

(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
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/74672 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B65D 1/02**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02664
- (22) Internationales Anmeldedatum:
9. März 2001 (09.03.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
200 06 010.4 31. März 2000 (31.03.2000) 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): **OLES, Markus** [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE). **HOMMES, Peter** [DE/DE]; Max-Winkelmann-Str. 62, 48165 Münster (DE). **OTTERSBUCH, Peter** [DE/DE]; Zum Beuel 14, 51570 Windeck (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH**; 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, 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- 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.

(54) Title: CONTAINER WITH STRUCTURED FLUID REPELLENT AND FLUID WETTABLE PARTIAL REGIONS OF THE INNER SURFACES

A1 (54) Bezeichnung: BEHÄLTER MIT STRUKTURIERTEN FLÜSSIGKEITSABWEISENDEN UND FLÜSSIGKEITSBENETZENDEN TEILBEREICHEN DER INNEREN OBERFLÄCHE

WO 01/74672 (57) Abstract: The invention relates to containers with structured fluid repellent and fluid wettable partial regions of the inner surfaces, whereby a) the fluid repellent partial regions are structured with projections with an average height of from 50 nm to 10 (m and an average separation of from 50 nm to 10 µm and comprise a surface energy of less than 35 mN/m for the unstructured material and b) the fluid wettable regions comprise no projections.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Behälter mit flüssigkeitsabweisenden und flüssigkeitsbenetzenden Teilbereichen der inneren Oberfläche, wobei a) die flüssigkeitsabweisenden Teilbereiche durch Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 (m und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 µm strukturiert sind und eine Oberflächenenergie des unstrukturierten Materials von weniger als 35 mN/m aufweisen und b) die flüssigkeitsbenetzende Teilbereiche keine Erhebungen aufweisen.

BEHÄLTER MIT STRUKTURIERTEN FLÜSSIGKEITSABWEISENDEN UND FLÜSSIGKEITSBENETZENDEN
TEILBEREICHEN DER INNEREN OBERFLÄCHE

Die vorliegende Erfindung betrifft Behälter mit Innenflächen, die flüssigkeitsabweisende
5 Teilbereiche einer mittleren bis geringen Oberflächenenergie und flüssigkeitsbenetzende
Teilbereiche aufweisen.

Gegenstände mit flüssigkeitsabweisende d. h. schwer benetzbaren Oberflächen weisen eine
Reihe von interessanten und wirtschaftlich wichtigen Merkmalen auf. So sind sie leicht zu
10 reinigen und bieten Rückständen und Flüssigkeiten wenig Halt.

Der Einsatz von hydrophoben Materialien wie perfluorierten Polymeren zur Herstellung von
hydrophoben Oberflächen ist bekannt; eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin,
die Oberflächen im μm bis nm-Bereich zu strukturieren. Hierdurch lassen sich Fortschreitwinkel
15 von bis zu $150\text{-}160^\circ$ realisieren. Es wird eine deutlich stärkere Tropfenbildung beobachtet und
im Unterschied zu glatten Oberflächen können Tropfen auf wenig geneigten Oberflächen leicht
abrollen.

US-PS 55 99 489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuß mit Partikeln
20 einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders wasserabweisend
ausgestattet werden kann.

Ein anderes Verfahren beschreiben H. Saito et al. in Surface Coating International 4, 1997, S.
168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine
25 stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser und eine
erheblich reduzierte Vereisungsneigung festgestellt wurde.

In US-PS 33 54 022 und WO 96/04123 sind weitere Verfahren zur Erniedrigung der
Benetzbarkeit von Gegenständen durch topologische Veränderungen der Oberflächen
30 beschrieben. Hier werden künstliche Erhebungen bzw. Vertiefungen mit einer Höhe von ca. 5
bis $1000\ \mu\text{m}$ und einem Abstand von ca. 5 bis $500\ \mu\text{m}$ auf hydrophobe oder nach der

Strukturierung hydrophobierte Werkstoffe aufgebracht. Oberflächen dieser Art führen zu einer schnellen Tropfenbildung, wobei die abrollenden Tropfen Schmutzteilchen aufnehmen und somit die Oberfläche reinigen. Angaben über ein Aspektverhältnis der Erhebungen sind nicht vorhanden.

5

Die oben vorgestellten Verfahren ermöglichen die Herstellung von vollständig und lückenlos flüssigkeits- und/oder schmutzabweisenden Oberflächen. Dies ist aber häufig nicht erwünscht, sondern es besteht der Wunsch, Oberflächen, die flüssigkeitsabweisende und flüssigkeitsbenetzende Bereiche aufweisen, herzustellen. Oberflächen mit solch einer
10 "intelligenten" Struktur werden z.B. in WO 94/27719 beschrieben. Hier wird ein Verfahren zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen mit hydrophilen und funktionalisierten Bereichen offenbart, wobei diese Bereiche strahlenchemisch hydrophiliert und anschließend naßchemisch funktionalisiert werden. Oberflächen dieser Art besitzen bis zu 10.000 funktionalisierte Bereiche pro cm² und werden in der biologischen Analytik, speziell in der DNA-Sequenzierung,
15 eingesetzt. Die auf den funktionalisierten Bereichen adhären Flüssigkeitsmengen sind mit 50 pl bis 2 µl sehr klein und können daher nur noch von einem Automaten aufgetragen werden.

Die chemische Hydrophilierung mit anschließender Funktionalisierung reicht für ein ortsdefiniertes Aufteilen von Flüssigkeiten oft nicht aus; erwünscht wären Oberflächen mit
20 einem sehr großen Unterschied im Adhäsionsverhalten bzw. im Kontaktwinkel von flüssigkeitsabweisenden und flüssigkeitsbenetzenden Bereichen.

