(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
16. November 2006 (16.11.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/120185 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07F 7/02 (2006.01) *A01N 33/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/062143

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Mai 2006 (09.05.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 023 107.1 13. Mai 2005 (13.05.2005) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KELLER, Harald** [DE/DE]; Dammstücker Weg 29, 67069 Ludwigshafen (DE). **BULLOCK, James** [GB/GB]; Sedgebrook Road, Allington Grantham, Lincolnshire NG32 2DW (GB). **HEIDINGER, Norbert** [DE/DE]; Bahnhofstrasse 37a, 67454 Hassloch (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (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 2006/120185 A1

(54) **Title:** MODIFIED POLYAMINES

(54) **Bezeichnung:** MODIFIZIERTE POLYAMINE

(57) **Abstract:** Disclosed are polymeric amines which are chemically modified by covalently bonding silanes thereto, a method for the production thereof, the use of the silane-modified polymeric amines as biocides, biocidal formulations containing at least one inventive silane-modified polymeric amine, primer containing at least one inventive silane-modified polymeric amine, and films containing at least one inventive silane-modified polymeric amine.

(57) **Zusammenfassung:** Polymere Amine, die durch kovalente Anbindung von Silanen chemisch modifiziert sind, ein Verfahren zu deren Herstellung, die Verwendung der silanmodifizierten polymeren Amine als Biozide, biozidwirksame Formulierungen enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes silanmodifiziertes polymeres Amin, Primer enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes silanmodifiziertes polymeres Amin und Filme enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes silanmodifizierten polymeres Amin.

Modifizierte Polyamine

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft polymere Amine, die durch kovalente Anbindung von Silanen chemisch modifiziert sind, ein Verfahren zu deren Herstellung, die Verwendung der silanmodifizierten polymeren Amine als Biozide, biozidwirksame Formulierungen enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes silanmodifiziertes polymeres Amin, Primer enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes silanmodifiziertes polymeres Amin und Filme enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes silanmodifizierten polymeres Amin.

Chemisch modifizierte polymere Amine besitzen vielfältige Einsatzmöglichkeiten.

So betrifft WO 99/12420 die Verwendung von Polymerisaten, die hydroxysubstituierte N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten enthalten, als Biozide.

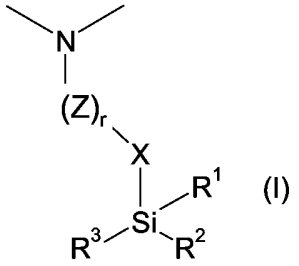
In WO 99/12424 ist die Verwendung von Carbamat-Einheiten enthaltenden Polymerisaten, wie sie durch Umsetzung von Polyethyleniminen oder Polymerisaten, die Vinylamineinheiten enthalten, mit Halogenameisensäureestern erhalten werden, als Biozide offenbart.

In WO 2004/087226 ist ein antimikrobielles Substrat offenbart, wobei zumindest einem Teil der Oberfläche des Substrats ein quartäres Ammoniumsalz einer Organosilikon-Verbindung, zum Beispiel 3-(Trimethoxysilyl)propyl-dimethyloctadecylammoniumchlorid, anhaftet und des Weiteren zumindest einem Teil der Oberfläche des Substrats ein kationisches, bevorzugt hydrophiles Polymer anhaftet, zum Beispiel Polyethylenimin oder Polyhexamethylenbiguanid-Hydrochlorid.

Aus WO 86/07072 sind spezielle silanmodifizierte Polymere bekannt, insbesondere Polymere, die durch Umsetzung von Polymeren mit endständigem Amin mit einem Carboxyalkylalkoxysilan erhalten werden. Gemäß WO 86/07072 sind die speziellen silanmodifizierten Polymere als Mittel für die Papierleimung und als Textilschichte, Stabilisatoren für Silikatlösungen, Flotationsmittel, Behandlungsmittel für Füllmittel für Papier und Kunststoffe, hydrophile Beschichtungen von Glas, Kunststoffen und Mineralien, Hilfsmittel für Pigmentdispersionen, Korrosionsschutzmittel für Metalloberflächen und Haftvermittler von Metallgrundierungen und –anstrichen verwendbar.

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist die Bereitstellung von neuartigen polymeren Aminen, die biozide Eigenschaften aufweisen bzw. Filme bilden, die eine hervorragende Haftung auf Oberflächen aufweisen und im Wesentlichen klebfrei sind.

Diese Aufgabe wird gelöst durch silanmodifizierte polymere Amine enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel I



(I)

wobei diese Struktureinheit ein Teil einer Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann,

worin bedeuten:

X	eine Bindung oder eine Gruppe $-(CR^4R^5)_n-$;
Z	-CONH-, $-(CH_2)_m-O-$, $-(CH_2)_o-CH(OH)-(CH_2)_p-(O)_q-$;
m	1 bis 6;
o	0 bis 6;
p	1 bis 6;
q	0 oder 1;
r	0 oder 1;
R^1, R^2, R^3	unabhängig voneinander Alkyl, OH oder O-Alkyl;
R^4, R^5	unabhängig voneinander H, Alkyl;
n	1 bis 20.

Die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine sind allein oder in Mischungen mit weiteren Komponenten als Biozide geeignet und zeigen des Weiteren weitere wünschenswerte Eigenschaften wie eine verbesserte Haftung der erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine auf Oberflächen, und die Bildung von Filmen, die nach der Applikation auf Oberflächen im Wesentlichen klebfrei sind.

Unter einer Polymerhauptkette ist im Sinne der vorliegenden Anmeldung die längste, das Polymer bildende Kette zu verstehen. Diese Kette ist aus durch kovalente Bindungen aneinander gereihten Kohlenstoffenatomen aufgebaut, wobei diese Kohlenstoffket-

te jedoch durch Heteroatome, insbesondere Stickstoff, Silicium oder Sauerstoff unterbrochen sein kann. Des Weiteren kann diese Kette Verzweigungen aufweisen, die ebenfalls aus Kohlenstoffatomen sowie gegebenenfalls Stickstoff- oder Sauerstoffatomen aufgebaut sind.

