296 A	12-03-1997
		BR 9610184 A	21-12-1999
		CA 2228484 A1	27-02-1997
		CN 1196656 A	21-10-1998
		EP 0863701 A1	16-09-1998
		WO 9706675 A1	27-02-1997

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06755

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2304286	A		HU 9802409 A2	01-02-1999
			JP 11514342 T	07-12-1999
			NO 980595 A	16-04-1998
			PL 325011 A1	06-07-1998
			TR 9800249 T1	21-05-1998
-----				
EP 0359574	A	21-03-1990	US 5037647 A	06-08-1991
			AT 182081 T	15-07-1999
			AU 625099 B2	02-07-1992
			AU 4311389 A	02-04-1990
			CA 1334573 A1	28-02-1995
			DE 68929031 D1	19-08-1999
			DE 68929031 T2	11-11-1999
			DK 115690 A	09-05-1990
			EP 0359574 A2	21-03-1990
			ES 2136055 T3	16-11-1999
			FI 105321 B1	31-07-2000
			GR 3031328 T3	31-12-1999
			HK 1011941 A1	20-04-2000
			JP 6049060 B	29-06-1994
			JP 2502733 T	30-08-1990
			MX 168660 B	02-06-1993
			NZ 230663 A	28-05-1991
			PH 26017 A	29-01-1992
			WO 9002555 A1	22-03-1990
ZA 8907060 A	29-05-1991			
-----				
WO 0151530	A	19-07-2001	WO 0151530 A1	19-07-2001
-----				
US 3428680	A	18-02-1969	GB 1059117 A	15-02-1967
			US 3491191 A	20-01-1970
			US 3496109 A	17-02-1970
-----				