Dies gilt insbesondere dann, wenn aufgebrauchte Lösungen eingeengt werden sollen, und das dabei entstehende Konzentrat bzw. die gelöste Substanz sich weiterhin an einem definierten Ort
25 befinden soll.

Oberflächen mit strukturierten und nichtstrukturierten Teilbereichen sind bekannt und z. B. in DE 199 14 007 und DE 198 03 787 beschrieben.

Aus einem anderen technischen Gebiet, der biologisch/pharmazeutischen Industrie ist das
30 Problem der Verpackung von biologischen oder pharmazeutischen Produkten – meist in Lösung – und der vollständigen, unverdünnten Entnahme dieser Lösungen aus den

Verpackungen bekannt. Typische Verpackungen sind Ampullen aus Kunststoff mit oder ohne Verschuß.

Hochwertige biologische oder pharmazeutische Produkte werden häufig in sehr kleinen Mengen verpackt. Dies liegt zum einen an der hohen Wirksamkeit dieser Präparate und zum anderen am
5 sehr hohen Preis dieser Substanzen. Volumina von weniger als 100 µl sind hierbei keine Ausnahme. Wenn diese Produkte in wäßriger Lösung ausgeliefert werden, benetzen die Oberflächen der Behälter mit dieser Lösung und eine rückstandsfreie/vollständige Entnahme des Produktes ist nicht bzw. nur sehr schwer möglich. Die stellt häufig einen hohen wirtschaftlichen Schaden dar.

10

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Behälter zu entwickeln, die die Ansammlung von Flüssigkeiten an einer Stelle des Behälters und damit eine vollständige Entnahme dieser Flüssigkeiten ermöglichen.

15 Es wurde gefunden, daß Flüssigkeiten in Behältern mit Innenflächen mit Teilbereichen aus strukturierten Oberflächen durch Erhebungen einer bestimmten Höhe und Abstand sowie einer Oberflächenenergie des unstrukturierten Materials von weniger als 35 mN/m und flüssigkeitsbenetzenden Teilbereichen sich schnell und vollständig in den flüssigkeitsbenetzenden Teilbereichen sammeln.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Behälter mit flüssigkeitsabweisenden und flüssigkeitsbenetzenden Teilbereichen der inneren Oberfläche, wobei

- a) die flüssigkeitsabweisenden Teilbereiche durch Erhebungen mit einer mittleren Höhe von
25 50 nm bis 10 µm und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 µm strukturiert sind und eine Oberflächenenergie des unstrukturierten Materials von weniger als 35 mN/m aufweisen und
- b) die flüssigkeitsbenetzende Teilbereiche keine Erhebungen aufweisen.

Die flüssigkeitsbenetzenden Teilbereiche der Behälter ohne Erhebungen sind flache Flächen ohne die Erhebungen der flüssigkeitsabweisenden, strukturierten Teilbereiche. Sie können
30 durchaus kleine Strukturen aufweisen, die jedoch nicht die Abmessungen der Erhebungen, wie in den Schutzansprüchen definiert, aufweisen. Sollten die Teilbereiche ohne Erhebungen kleine

Strukturierungen besitzen, so erreichen diese höchstens 10 % der Höhe der Erhebungen der strukturierten Oberfläche. Die Teilbereiche ohne Erhebungen oder "flachen Teilbereiche" können jedoch, wie noch gezeigt werden wird, auf gröberen Überstrukturen liegen.

- 5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Behälter können die Oberflächen der Behälter für die flüssigkeitsabweisenden Teilbereiche mit einer Oberflächenenergie von weniger als 35 mN/m mechanisch oder lithographisch mit Erhebungen versehen werden und anschließend Teilbereiche der so erhaltenen strukturierten Oberfläche flüssigkeitsbenetzend beschichtet werden.
- 10 Die Erhebungen können, wie bereits ausgeführt, eine mittlere Höhe von 50 nm bis 10 µm und einen mittleren Abstand von 50 nm bis 10 µm zueinander aufweisen. Es sind jedoch auch andere Höhen und Abstände möglich; so kann jeweils unabhängig von einander die mittlere Höhe und der mittlere Abstand der Erhebungen 50 nm bis 10 µm oder 50 nm bis 4 µm betragen. Darüber hinaus können die Erhebungen gleichzeitig eine mittlere Höhe von 50 nm bis 4 µm und einen
- 15 mittleren Abstand von 50 nm bis 4 µm aufweisen.

Die strukturierten Oberflächen der Behälter weisen - bis auf die flüssigkeitsbenetzenden Teilbereiche - besonders hohe Randwinkel auf. Dies verhindert weitgehend die Benetzung der Oberfläche und führt zu einer raschen Tropfenbildung. Die Tropfen können bei entsprechender

20 Neigung der Oberfläche auf den Erhebungen abrollen und auf den flüssigkeitsbenetzenden Teilbereichen adhären. Der rückstandsfreie Rückzug der Tropfenfront beim Einengen eines Tropfens auf der flüssigkeitsabweisenden Oberfläche ist dem Verhalten eines abrollenden Tropfens auf der flüssigkeitsabweisenden Oberfläche vergleichbar. Hier verbleiben die Rückstände auf den flüssigkeitsbenetzenden Teilbereichen.