Unter einer Ankergruppe ist eine Gruppe zu verstehen, die die Struktureinheit der Formel I mit der Polymerhauptkette verknüpft. Solche Ankergruppen können Alkylengruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen sein, die durch Heteroatome, insbesondere Stickstoff oder Sauerstoff unterbrochen sein können. Diese Ankergruppen können an Kohlenstoffatome oder an Heteroatome in der Polymerhauptkette gebunden sein. Unter einer Ankergruppe soll auch eine direkte Bindung zwischen der Struktureinheit der Formel I und der Polymerhauptkette verstanden werden. Bevorzugte Ankergruppen sind Alkylengruppen mit 1 bis 6, bevorzugt 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder eine Bindung.

In der Struktureinheit der Formel I bedeutet X:

eine Bindung oder eine Gruppe $-(CR^4R^5)_n-$, bevorzugt eine Gruppe $-(CR^4R^5)_n-$; wobei

R^4, R^5	unabhängig voneinander H, Alkyl, bevorzugt H bedeuten; und
n	1 bis 20, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 3, ganz besonders bevorzugt 3 bedeutet.

Z in Formel I bedeutet:

-CONH-, $-(CH_2)_m-O-$, $-(CH_2)_o-CH(OH)-(CH_2)_p-(O)_q-$, bevorzugt –CONH-, $-CH_2C(OH)CH_2O-$ oder $-C(OH)CH_2-$, besonders bevorzugt $-CH_2C(OH)CH_2O-$ oder $-C(OH)CH_2-$;
wobei;

m	1 bis 6, bevorzugt 1;
o	0 bis 6, 0 oder 1;
p	1 bis 6, 1;
q	0 oder 1 und
r	0 oder 1, bevorzugt 0.

Wenn r 0 ist, bedeutet dies, dass die Gruppe Z in Formel I nicht vorhanden ist.

R^1, R^2 und R^3 in der Struktureinheit der Formel I bedeuten:

unabhängig voneinander Alkyl, O-Alkyl, OH, bevorzugt OH oder O-Alkyl, besonders bevorzugt OH oder OC_{1-6}-Alkyl.

Bevorzugte erfindungsgemäße silanmodifizierte polymere Amine weisen somit wenigstens eine Struktureinheit der Formel I auf, worin bedeuten:

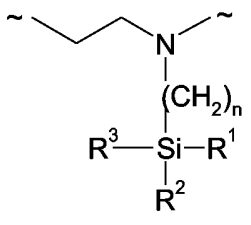
X		$-(CH_2)_n-$;
n		1 bis 6, bevorzugt 1 bis 3, besonders bevorzugt 1 oder 3;
Z		$-CH_2C(OH)CH_2O-$ oder $-C(OH)CH_2-$;
r		0 oder 1, bevorzugt 0;
R^1, R^2, R^3		unabhängig voneinander OH oder OC_{1-6}-Alkyl, bevorzugt OCH_3 oder OC_2H_5.

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung gelten für „Alkyl" die folgenden Definitionen, soweit keine anderen Angaben gemacht werden:

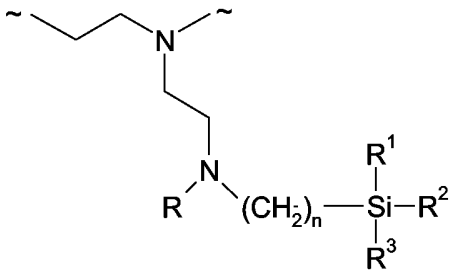
Geradkettige oder verzweigte, gesättigte Kohlenstoffketten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, i-Pentyl, n-Hexyl, 1-, 2- oder 3-Methylpentyl; des Weiteren können die Alkylreste längerkettige Reste wie unverzweigtes Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Lauryl und die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon sein. Des Weiteren sind Alkylreste mit mehr als 12 Kohlenstoffatomen wie unverzweigtes Tridecyl, Myristyl, Pentadecyl, Palmityl, Heptadecyl, Stearyl, Nonadecyl und Eicosyl sowie die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon geeignet. Bevorzugte Alkylreste sind die vorstehend genannten C_1-C_6-Alkylreste. Besonders bevorzugt sind Methyl und Ethyl.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine beträgt im Allgemeinen > 500 g/mol, bevorzugt 1000 bis 2 000 000 g/mol, besonders bevorzugt 10 000 bis 1 000 000 g/mol (ermittelt mittels GPC mit Polystyrolstandard).

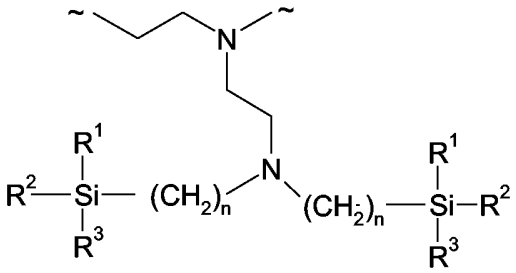
Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Aminen um Polymere, die eine oder mehrere der Wiederholungseinheiten der Formeln II, III und/oder IV und/oder eine oder zwei Endgruppen der Formel V, sowie gegebenenfalls weitere Einheiten gemäß Formel VI enthalten.



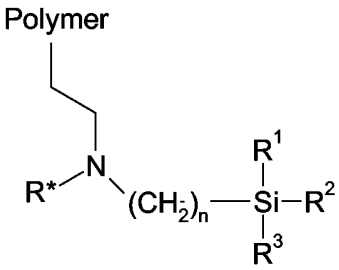
(II)



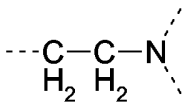
(III)



(IV)



(V)



(VI)

darin bedeuten:

R	Wasserstoff oder ein beliebiger substituierter oder unsubstituierter organischer Rest, bevorzugt Wasserstoff, Alkyl oder ein Rest basierend auf Ethylenimin wie $-(CH_2CH_2NH)_{n'}$-H, wobei n' die Zahl von Wiederholungseinheiten in Abhängigkeit von dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts des eingesetzten Polyethylenimins ist;
R*	Wasserstoff oder $-(CH_2)_n$-$SiR^1R^2R^3$;
n	1 bis 6;
R^1, R^2, R^3	unabhängig voneinander OH oder O-Alkyl;
Polymer	ein beliebiges Polymer, das geeignet ist, die in Formel V definierte Struktureinheit zu binden.

Die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine werden im Allgemeinen durch Umsetzung eines polymeren Amins mit geeigneten Silanen erhalten.