25

Oberflächen für die vorliegende Erfindung sind auf den flüssigkeitsabweisenden Bereichen hydrophob, wenn das unstrukturierte Material eine Oberflächenenergie weniger als 35 mN/m, bevorzugt 10-20 mN/m, aufweist und zusätzlich oleophob, wenn das unstrukturierte Material eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m aufweist. Diese Eigenschaft erweitert die

30 Anwendungsbereiche der Behälter auch auf Gebiete, wo sie mit ölhaltigen Flüssigkeiten oder anderen organischen Flüssigkeiten oder Lösungen mit niedriger Grenzflächenspannung in

Kontakt kommen (z.B. lipophile Verbindungen).

Bakterien und andere Mikroorganismen benötigen zur Adhäsion an eine Oberfläche oder zur Vermehrung an einer Oberfläche Wasser, welches an den hydrophoben Oberflächen der vorliegenden Erfindung nicht zur Verfügung steht. Die strukturierten Oberflächen der erfindungsgemäßen Behälter verhindern das Anwachsen von Bakterien und anderen Mikroorganismen an den flüssigkeitsabweisenden Bereichen; sie sind somit auch bakteriophob und/oder antimikrobiell. Die erfindungsgemäß strukturierten Behälter ermöglichen jedoch unter entsprechenden Rahmenbedingungen, wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur ein ortsdefiniertes Wachstum von Bakterien und anderen Mikroorganismen an den benetzbaren Teilbereichen. Da der zugrundeliegende Effekt nicht auf antimikrobiellen Wirkstoffen beruht, sondern auf einem physikalischen Effekt, ist eine Beeinträchtigung des Wachstums von Bakterien und anderen Mikroorganismen auf den flüssigkeitsbenetzenden Teilbereichen durch die flüssigkeitsabweisenden Bereiche z. B. durch Ausbluten und/oder Diffusion von Wirkstoffen ausgeschlossen.

Die Charakterisierung von Oberflächen bezüglich ihrer Benetzbarkeit kann über die Messung der Oberflächenenergie erfolgen. Diese Größe ist z. B. über die Messung der Randwinkel am glatten Material von verschiedenen Flüssigkeiten zugänglich (D.K. Owens, R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. 13, 1741 (1969)) und wird in mN/m (Milli-Newton pro Meter) angegeben. Nach Owens et al. bestimmt, weisen glatte Polytetrafluorethylen-Oberflächen eine Oberflächenenergie von 19.1 mN/m auf, wobei der Randwinkel (Fortschreitwinkel) mit Wasser 120 ° beträgt. Allgemein besitzen hydrophobe Materialien mit Wasser Kontakt- oder Randwinkel (Fortschreitwinkel) von über 90°. Polypropylen weist bei einer Oberflächenenergie von 29-30 mN/m (in Abhängigkeit von der molekularen Struktur) beispielsweise gegenüber Wasser Fortschreitwinkel von etwa 105° auf.

Die Bestimmung des Randwinkels bzw. der Oberflächenenergie erfolgt zweckmäßig an glatten Oberflächen, um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Materialeigenschaften "Hydrophobie", "Flüssigkeitsabweisend" oder "Flüssigkeitsbenetzend" werden auch durch die chemische Zusammensetzung der obersten Molekülschichten der Oberfläche mitbestimmt. Ein

höherer Randwinkel bzw. niedrigere Oberflächenenergie eines Materials kann daher auch durch Beschichtungsverfahren erreicht werden.

Erfindungsgemäße Behälter weisen an den flüssigkeitsabweisenden Bereichen höhere
5 Randwinkel als die entsprechenden glatten Materialien bzw. die flüssigkeitsbenetzenden
Bereichen auf. Der makroskopisch beobachtete Randwinkel ist somit eine
Oberflächeneigenschaft, welche die Materialeigenschaften plus die Oberflächenstruktur
widerspiegelt.

Die flüssigkeitsbenetzenden Bereiche der erfindungsgemäßen Behälter weisen niedrigere
10 Randwinkel als die flüssigkeitsabweisenden Bereiche auf. Dies kann durch unterschiedliche
Oberflächenstrukturen, einer unterschiedlichen Grenzflächenchemie oder einer Kombination von
beidem auf den jeweiligen Bereichen erreicht werden:

- die flüssigkeitsbenetzenden Teilbereiche weisen die gleiche Oberflächenchemie, jedoch
15 unterschiedliche Erhebungen als die übrige Oberfläche auf. Die Oberflächenchemie
unterscheidet sich nicht über der gesamten Oberfläche. Im Idealfall besitzen die
flüssigkeitsbenetzenden Teilbereiche keine Erhebungen.
- die flüssigkeitsbenetzenden und flüssigkeitsabweisenden Bereiche weisen unterschiedliche
20 Erhebungen und Oberflächenchemie auf. Dies bedeutet daß die flüssigkeitsbenetzenden
Teilbereiche eine höhere Oberflächenenergie als die übrige Oberfläche, jeweils bestimmt am
unstrukturierten Material, besitzen.

Zur Herstellung dieser Oberflächen bzw. der Teilbereiche können die verschiedensten Verfahren
25 eingesetzt werden. Im folgenden sollen zwei Varianten vorgestellt werden.

Variante A)

Die unstrukturierten Oberflächen eines vorgefertigten Behälters weisen zunächst eine
30 Oberflächenenergie von weniger als 35 mN/m auf und werden mechanisch oder lithographisch
mit Erhebungen der Höhe und Abstände der genannten Bereiche versehen. Anschließend

können Teilbereiche des Behälters flüssigkeitsbenetzend beschichtet werden. Hierzu kann z.B. die strukturierte Oberfläche mit einer Maske abgedeckt werden, die die zu behandelnden Bereiche freilässt. Die ungeschützten Bereiche können dann mit physikalischen Methoden aktiviert werden. Hier können Plasma-, Hochfrequenz- oder Mikrowellenbehandlung, elektromagnetische Strahlung wie z.B. Laser oder UV-Strahlung im Bereich 180 – 400 nm, Elektronenstrahlen oder Beflammung zum Einsatz kommen. Durch diese Methoden werden auf der Materialoberfläche thermisch oder photochemisch Radikalstellen erzeugt, die in Luft oder Sauerstoffatmosphäre schnell Hydroxy-, Hydroperoxid- oder sonstige polare und damit flüssigkeitsbenetzende funktionelle Gruppen bilden.

10

Dieser physikalischen Methode kann sich im zweiten Schritt noch eine chemische Modifizierung anschließen, welche die flüssigkeitsbenetzenden Eigenschaften weiter verbessert. Die funktionellen Gruppen werden dabei mit stabilen Endgruppen wie beispielsweise radikalisch polymerisierbaren Monomeren weiter umgesetzt. Ein Beispiel für solche eine chemische Modifizierung ist die radikalische Pfropfpolymerisation von Vinylmonomeren wie z.B. Acrylamid oder Acrylsäure, die durch den thermisch initiierten, radikalischen Zerfall der Hydroperoxidgruppen oberhalb von 70°C ausreichend rasch erfolgt.

In der Praxis hat sich die flüssigkeitsbenetzende Beschichtung der Teilbereiche durch elektromagnetische Strahlung bewährt.

20

Variante B)

In einer weiteren Variante zur Herstellung von erfindungsgemäßen Behältern kann eine unstrukturierte Oberfläche eines Behälters mechanisch oder lithographisch mit Erhebungen versehen werden. Diese Oberfläche wird dann mit einem Material einer Oberflächenenergie von weniger als 35 mN/m beschichtet und die Beschichtung von Teilbereichen der so erhaltenen strukturierten Oberfläche mechanisch oder lithographisch wieder entfernt. Zweckmäßig wird ein unstrukturiertes Material mit einer Oberflächenenergie von mehr als 35 mN/m, bevorzugt 35-75 mN/m eingesetzt. Nach Entfernen der Beschichtung besitzen die flüssigkeitsbenetzenden Teilbereiche weitestgehend die Eigenschaften des ursprünglichen Materials.

30

Da insbesondere die chemischen Eigenschaften der obersten Monolagen des Materials für den Randwinkel entscheidend sind, kann gegebenenfalls eine Oberflächenmodifikation mit Verbindungen, die hydrophobe Gruppen enthalten, ausreichen. Verfahren dieser Art beinhalten die kovalente Anbindung von Monomeren oder Oligomeren an die Oberfläche durch eine chemische Reaktion, so z. B. Behandlungen mit Fluoralkylsilanen wie Dynasilan F 8262 (Sivento Chemie Rheinfelden GmbH, Rheinfelden) oder mit Ormoceren. Ormocere wie z. B. Definite Matrix (Degussa-Hüls AG) können auch als Lack verwendet werden, um die Erhebungen in den geforderten Dimensionen auf eine Oberfläche aufzubringen. Diese Lacke werden auf eine glatte Oberfläche aufgebracht und strahlenchemisch polymerisiert, wobei sich entsprechende Erhebungen ausbilden.

Weiterhin sind Verfahren, bei denen zunächst Radikalstellen auf der Oberfläche erzeugt werden, die bei An- oder Abwesenheit von Sauerstoff mit radikalisch polymerisierbaren Monomeren abreagieren, zu nennen. Die Aktivierung der Oberflächen kann mittels Plasma, UV- oder α -Strahlung, sowie speziellen Photoinitiatoren erfolgen. Nach der Aktivierung der Oberfläche, d. h. Erzeugung von freien Radikalen können die Monomeren aufpolymerisiert werden. Ein solches Verfahren generiert eine mechanisch besonders widerstandsfähige Beschichtung.

Die Beschichtung von Teilbereichen der Innenseiten eines Behälters durch Plasmapolymerisation von Fluoralkenen oder Vinylverbindungen hat sich besonders bewährt. Die Vinylverbindungen können auch ganz oder teilweise fluoriert sein.

Die flüssigkeitsabweisende Beschichtung einer strukturierten oder unstrukturierten Oberfläche mit einem Material einer Oberflächenenergie von weniger als 35 mN/m kann durch Fluoralkylsilane oder z.B. durch Plasmapolymerisation von Fluoralkenen oder ganz oder teilweise fluorierten Vinylverbindungen erfolgen. Weiterhin ist der Einsatz einer HF-Hohlkathoden-Plasmaquelle mit Argon als Trägergas und C_4F_8 als Monomer bei einem Druck von ca. 0.2 mbar denkbar. Hiermit werden sogar Oberflächenenergien von unter 20 mN/m erreicht.

30

Außerdem können sowohl die strukturierten als auch die unstrukturierten Teilbereiche eines

Behälters mit einer dünnen Schicht eines hydrophoben Polymeren überzogen werden. Dies kann in Form eines Lackes oder durch Polymerisation von entsprechenden Monomeren auf der Oberfläche des Gegenstandes erfolgen. Als polymerer Lack können Lösungen oder Dispersionen von Polymeren wie z. B. Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Reaktivlacke zum
5 Einsatz kommen.

Für eine flüssigkeitsabweisende Beschichtung durch Polymerisation auf den strukturierten Oberflächen eines Behälters kommen als Monomere insbesondere Fluoralkylsilane wie Dynasilan F 8262 (Sivento Chemie Rheinfelden GmbH, Rheinfelden) in Frage.