Als polymere Amine sind Aminogruppen enthaltende Polymere geeignet, wobei die Aminogruppen primär, sekundär oder tertiär sein können. Unter Polymeren sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung sowohl Polymere als auch Oligomere zu verstehen.

Bevorzugt sind die polymeren Amine, die mit geeigneten Silanen umgesetzt werden, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyalkylenpolyaminen, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Amin-Epichlorhydrin-Polykondensaten, Polyadditionsprodukten aus multifunktionellen Epoxiden und multifunktionellen Aminen, Polyallylaminen, Kondensaten von Lysin, Kondensaten von Ornithin und Kondensaten von Aginin. Bevorzugt sind polymere Amine ausgewählt aus Polyalkylenpolyaminen, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und Kondensaten von Lysin. Besonders bevorzugt sind Polyalkylenpolyamine.

Als Polyalkylenpolyamine sind Verbindungen geeignet, die mindestens drei basische Stickstoffatome aufweisen, wie Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin und Polyethylendiamine. Bevorzugte Polyalkylenpolyamine weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von im Allgemeinen > 500 g/mol, bevorzugt 1000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 10 000 bis 1 000 000 auf (ermittelt mittels GPC mit Polystyrolstandard).

Bevorzugte Polyalkylenpolyamine sind Polyalkylenimine, bevorzugt Polyethylenimine. Geeignete Polyalkylenimine sind nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren erhältlich und werden kommerziell vertrieben. Geeignete Polyalkylenimine sind alle Polymere, die durch kationisch initiierte Polymerisation von Ethylenimin (Aziridin) und/oder N-substituierten Aziridinen erhältlich sind. Des Weiteren sollen unter Polyethyleniminen die Polymerisate höherer Homologe des Ethylenimins sowie Pfropfpolymerisate von Polyamidoaminen oder Polyvinylaminen mit Ethylenimin oder dessen höheren Homologen verstanden werden sowie Polyamidoamine. Die Polyalkylenimine können unvernetzt oder vernetzt vorliegen, quaternisiert und/oder durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, Dialkyl- oder Alkylencarbonaten oder C_1- bis C_4-Carbonsäuren modifiziert sein.

Bevorzugte Polyalkylenimine sind Homopolymerisate von Ethylenimin (Aziridin). Diese können in unvernetzter oder vernetzter Form vorliegen. Die Polyethyleniminhomopolymerisate können nach bekannten Verfahren, wie zum Beispiel in Römpps Chemielexi-

kon, 8. Auflage, 1992, S. 3532 bis 3533, oder in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1974, Band 8, S. 212 bis 213 und der dort angegebenen Literatur beschrieben, hergestellt werden. Sie besitzen im Allgemeinen Molekulargewichte (Gewichtsmittel) im Bereich von > 500 g/mol, bevorzugt 1000 bis 2 000 000 g/mol, besonders bevorzugt 10 000 bis 1 000 000 g/mol (ermittelt mittels GPC mit Polystyrolstandard). Dabei werden höhermolekulare Polymerisate durch Vernetzen mit polyfunktionellen Verbindungen erhalten.

Geeignete polyfunktionelle vernetzend wirkende Verbindungen sind beispielsweise Diisocyanate wie Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat, Dihalogenalkane wie 1,2-Dichlorethan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan und 1,6-Dichlorhexan, Diepoxide wie Oligo- und Polyethylenglykolbisepoxide, Epihalogenhydrine wie Epichlorhydrin, Bischlorhydrinether von Alkylenglykolen und Polyalkenglykole mit 2 bis 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten, Alkylencarbonate wie Ethylencarbonat und Propylencarbonat und Bischlorformiate wie 2,2-Dimethylpropylenbischlorformiat.

Weitere geeignete Polyalkylenimine sind Pfropfpolymerisate von Polyamidoaminen mit Ethylenimin. Diese können mit den vorstehend genannten Vernetzern vernetzt sein.

Gepfropfte Polyamidoamine sind zum Beispiel aus US 4,144,123 oder DE-A 24 34 186 bekannt. Polyamidoamine sind beispielsweise durch Kondensation von

(i) Polyalkylenpolyaminen, die im Gemisch mit Diaminen vorliegen können, mit

(ii) mindestens zweibasigen Carbonsäuren wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Adipinsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Terephthalsäure, sowie deren Estern, Säurechloriden oder Anhydriden, die im Gemisch mit bis zu 50 mol-% einbasigen Aminosäuren, einbasigen Hydroxycarbonsäuren und/oder einbasigen Carbonsäuren vorliegen können,

im Molverhältnis von (i) zu (ii) von 1 zu 0,5 bis 1 zu 2, erhältlich.

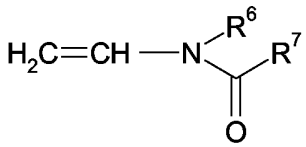
Zur Kondensation geeignete Polyalkylenpolyamine I sind Verbindungen, die mindestens drei basische Stickstoffatome im Molekül enthalten, zum Beispiel Diethylentriamin, Dipropylentriamin, Triethylentetramin, Tripropylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin und N,N'-bis(3-aminopropyl)-ethylendiamin.

Geeignete Diamine sind beispielsweise 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,8-Diaminooctan, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodiphenolmethan, 1,4-bis(3-Aminopropylpiperazin), 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin, 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin oder a,z-Diaminoverbindungen von Polyalkylenoxiden.

Die Kondensation der Verbindungen II erfolgt beispielsweise wie in EP-0 703 972 offenbart.

Die vorstehend genannten Pfropfpolymerisate enthalten im Allgemeinen 10 bis 90 Gew.-% Polyamidoamine als Pfropfgrundlage und 90 bis 10 Gew.-% Ethylenimin als Pfropfauflage.

Polyalkylenimine im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind auch solche Ethylenimin-Einheiten enthaltenden Polymere, die durch Pfropfung von Polyvinylaminen mit Ethylenimin erhältlich sind. Polyvinylamine sind durch vollständige oder teilweise Verseifung von Polymerisaten offenkettiger N-Vinylcarbonsäureamide der allgemeinen Formel VII



(VII)

erhältlich, worin R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1- bis C_6-Alkyl bedeuten. Geeignete Polyvinylamine sind nachstehend näher beschrieben. Der Verseifungsgrad beträgt im Allgemeinen 5 bis 100 %. Die Pfropfpolymerisate können mit den vorstehend genannten Vernetzern vernetzt sein.

Die Pfropfpolymerisate enthalten im Allgemeinen 10 bis 90 Gew.-% Polyvinylamine als Pfropfgrundlage und 90 bis 10 Gew.-% Ethylenimin als Pfropfauflage.

Unter Polyalkyleniminen im Sinne der vorliegenden Anmeldung werden des Weiteren den neben vorstehend genannten Homopolymerisaten von Ethylenimin, Pfropfpolymerisaten von Polyamidoaminen und Ethylenimin und Pfropfpolymerisaten von Polyvinylaminen mit Ethylenimin die entsprechenden Polymerisate von höheren Homologen des Ethylenimins wie Propylenimin (2-Methylaceridin), 1- oder 2-Butylenimin (2-Ethylaceridin bzw. 2,3-Dimethylaceridin) verstanden. Bevorzugt sind jedoch die Polymerisate des Ethylen-imins.

Die vorstehend genannten Polyalkylenimine können durch Umsetzung mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, Dialkylcarbonaten wie Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat, Alkylencarbonaten wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, oder C_1-C_4-Carbonsäure modifiziert sein.

Des Weiteren können die vorstehend genannten Polyalkylenimine auch in quarternisierter Form vorliegen. Geeignete Quarternisierungsmittel sind Alkylierungsmittel wie Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Methyliodid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid. Der Alkylierungsgrad der Polyalkylenimine beträgt im Allgemeinen 1 bis 50 %, bevorzugt 1 bis 10 %. Unter Alkylierungsgrad versteht man den prozentualen Anteil der alkylierten Monomereinheiten im Polymer, bezogen auf die gesamte Zahl an Monomereinheiten im Polyalkylenimin.

Weiterhin können die vorstehend genannten Polyalkylenimine durch Sulfonierung bzw. Phosphonomethylierung modifiziert werden, wobei sulfonierte bzw. phosphonomethylierte Polyalkylenimine erhalten werden.

Neben den genannten Polyalkyleniminen können Polyamidoamine als polymere Amine gemäß der vorliegenden Anmeldung eingesetzt werden. Diese können zum Beispiel durch Kondensieren von Dicarbonsäuren mit Polyaminen erhalten werden. Geeignete Polyamidoamine sind zum Beispiel dadurch erhältlich, dass Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen umgesetzt werden, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Geeignete Dicarbonsäuren sind zum Beispiel Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Bei der Herstellung der Polyamidoamine können auch Mischungen von Dicarbonsäuren eingesetzt werden, ebenso Mischungen aus mehreren verschiedenen Polyalkylenpolyaminen. Geeignete Polyalkylenpolyamine sind zum Beispiel Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bisaminopropylethylendiamin. Zur Herstellung der Polyamidoamine werden die Dicarbonsäuren und Polyalkylenpolyamine im Allgemeinen auf höhere Temperaturen erhitzt, zum Beispiel auf Temperaturen im Bereich von 120 bis 220 °C, bevorzugt 130 bis 180 °C. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird aus dem System entfernt. Bei der Kondensation können gegebenenfalls auch Lactone oder Lactame von Carbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Im Allgemeinen werden pro Mol einer Dicarbonsäure 0,8 bis 14 mol eines Polyalkylenamins eingesetzt. Die Polyamidoamine können zusätzlich gegebenenfalls mit Hilfe der vorstehend genannten polyfunktionellen, vernetzend wirkenden Verbindungen vernetzt sein.

Weitere geeignete polymere Amine sind Vinyleinheiten enthaltende Polymere, insbesondere Polyvinylamine. Dabei werden im Sinne der vorliegenden Anmeldung unter Polyvinylaminen die Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylcarbonsäureamiden, die zumindest teilweise verseift sind, verstanden. Die Polyvinylamine können unvernetzt oder vernetzt vorliegen, quaternisiert und/oder durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, Dialkyl- oder Alkylencarbonaten oder C_1- bis C_4-Carbonsäuren modifiziert sein.

Unter Polyvinylaminen sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung zumindest teilverseifte N-Vinylcarbonsäureamid-Homopolymerisate zu verstehen. Zu ihrer Herstellung geht man zum Beispiel von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden der oben genannten Formel VII aus. Geeignete Monomere sind zum Beispiel N-Vinylformamid (R^6 = R^7 = H in Formel VII), N-Vinyl-N-methylformamid (R^6 = Methyl, R^7 = H in Formel VII), N-Vinylacetamid (R^1 = H, R^2 = Methyl in Formel VII), N-Vinyl-N-methylacetamid (R^6 = R^7 = Methyl in Formel VII) und N-Vinyl-N-ethylacetamid (R^6 = Ethyl, R^7 = Methyl in Formel VII). Bevorzugt wird N-Vinylformamid eingesetzt.

Des Weiteren sind unter Polyvinylaminen im Sinne der vorliegenden Anmeldung zumindest teilverseifte N-Vinylcarbonsäureamid-Copolymerisate zu verstehen. Diese sind bevorzugt aufgebaut aus:

(a) 0,1 bis 100 mol-% N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel VII und
(b) 0 bis 99,9 mol-% Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylalkohol, N-Vinylharnstoff, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N,N-Divinylethylenharnstoff und/oder N-Vinylimidazol,

wobei die Summe aus (a) und (b) 100 mol-% ergibt, die zumindest teilweise verseift sind.

Geeignete N-Vinylcarbonsäureamide sind die vorstehend genannten Verbindungen. Bevorzugt ist N Vinylformamid.

Die vorstehend genannte Polyvinylamine weisen im Allgemeinen einen K-Wert von 5 bis 300 (bestimmt nach H. Fikkentscher, Zellulosechemie, Band 13, Seiten 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in 5 gew.-%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 °C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%) auf.