10

Die Entfernung von hydrophoben oder flüssigkeitsabweisenden Beschichtungen oder der Erhebungen von Teilbereichen der strukturierten Teilbereichen kann wiederum mechanisch, thermisch, photoablativ oder lithographisch erfolgen. Mechanisch ist dies durch Mikrozerspanung z.B. durch Bohren oder Fräsen möglich. Die Werkzeuge können z.B. durch
15 eine CNC-Aparatur sehr genau positioniert werden. Eine lithographische oder thermische Methode ist z.B. die Bestrahlung mit einem Laser in einem Wellenlängenbereich, in dem das Beschichtungsmaterial Energie absorbiert. Dies ist beispielsweise für Polymethylmethacrylat (PMMA) bei 193 nm der Fall, weshalb ein ArF*-Eximerlaser für die Ablation der Beschichtung hier besonders geeignet ist.

20

Eine besonders niedrige Oberflächenenergie ist insbesondere dann notwendig, wenn nicht nur hydrophobes, sondern auch oleophobes Verhalten gefordert ist. Dies ist insbesondere bei öligen Flüssigkeiten der Fall. Diese führen nämlich bei nicht-oleophoben Oberflächen zu einer Benetzung, was die genannten Eigenschaften nachhaltig negativ beeinflusst. Für solche
25 Anwendungen sollte die Oberflächenenergie des nicht strukturierten Materials unterhalb von 20 m/Nm, vorzugsweise bei 5 bis 20 mN/m liegen.

Wie bereits erwähnt, weisen glatte Polytetrafluorethylen-Oberflächen eine Oberflächenenergie von 19.1 mN/m auf. Mit Hexadecan als Flüssigkeit mit niedriger Oberflächenspannung beträgt
30 der Randwinkel (Fortschreitwinkel) 49°. Oberflächen, die mit Fluoroalkylsilanen wie z.B. Dynasilan F 8262 (Fa. Sivento Chemie, Rheinfelden) modifiziert wurden, weisen

Oberflächenenergien von unter 10 mN/m auf. Hier werden mit Hexadecan Fortschrittswinkel von bis zu 80° gemessen. Bei einer Oberflächenenergie von 29-30 mN/m wird der Randwinkel von Polypropylen gegenüber Hexadecan auf unter 10° geschätzt (experimentell nur schwer zu ermitteln).

5

Die Oberflächeneigenschaften der flüssigkeitsabweisenden Bereiche der erfindungsgemäßen Behälter sind von der Höhe, der Form und dem Abstand der Erhebungen abhängig.

Das Verhältnis von Höhe zu Breite der Erhebungen, das Aspektverhältnis, ist ebenfalls von Bedeutung. Die Erhebungen weisen bevorzugt ein Aspektverhältnis von 0.5 bis 20, bevorzugt von 1 bis 10 und besonders bevorzugt von 1 bis 3.0 auf.

Um die niedrigen Randwinkel der flüssigkeitsabweisenden Bereiche zu erreichen, sind neben den strukturellen auch die chemischen Eigenschaften des Materials von Bedeutung. Hier ist insbesondere die chemische Zusammensetzung der obersten Monolage des Materials entscheidend. Die flüssigkeitsabweisenden Bereiche der erfindungsgemäßen Behälter werden daher zweckmäßig aus Materialien hergestellt, die bereits vor der Strukturierung ihrer Oberfläche hydrophobes Verhalten aufweisen. Diese Materialien beeinhaltet insbesondere Poly(tetrafluorethylen), Poly(trifluorethylen), Poly(vinylidenfluorid), Poly(chlortrifluorethylen), Poly(hexafluorpropylen), Poly(perfluorpropylenoxid), Poly(2,2,3,3-tetrafluoroxetan), Poly(2,2-bis(trifluormethyl)-4,5-difluor-1,3-dioxol), Poly(fluoralkylacrylat), Poly(fluoralkylmethacrylat), Poly(vinylperfluoralkylether) oder andere Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, Poly(ethylen), Poly(propylen), Poly(isobuten), Poly(isopren), Poly(4-methyl-1-penten), Poly(vinylalkanoate) und Poly(vinylmethylether) als Homo- oder Copolymere. Diese Materialien sind auch als Mischungsbestandteil eines Polymerblends einsetzbar. Zweckmäßig besteht der Behälter vollständig aus diesen Materialien.

Weiterhin sind Mischungen von Polymeren mit Additiven denkbar, die sich beim Formungsprozeß so ausrichten, daß an der Oberfläche hydrophobe Gruppen vorherrschen. Als Additiv kommen fluorierte Wachse, z. B. die Hostafone der Hoechst AG in Frage.

Die Strukturierung eines Teilbereichs kann auch nach der hydrophoben Beschichtung eines

Werkstoffs durchgeführt werden. Ebenso kann die chemische Modifikation der Oberfläche durch eine flüssigkeitsabweisende Beschichtung nach der Formgebung durchgeführt werden.

Die Formgebung oder Strukturierung eines Teilbereichs kann durch Prägen/Walzen oder
5 gleichzeitig beim makroskopischen Formen des Behälters wie z. B. Gießen, Spritzgießen oder andere formgebende Verfahren erfolgen. Hierzu sind entsprechende Negativformen der erwünschten Struktur erforderlich. Die Herstellung von erfindungsgemäßen Behältern mit einem Fassungsvermögen von 0,1 bis 1 ml kann sehr einfach durch Spritzguß erfolgen.