Die vorstehend genannten Polyvinylamine sind zumindest teilweise verseift, das heißt, die ursprünglich in den Polymerisaten vorhandenen Amidgruppen sind zu 5 bis 100 %, bevorzugt zu 20 bis 100 %, besonders bevorzugt zu 40 bis 100 % durch Verseifung in Aminogruppen umgewandelt worden. Die Verseifung kann sowohl im alkalischen als auch im sauren Medium erfolgen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere (wobei unter Polymeren auch Copolymere zu verstehen sind) erfolgt nach Verfahren, wie sie zum Beispiel aus US 4,421,602, EP-A 0 216 387 und EP-A 0 251 182 bekannt sind.

Die vorstehend genannten Polyvinylamine können auch vernetzt sein. Als Vernetzer sind die bezüglich der Polyalkylenpolyamine genannten Vernetzer geeignet.

Die vorstehend genannten Polyvinylamine können durch Umsetzen mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, Dialkylcarbonaten wie Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat, Alkylencarbonaten wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat oder C_1-C_4-Carbonsäuren modifiziert sein.

Des Weiteren können die vorstehend genannten Polyvinylamine in quaternisierter Form vorliegen. Geeignete Quaternisierungsmittel sind Alkylierungsmittel wie Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Methyliodid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid. Der Alkylierungsgrad der Polyvinylamine beträgt im Allgemeinen 1 bis 50 %, bevorzugt 10 bis 50 %. Unter Alkylierungsgrad versteht man dabei den prozentualen Anteil der alkylierten Monomereinheiten im Polymer, bezogen auf die gesamte Zahl an Monomereinheiten im Polyvinylamin.

Weitere geeignete polymere Amine sind Kondensate von Lysin (Polylysine). Diese weisen im Allgemeinen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_W von 250 bis 250 000 g/mol, bevorzugt 500 bis 100 000 g/mol auf (ermittelt mittels GPC mit Polystyrolstandard). Unter den Kondensaten von Lysin sind auch Lysin-Cokondensate zu verstehen, die Molmassen von M_W 250 bis 250 000 g/mol aufweisen. Als cokondensierbare Komponente eignen sich zum Beispiel Amine, Polyamine, Ketendimere, Lactame, Alkohole, alkoxylierte Amine, alkoxylierte Alkohole und/oder nicht proteinogene Aminosäuren.

Des Weiteren kommen als polymere Amine gemäß der vorliegenden Anmeldung auch Polyallylamine in Betracht. Polyallylamine werden im Allgemeinen durch Homopolymerisation von Allylamin oder durch Copolymerisation von Allylamin mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die vorstehend bereits als Comonomere bei der Herstellung von Polyvinylaminen durch Umsetzung von N-Vinylcarbonsäureamiden mit weiteren Comonomeren genannt wurden, hergestellt.

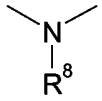
Alle bevorzugt geeigneten polymeren Amine ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyalkylenpolyaminen, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Amin-Epichlorhydrin-Polykondensaten, Polyadditionsprodukten aus multifunktionellen Epoxi-

den und multifunktionellen Aminen, Polyallylaminen, Kondensaten von Lysin, Kondensaten von Ornithin und Kondensaten von Arginin sind dem Fachmann bekannte Polymere und können gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Bevorzugte polymere Amine sind vorstehend genannt und näher beschrieben.

Besonders bevorzugt sind die polymeren Amine, die zu den silanmodifizierten polymeren Aminen gemäß der vorliegenden Anmeldung umgesetzt werden, ausgewählt aus Polyalkylenpolyaminen, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und Kondensaten von Lysin. Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenpolyamine, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere und Kondensate von Lysin sind bereits vorstehend genannt. Besonders bevorzugt werden Polyalkylenpolyamine eingesetzt, wobei Polyalkylenimine ganz besonders bevorzugt sind. Weiter bevorzugt sind Polyethylenimine. Insbesondere geeignete Ausführungsformen von Polyethyleniminen sind bereits vorstehend genannt.

Ganz besonders bevorzugt werden gemäß der vorliegenden Erfindung als mit Silanen umzusetzende polymere Amine Polyethylenimine eingesetzt, die ein Molekulargewicht von im Allgemeinen > 500 g/mol, bevorzugt von 1000 bis 2 000 000 g/mol, bevorzugt 10 000 bis 1 000 000 g/mol aufweisen (ermittelt mittels GPC mit Polystyrolstandard). Dabei handelt es sich insbesondere um homopolymere Polyethylenimine, die neben der Modifizierung durch Umsetzung mit Silanen nicht weiter modifiziert werden.

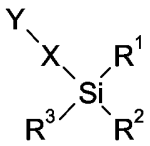
Die silanmodifizierten polymeren Amine gemäß der vorliegenden Erfindung werden durch Umsetzung von polymeren Aminen enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel VIII


(VIII)

hergestellt, wobei diese Struktureinheit Teil einer Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann,

worin R^8 H oder Alkyl bedeutet,

mit Silanen der Formel IX


(IX)

worin bedeuten:

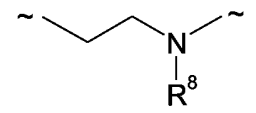
X	eine Bindung oder eine Gruppe $-(CR^4R^5)_n-$;
R^1, R^2, R^3	unabhängig voneinander Alkyl, OH oder O-Alkyl;
R^4, R^5	unabhängig voneinander H oder Alkyl;
n	1 bis 20,
Y	eine mit der Struktureinheit der Formel VIII des polymeren Amins reaktive Gruppe, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen-, bevorzugt Chlor-, Epoxy-, Sulfido-, Isocyanato-, Cyano-, Azido- und Vinylgruppen.

Bevorzugte Reste bzw. Gruppen X, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und n sind die bereits vorstehend genannten entsprechenden Gruppen.

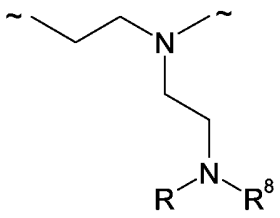
Die Ausdrücke „Ankergruppe“ und „Polymerhauptkette“ wurden vorstehend bereits erläutert.

Die Zahl der Struktureinheiten der Formel VIII in den polymeren Aminen ist abhängig von den eingesetzten polymeren Aminen sowie deren Molekulargewichten. Geeignete polymere Amine und deren Molekulargewichte sind vorstehend genannt.

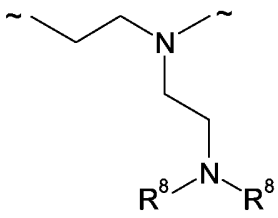
Besonders bevorzugte polymere Amine sind solche, die eine oder mehrere Wiederholungseinheiten der Formeln X, XI und/oder XII, und/oder eine oder zwei Endgruppen der Formel XIII, sowie gegebenenfalls weitere Einheiten gemäß Formel XIV enthalten.



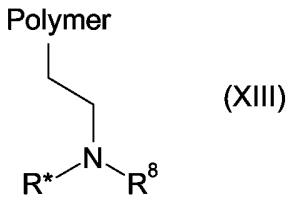
(X)



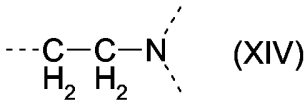
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

darin bedeuten:

R	Wasserstoff oder ein beliebiger substituierter oder unsubstituierter organischer Rest, bevorzugt Wasserstoff oder ein Rest basierend auf Ethylenimin, wie $-(CH_2CH_2NH)_n-H$,
R*	Wasserstoff oder R^8,
polymer	ein beliebiges Polymer, das geeignet ist, die in Formel XIII definierte Struktureinheit zu binden,
R^8	Wasserstoff oder Alkyl.

Geeignete polymere Amine sowie bevorzugte Ausführungsformen sind vorstehend genannt.

Die Silane der Formel IX sind gemäß dem Fachmann bekannten Verfahren herstellbar bzw. kommerziell erhältlich. Bevorzugte Silane sind Trialkoxysilane, das heißt Silane, worin R^1, R^2 und R^3 OH oder O-Alkyl, besonders bevorzugt O-Alkyl bedeuten. Geeignete Alkylreste sind vorstehend genannt, wobei Methyl und Ethyl besonders bevorzugt sind. Ganz besonders bevorzugt haben alle drei Reste R^1, R^2 und R^3 dieselbe Bedeutung und bedeuten entweder Methoxy oder Ethoxy. Die Gruppe X in den Silanen der Formel IX ist besonders bevorzugt $-(CH_2)_n-$, wobei n 1 bis 6 bedeutet, ganz besonders bevorzugt bedeutet n 1 bis 3 und insbesondere bevorzugt 1 oder 3.

Besonders geeignete Silane sind beispielsweise 3-(Glycidoxy)propyltriethoxysilan, 3-(Glycidoxy)propyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyltriethoxysilan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 3-Azidopropyltriethoxysilan, 3-Azidopropyltrimethoxysilan, 3-Cyanopropyltriethoxysilan oder 3-Cyanopropyltrimethoxysilan. Besonders bevorzugt sind 3-(Glycidoxy)propyltriethoxysilan, 3-(Glycidoxy)propyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyltriethoxysilan oder 3-Chlorpropyltrimethoxysilan.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine werden im Allgemeinen 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 65 Silanmoleküle der Formel IX mit einem polymeren Aminmolekül der Formel VIII umgesetzt.

Im Allgemeinen werden bei der Umsetzung der polymeren Amine enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel VIII mit den Silanen der Formel IX 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 25 Gew.-% Silan bezogen auf das eingesetzte polymere Amin eingesetzt.

Die Umsetzung wird im Allgemeinen in einem Lösungsmittel durchgeführt.

Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, insbesondere Ethanol.

Die Reaktionsdauer beträgt im Allgemeinen 2 bis 8 Stunden, bevorzugt 4 bis 6 Stunden. Die Reaktionstemperatur beträgt im Allgemeinen 50 bis 180 °C, bevorzugt 70 bis 160 °C.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, beispielsweise 2 bis 20 bar, durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind silanmodifizierte polymere Amine hergestellt nach dem vorstehend genannten erfindungsgemäßen Verfahren.

Die silanmodifizierten polymeren Amine gemäß der vorliegenden Erfindung können für zahlreiche Anwendungen verwendet werden. Sie zeichnen sich insbesondere durch biozide Eigenschaften aus und sind daher allein oder in Kombination mit weiteren geeigneten Komponenten als Biozide einsetzbar. Des Weiteren weisen die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine gegenüber nicht silanmodifizierten polymeren Aminen eine verbesserte Haftung auf Oberflächen auf. Filme, die aus den erfindungsgemäßen silanmodifizierten Polyvinylen erzeugt werden, sind nach ihrer Applikation auf Oberflächen im Wesentlichen klebfrei. Neben einer Verwendung der

erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine als Biozide können die erfindungsgemäßen silanmodifizierten Polymere daher des Weiteren als Primer bei der Herstellung von Lacken und Farben eingesetzt werden, sowie zur antistatischen Ausstattung von Materialien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung der silanmodifizierten polymeren Amine gemäß der vorliegenden Erfindung als Biozide. Die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine können daher zur Bekämpdung unerwünschter Mikroorganismen eingesetzt werden. Die silanmodifizierten polymeren Amine und hieraus gestellte Formulierungen sind dazu geeignet, auf chemischem Weg Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, Schädigungen durch sie zu verhindern oder sie in anderer Weise zu bekämpfen.

Die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine unterscheiden sich von üblichen Bioziden, die im Allgemeinen niedermolekulare Verbindungen sind, dadurch, dass die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine nach Aufbringung auf einen zu behandelnden Gegenstand zum Beispiel aus wässriger Lösung im Allgemeinen nach dem Trocknen ein kovalent vernetztes, unlösliches Polymer bilden. Dieses ist auf dem zu behandelnden Gegenstand fixiert und zeigt im Gegensatz zu niedermolekularen Bioziden keinerlei Neigung, unkontrolliert an Stellen zu diffundieren, an denen die Anwesenheit von Bioziden unerwünscht ist.

Die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine bzw. deren Formulierungen verhindern den mikrobiellen Befall von technischen Materialien, das heißt sie können zur Topfkondensierung eingesetzt werden. Sie dienen auch zur bioziden Ausrüstung von Produkten, das heißt sie können zur Filmkonservierung eingesetzt werden.