10 Negativformen lassen sich industriell z. B. mittels der Liga-Technik (R. Wechsung in Mikroelektronik, 9, (1995) S. 34 ff) herstellen. Hier werden zunächst eine oder mehrere Masken durch Elektronenstrahlolithographie nach den Dimensionen der gewünschten Erhebungen hergestellt. Diese Masken dienen zur Belichtung einer Photoresistschicht durch Röntgentiefenlithographie, wodurch eine Positivform erhalten wird. Die letzte Masken-
15 belichtung kann auch dem Einbringen der flachen, später flüssigkeitsbenetzenden Teilbereiche dienen. Die Zwischenräume im Photoresist werden anschließend durch galvanische Abscheidung eines Metalls aufgefüllt. Die so erhaltene Metallstruktur stellt eine Negativform für die gewünschte Struktur dar.

20 Die Belichtung einer Photoresistschicht kann auch durch Laserholographie erfolgen. Belichtet man dabei den Photoresist orthogonal mit Welleninterferenzmustern, so erzeugt man eine sogenannte Mottenaugenstruktur, wodurch eine Positivform erhalten wird. Eine weitere Maskenbelichtung kann wiederum dem Einbringen der flachen, später flüssigkeitsbenetzenden Teilbereiche dienen. Die Zwischenräume im Photoresist werden anschließend durch galvanische
25 Abscheidung eines Metalls aufgefüllt. Die so erhaltene Metallstruktur stellt eine Negativform für die gewünschte Struktur dar.

Sind in die so erhaltene metallene Negativform noch keine flachen, später flüssigkeitsbenetzenden Teilbereiche eingebracht worden, läßt sich die Negativform mechanisch
30 nachbearbeiten. Hier kann durch Mikrozerspanung die Struktur an gewünschten Stellen mechanisch abgetragen werden.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Erhebungen auf einer etwas groberen Überstruktur angeordnet.

Die Erhebungen weisen die oben ausgeführten Dimensionen auf und können auf einer
5 Überstruktur mit einer mittleren Höhe von 10 nm bis 1 mm und einem mittleren Abstand von 10 nm bis 1 mm aufgebracht werden.

Die Erhebungen und die Überstruktur können gleichzeitig oder nacheinander mechanisch eingeprägt, durch lithographische Verfahren oder durch formgebende Verarbeitung, hier
10 insbesondere durch entsprechende Negativformen mittels Spritzguß aufgebracht werden.

Die Erhebungen und die Überstruktur können eine periodische Anordnung besitzen. Es sind jedoch auch stochastische Verteilungen der Dimensionen der Überstruktur und der Erhebungen, gleichzeitig oder unabhängig voneinander, zulässig. Bei stochastischen Strukturen wird die
15 Rauigkeit meist über Rauheitsparameter definiert. Als Kenngrößen für die Oberflächen seien der arithmetische Mittenrauhwert Ra, die gemittelte Rauhtiefe Rz und die maximale Rauhtiefe Rmax angegeben. Strukturierte Teilbereiche der erfindungsgemäßen Behälter können Werte für Ra von 0,2 bis 40 µm, Rz 0,1 bis 40 µm und Rmax 0,1 bis 40 µm aufweisen.

20 Die Formgebung bzw. die Strukturierung der Behälter-Innenflächen erfolgt bei Oberflächen mit Überstruktur wie bei Oberflächen mit nur einer Mikrostruktur, zweckmäßig in einem Arbeitsgang. Eine nachträgliche Hydrophobierung bzw. chemische Modifikation einer bereits erzeugten "doppelt" strukturierten Oberfläche ist selbstverständlich ebenso möglich.

25 Erfindungsgemäße Behälter sind ab einer Strukturierung kleiner 400 nm transparent und eignen sich daher für alle Anwendungen, bei denen es auf eine hohe Transmission oder gute optische Eigenschaften ankommt. Hier ist besonders die Herstellung oder Beschichtung von Behältern z. B. in der optischen Analytik zu nennen.

30 Erfindungsgemäße Behälter eignen sich daher hervorragend zur Aufbewahrung von biologischen oder pharmazeutischen Erzeugnissen, bei denen Flüssigkeiten auf kleine Bereiche

aufgeteilt werden müssen, sich die Flüssigkeit auf den flüssigkeitsbenetzenden Bereiche durch leichtes Erschüttern oder durch leichte Neigung des Behälters sammelt.

Mögliche Verwendungszwecke der Behälter: Hochwertige Peptide und andere biologische Substanzen werden üblicherweise in sogenannten „Eppendorf“-Hütchen aufbewahrt. Diese Aufbewahrungsbehälter sind üblicherweise aus Polyethylen hergestellt und besitzen ein Fassungsvermögen von einigen 100 µL bis einigen mL. Durch ein Verschlusssystem können diese Behälter abgedichtet und gegebenenfalls tiefgefroren werden. Aufgrund der Lagerbedingungen lagert sich die flüssige Substanz in der Regel statistisch verteilt an den Oberflächen an. Für eine vollständige Probenentnahme ist aber die Ansammlung der Substanz an einem Punkt wünschenswert. Hier kann die beschriebene Erfindung Abhilfe schaffen. Durch eine Mikrostrukturierung, in der vorgenannten Form der inneren Flächen, ist es möglich, daß sich die gesamte Substanz an einem Punkt sammelt und zur vollständigen Entnahme bereitsteht.

Die Verwendung der vorgenannten Erfindung ist aber auch im Umweltschutz bei der Verwendung toxischer Substanzen denkbar. Des weiteren sind Ampullen und Aufbewahrungsbehälter für Medikamente mit einer parenteralen Darreichungsform denkbar.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Schutzzumfang zu begrenzen.