Unter technischen Materialien sind nicht lebende Materialien zu verstehen, wie sie in technischen/industriellen Prozessen anfallen. Technische Materialien, die durch die erfindungsgemäße Verwendung der erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine bzw. deren Formulierungen vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, sind beispielsweise:

Appreturen, Bohröle, Dispersionen, Klebstoffe, Leime, Pigmentzubereitungen, Papier, Textilien, Textilhilfsmittel, Leder, Lederhilfsmittel, Holz, Anstrichmittel, Antifoulingfarben, Kunststoffartikel, Kosmetika, Wasch- und Reinigungsmittel, Kühlschmierstoffe, Hydraulikflüssigkeiten, Fugendichtmassen, Fensterkitte, Verdickerlösungen sowie andere Materialien, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können.

Ebenso können die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine bzw. Formulierungen daraus in der Wasserbehandlung eingesetzt werden. Unter Wasser-

behandlung wird die Zugabe der erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine bzw. von Formulierungen daraus zu Prozesswasser verstanden, zum Beispiel zur Schleimbekämpfung in der Papierindustrie oder zur Kontrolle von Schadorganismen in der Zuckerindustrie. Sie verhindern oder kontrollieren den Wuchs von Mikroorganismen in Kühlkreisläufen, Luftbefeuchtern, oder in Bohr- und Förderflüssigkeiten in der Erdölindustrie.

Die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine bzw. Formulierungen daraus können des Weiteren zur Desinfektion verwendet werden, zum Beispiel zur Desinfektion von Flaschen, Instrumenten, Händen, Müll, Wasserabflüssen und beim Waschen. Die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine bzw. Formulierungen daraus können zum Beispiel in Krankenhäusern, Altenpflegeheimen oder Altenheimen angewendet werden, wo die Desinfektion der vorstehend genannten Materialien und Objekte eine wesentliche Rolle spielt, weil die meisten Patienten nur eine geringe Widerstandskraft gegen Infektionen aufweisen.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung von technischen Materialien bewirken können, seien beispielhaft Bakterien, Viren, Sporen, Hefen, Pilze, Algen und Schleimorganismen genannt.

Die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine können in Abhängigkeit ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften in Formulierungen überführt werden, zum Beispiel Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Lösungen, Pulver, Pasten oder in Kombination mit Trägermaterialien. Dazu werden gegebenenfalls oberflächenaktive Substanzen, zum Beispiel anionische Tenside wie Alkylsulfonate, Ethersulfate; nicht ionische Tenside wie Fettalkoholethoxylate, Fettalkoholesterethoxylate, Sorbitanester, Polyalkylenglykole; amphothere Tenside, Komplexbildner, zum Beispiel Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Lösungsvermittler, zum Beispiel Alkohole wie Ethanol, n-Propanol, i-Propanol; Glykole, wie Propylenglykol, Polypropylenglykol, Säuren oder Basen, zum Beispiel Phosphorsäure, Natronlauge, anorganische Salze und/oder weitere Additive, zum Beispiel Korrosionsinhibitoren, Schaumdämpfer, Riechstoffe, Farbstoffe, den Formulierungen zugesetzt. Die Mengen der in den Formulierungen enthaltenen Komponenten sind abhängig von den eingesetzten silanmodifizierten polymeren Aminen, den eingesetzten weiteren Additiven sowie dem Verwendungszweck.

Verfahren zur Herstellung solcher biozidwirksamer Formulierungen sind dem Fachmann bekannt und in der einschlägigen Literatur beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher eine biozidwirksame Formulierung enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes silanmodifiziertes poly-

meres Amin. Des Weiteren kann die erfindungsgemäße biozide Formulierung mindestens ein weiteres Additiv enthalten, wobei geeignete Additive vorstehend genannt sind.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können dabei in fester Form vorliegen oder in flüssiger Form, das heißt in Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Lösungen oder als Pulver, Pasten oder in Kombination mit Trägermaterialien.

Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine bzw. der daraus herstellbaren Formulierungen kann erhöht werden, wenn gegebenenfalls weitere biozidwirksame Verbindungen wie Fungizide, Bakertizide und/oder Herbizide, Insektizide und/oder andere Wirkstoffe zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums oder zur Erzielung besonderer Effekte zugesetzt werden. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, das heißt das Wirkungsspektrum der Mischung übertrifft die Wirkung der Einzelkomponenten. Solche Stoffe sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

Geeignete biozidwirksame Verbindungen sind zum Beispiel Alkohole, wobei halogenierte Alkohole ebenfalls umfasst sind, Isothiazolone, aktivierte Halogenverbindungen, Formaldehyd freisetzende Verbindungen, phenolische Verbindungen, Aldehyde, Säuren und Ester, Biphenyle, Harnstoffderivate, O-Acetale, N-Acetale, Benzamidine, Phthalimide, Pyridinderivate, quartäre Ammonium- und Phosphoniumverbindungen, Amine, amphotere Verbindungen, Dithiocarbamate, Verbindungen, die aktiven Sauerstoff enthalten, wie Peroxide und anorganische Salze wie Metalloxide.

Diese Verbindungen können entweder allein oder in Form von Gemischen von mindestens zwei dieser Verbindungen in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthaltend mindestens ein silanmodifiziertes Amin enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine können in Form von Konzentraten vorliegen, die entweder auf Wasserbasis oder auf Basis eines organischen Lösungsmittels vorliegen und gegebenenfalls eines oder mehrere der vorstehend genannten Additive und/oder eine oder mehrere der vorstehend genannten biozidwirksamen Verbindungen enthalten. Bevorzugte Formulierungen basieren auf Wasser und können gegebenenfalls geringe Mengen organischer Lösungsmittel enthalten. Bevorzugt enthalten die Formulierungen kein organisches Lösungsmittel.

Die Konzentrate gemäß der vorliegenden Erfindung können zwischen 5 und 60 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 und 45 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 20 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, des erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amins enthalten.

Die zur Anwendung bestimmten Formulierungen enthalten geringere Mengen des mindestens einen erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amins, wobei die Konzentration in den zur Anwendung bestimmten Formulierungen im Allgemeinen 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Anwendung bestimmten Formulierung (wobei zu behandelnde flüssige Komponenten umfasst sind), beträgt. Diese zur Anwendung geeigneten Formulierungen können die bereits bezüglich der Konzentrate genannten Additive und weiteren biozidwirksamen Verbindungen enthalten.

Bevorzugt sind die anwendungsfertigen Formulierungen wässrig, wobei geringe Mengen flüchtiger organischer Lösungsmittel enthalten sein können. Bevorzugt sind keine flüchtigen organischen Lösungsmittel enthalten.