Beispiel 1:

Medikamente die intravenös oder subcutan verabreicht werden, werden in Ampullen oder kleinen Container aufbewahrt. Die gebrauchsfertige Lösung übersteigt hier selten 1mL. An den Oberflächen dieser Behältnisse lagern sich durch Erschütterungen immer wieder kleine Tropfen an. Bei der Entnahme der Flüssigkeit mit einer Nadel bleiben diese Tropfen häufig an den Wänden zurück und reduzieren so die verfügbare Lösung um bis zu 10%. Hierdurch entsteht bei Medikamenten eine relative hohe Dosierungenauigkeit und bei sehr wertvollen Lösungen mitunter ein hoher wirtschaftlicher Schaden.

30

Diese Verluste lassen sich vermeiden, indem Aufbewahrungsbehälter innen mit einer

mikrostrukturierten hydrophoben Oberfläche ausgestattet werden. Mit Hilfe der Ligatechnik werden zwei Halbschalen aus Polyethylen abgeformt. Die der Flüssigkeit zugewandten Oberflächen weisen Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 1-5 μm und einem Abstand von 1-3 μm auf. Die beiden Halbschalen sind so geformt, dass der Boden der resultierenden Ampulle
5 keine Erhebungen aufweist, d. h. als unstrukturierter Teilbereich ausgeführt ist. Vor dem zusammenschweißen beider Halbzeuge werden die Flächen mit Dynasylan® F8262 hydrophobiert. Hierfür werden die Behälter für 5 Minuten in eine gebrauchsfertige Lösung Dynasylan® F8262 getaucht. Anschließend werden die Behälter so aufgestellt, dass die überschüssige Lösung ablaufen kann. In den so hergestellten Behältern perlt die Flüssigkeit
10 immer von den Rändern ab und zieht sich an dem Ort mit der niedrigsten potentiellen Energie, d. h. an dem unstrukturierten Teilbereich am Boden der Ampulle zusammen.

Beispiel 2:

Die der Flüssigkeit zugewandten Oberflächen, handelsübliche Ampullen oder
15 Aufbewahrungsbehälter, werden mit einer Ormocerlösung (z.B. Definite Matrix ®) benetzt. Diese Lösung wird mit einem Photoinitiatorsystem versetzt der durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 308nm die Vernetzung initiiert. Als Initiatorsystem eignet sich 2,2'-Dimethoxy-2-phenyl-acetophenon in einer Konzentration von 0,5-1%. Um eine ausreichende vernetzte Schicht zu erhalten, reicht eine Bestrahlungszeit von 30s. Die Beschichtungen mit den
20 Ormocerlack erfolgt in einer Rollerapparatur, so dass der Boden der Ampullen oder Behälter unbeschichtet bleibt und daher nach dem Aushärten des Lackes keine Erhebungen aufweist. Die beschichteten Teilbereiche der Behälter weisen Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 1-5 μm und einen mittleren Abstand von 1-3 μm auf. Die nicht benötigte Ormocerlösung wird anschließend heraus gespült. Im nächsten Schritt müssen nun die Oberflächen hydrophobiert
25 werden. Hierfür werden die Behälter für 5 Minuten in eine gebrauchsfertige Lösung Dynasylan® F8262 getaucht. Anschließend werden die Behälter so aufgestellt, dass die überschüssige Lösung ablaufen kann. In den so hergestellten Behältern perlt die Flüssigkeit immer von den Rändern ab und zieht sich an dem Ort mit der niedrigsten potentiellen Energie, d. h. am unstrukturierten Teilbereich am Boden des Behälters zusammen.

30

Beispiel 3:

Die Beschichtung mit einem Ormocerlack erfolgt wie in Beispiel 2, nur wird der Lack im gesamten Behälter aufgebracht, d. h. die Erhebungen befinden sich auf der gesamten inneren Oberfläche. Die Hydrophobierung mit Dynasytan® F8262 erfolgt dagegen in einer Rollerapparatur, so dass der Boden des Gefäßes nicht hydrophobiert wird.

5

In den so hergestellten Behältern perlt die Flüssigkeit immer von den Rändern ab und zieht sich an dem Ort mit der niedrigsten potentiellen Energie, d. h. an den unstrukturierten Teilbereich am Boden der Ampulle bzw. am Boden des Behälters zusammen.

Schutzansprüche:

1. Behälter mit flüssigkeitsabweisenden und flüssigkeitsbenetzenden Teilbereichen der inneren Oberfläche,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß
 - a) die flüssigkeitsabweisenden Teilbereiche durch Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 µm und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 µm strukturiert sind und eine Oberflächenenergie des unstrukturierten Materials von weniger als 35 mN/m
10 aufweisen und
 - b) die flüssigkeitsbenetzende Teilbereiche keine Erhebungen aufweisen.

2. Behälter nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die flüssigkeitsbenetzenden Teilbereiche eine höhere Oberflächenenergie als die übrige Oberfläche, jeweils bestimmt am unstrukturierten Material, aufweisen.

3. Behälter nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß die Erhebungen eine mittlere Höhe von 50 nm bis 4 µm aufweisen.

4. Behälter nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß der mittlere Abstand der Erhebungen 50 nm bis 4 µm beträgt.
25

5. Behälter nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Erhebungen eine mittlere Höhe von 50 nm bis 4 µm und einen mittleren Abstand von 50 nm bis 4 µm aufweisen.
30

6. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 5

dadurch gekennzeichnet,
daß die Erhebungen ein Aspektverhältnis von 1 bis 10 aufweisen.

7. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

5 dadurch gekennzeichnet,
daß die Erhebungen auf einer Überstruktur mit einer mittleren Höhe von 10 µm bis 1 mm
und einem mittleren Abstand von 10 µm bis 1 mm aufgebracht sind.

8. Behälter nach einem der Ansprüche 1 bis 7

10 dadurch gekennzeichnet,
daß das unstrukturierte Material Poly(tetrafluorethylen), Poly(trifluoethylen),
Poly(vinylidenfluorid), Poly(chlortrifluorethylen), Poly(hexafluorpropylen),
Poly(perfluorpropylenoxid), Poly(2,2,3,3-tetrafluoroxetan), Poly(2,2-bis(trifluormethyl)-
4,5-difluor-1,3-dioxol), Poly(fluoralkylacrylat), Poly(fluoralkylmethacrylat),
15 Poly(vinylperfluoralkylether) oder andere Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen,
Poly(ethylen), Poly(propylen), Poly(isobuten), Poly(isopren), Poly(4-methyl-1-penten),
Poly(vinylalkanoate) und Poly(vinylmethylether) als Homo- oder Copolymer beinhaltet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B65D1/02

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 C09K B29C B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 933 388 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 4 August 1999 (1999-08-04) cited in the application paragraph '0049! - paragraph '0050!; claim 1 ---	1
A	US 5 265 770 A (MATKOVICH VLADO I ET AL) 30 November 1993 (1993-11-30) column 2, line 14 - line 18 ---	1
P,A	DE 199 13 601 C (BARTHLOTT WILHELM ;NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 10 August 2000 (2000-08-10) column 1, line 54 - line 66 -----	1

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

3 September 2001

Date of mailing of the international search report

13/09/2001

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

Sundell, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/EP 01/02664

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0933388	A	04-08-1999	DE 19803787 A JP 11286047 A	05-08-1999 19-10-1999
US 5265770	A	30-11-1993	AT 99155 T AU 635029 B AU 5614190 A BR 9002603 A CA 2017887 A DE 69005529 D DE 69005529 T DK 401022 T EP 0401022 A ES 2047853 T FI 92811 B GB 2234226 A, B HU 210750 B IE 65059 B IL 94574 A JP 1923556 C JP 3094769 A JP 6049056 B MX 172273 B NO 914688 A NZ 233868 A OA 9404 A RU 2051084 C WO 9015015 A WO 9209523 A US 5219101 A ZA 9004216 A CA 2043521 A DE 69116434 D DE 69116434 T EP 0459498 A GB 2244480 A, B JP 2043887 C JP 5085557 A JP 7084224 B	15-01-1994 11-03-1993 06-12-1990 20-08-1991 01-12-1990 10-02-1994 19-05-1994 25-04-1994 05-12-1990 01-03-1994 30-09-1994 30-01-1991 28-07-1995 04-10-1995 31-01-1996 25-04-1995 19-04-1991 29-06-1994 09-12-1993 14-01-1992 27-09-1993 15-09-1992 27-12-1995 13-12-1990 11-06-1992 15-06-1993 29-05-1991 01-12-1991 29-02-1996 30-05-1996 04-12-1991 04-12-1991 09-04-1996 06-04-1993 13-09-1995
DE 19913601	C	10-08-2000	AU 3813200 A WO 0058415 A	16-10-2000 05-10-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 01/02664

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B65D1/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K B29C B65D

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

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

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 933 388 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 4. August 1999 (1999-08-04) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0049! - Absatz '0050!; Anspruch 1 ---	1
A	US 5 265 770 A (MATKOVICH VLADO I ET AL) 30. November 1993 (1993-11-30) Spalte 2, Zeile 14 - Zeile 18 ---	1
P,A	DE 199 13 601 C (BARTHLOTT WILHELM ;NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 10. August 2000 (2000-08-10) Spalte 1, Zeile 54 - Zeile 66 -----	1



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

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/09/2001

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

Sundell, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 01/02664

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0933388 A	04-08-1999	DE 19803787 A JP 11286047 A	05-08-1999 19-10-1999
US 5265770 A	30-11-1993	AT 99155 T AU 635029 B AU 5614190 A BR 9002603 A CA 2017887 A DE 69005529 D DE 69005529 T DK 401022 T EP 0401022 A ES 2047853 T FI 92811 B GB 2234226 A,B HU 210750 B IE 65059 B IL 94574 A JP 1923556 C JP 3094769 A JP 6049056 B MX 172273 B NO 914688 A NZ 233868 A OA 9404 A RU 2051084 C WO 9015015 A WO 9209523 A US 5219101 A ZA 9004216 A CA 2043521 A DE 69116434 D DE 69116434 T EP 0459498 A GB 2244480 A,B JP 2043887 C JP 5085557 A JP 7084224 B	15-01-1994 11-03-1993 06-12-1990 20-08-1991 01-12-1990 10-02-1994 19-05-1994 25-04-1994 05-12-1990 01-03-1994 30-09-1994 30-01-1991 28-07-1995 04-10-1995 31-01-1996 25-04-1995 19-04-1991 29-06-1994 09-12-1993 14-01-1992 27-09-1993 15-09-1992 27-12-1995 13-12-1990 11-06-1992 15-06-1993 29-05-1991 01-12-1991 29-02-1996 30-05-1996 04-12-1991 04-12-1991 09-04-1996 06-04-1993 13-09-1995
DE 19913601 C	10-08-2000	AU 3813200 A WO 0058415 A	16-10-2000 05-10-2000