Geeignete organische Lösungsmittel sind insbesondere mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie Alkohole, zum Beispiel Methanol, Ethanol, 1-Propanol oder 2-Propanol. Die Wassermenge sollte im Allgemeinen mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-% der Gesamtmenge aller Lösungsmittel betragen. Wie bereits vorstehend erwähnt, enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen bevorzugt kein organisches Lösungsmittel.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Formulierungen kann von zum Beispiel 2 bis 12 variieren, wie das zu behandelnde Medium. Konzentrierte alkalische Formulierungen sind besonders effektiv gegen Mikroorganismen. Demnach ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen Formulierungen einen pH-Wert von mindestens 4, bevorzugt von mindestens 7, besonders bevorzugt von mindestens 8 aufweisen. Die Einstellung des pH-Werts kann zum Beispiel mittels Kaliumhydroxid erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind somit biozidwirksame Formulierungen enthaltend

a) mindestens ein erfindungsgemäßes silanmodifiziertes polymeres Amin,
b) mindestens eine weitere biozidwirksame Verbindung,
c) gegebenenfalls mindestens ein Additiv,
d) gegebenenfalls Wasser und/oder mindestens ein organisches Lösungsmittel.

Geeignete und bevorzugte silanmodifizierte polymere Amine, biozidwirksame Verbindungen, Additive und Lösungsmittel sowie geeignete Konzentrationen der silanmodifizierten polymeren Amine sind vorstehend bereits genannt. Die Mengen der weiteren Komponenten richten sich nach dem Anwendungszweck.

Neben ihrer bioziden Wirkung zeichnen sich die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine des Weiteren dadurch aus, dass sie eine verbesserte Haftung auf Oberflächen aufweisen, als nicht silanmodifizierte polymere Amine.

Geeignete Oberflächen sind dabei beliebige Oberflächen, insbesondere feste Oberflächen wie Metall- oder Kunststoffoberflächen, aber auch Oberflächen aus Holz, Glas, Porzellan sowie flexible Oberflächen, zum Beispiel Folien wie Polyesterfolien, Polyethylen-, Polypropylen-, Polyamid, Polycarbonat und Polyvinylchloridfolien, Textilien, z.B. aus Naturfasern wie Baumwolle oder Kunstfasern wie Polyester oder Mischgeweben aus Natur- und Kunstfasern, Leder und Papier. Die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine können daher zum Beispiel als oder in Primer(n) verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Primer enthaltend mindestens ein silanmodifiziertes polymeres Amin gemäß der vorliegenden Erfindung. Geeignete weitere Additive und Zusatzstoffe in Primern sowie die Herstellung von Primern sind dem Fachmann bekannt.

Eine weitere Eigenschaft der erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine ist die Erzeugung klebfreier Filme nach der Applikation auf Oberflächen. Geeignete Oberflächen sind die bereits vorstehend genannten Oberflächen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher Filme enthaltend mindestens ein silanmodifiziertes polymeres Amin gemäß der vorliegenden Erfindung.

Bei diesen Filmen handelt es sich um auf Oberflächen ausgewählt aus den vorstehend genannten Oberflächen aufgebrachte Filme. Die Aufbringung der Filme erfolgt zum Beispiel durch Lösen des mindestens einen erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amins in einem Lösungsmittel, bevorzugt in Wasser, wobei eine Lösung erhalten wird, worin das erfindungsgemäße silanmodifizierte polymere Amin mit einem Gehalt von 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% enthalten ist. Die Aufbringung der erhaltenen Lösung auf eine Oberfläche kann zum Beispiel mit Hilfe eines Rakels erfolgen. Des Weiteren ist eine Aufbringung z.B. durch Tauchen, Sprühen, Spincoaten, Aufwalzen möglich. Anschließend erfolgt die Trocknung des erhaltenen feuchten Films wobei die Trocknungszeit von dem eingesetzten Lösungsmittel sowie von der Trocknungstemperatur abhängig ist. Weitere Verfahren zur Herstellung von Filmen enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes silanmodifiziertes polymeres Amin sind dem Fachmann bekannt.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine ist, dass deren wässrige Lösungen dauerhaft stabil sind und nicht zu Ausflockung oder Gelierung neigen, wie wässrige Lösungen von mit Silangruppen funktionalisierten Verbindungen, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Die wässrigen Lösungen der erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine sind daher Lagerstabil und können in Form von anwendungsfertigen wässrigen Formulierungen oder wässrigen Konzentraten vertrieben werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind daher Formulierungen enthaltend die erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine und Wasser. Gegebenenfalls können die Formulierungen noch weitere Komponenten, z.B. Additive, weitere biozide Verbindungen oder Lösungsmittel, enthalten. Geeignete Additive, weitere biozide Verbindungen und Lösungsmittel sind bereits vorstehend genannt.

Die erfindungsgemäßen Folien zeichnen sich dadurch aus, dass sie im Wesentlichen klebfrei sind und auf den Oberflächen, auf die sie aufgebracht werden, hervorragend haften. Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Filme durch hervorragende antistatische Eigenschaften aus.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

Synthese

Beispiel 1
In einem Autoklaven werden 80 g Polyethylenimin (Mw = 25.000 g/mol) in 300 g absolutem Ethanol gelöst. Der Autoklav wird mit trockenem Stickstoff gespült und verschlossen. Dann wird unter Rühren die Innentemperatur auf 150°C erhöht. Dabei steigt der Innendruck auf ca. 1,013 10^6 Pa. Sobald die Innentemperatur von 150°C erreicht ist, werden 20 g 3-Chlorpropyltrimethoxysilan während 30 min zugetropft. Anschließend rührt man weitere 4 h bei 150°C. Danach wird er Reaktionsansatz im Autoklaven langsam abgekühlt. Man erhält eine leicht gelbliche Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25%.

Beispiel 2
In einem Autoklaven werden 90 g Polyethylenimin (Mw = 25.000 g/mol) in 300 g absolutem Ethanol gelöst. Der Autoklav wird mit trockenem Stickstoff gespült und verschlossen. Dann wird unter Rühren die Innentemperatur auf 150°C erhöht. Dabei steigt der Innendruck auf ca. 1,013 10^6 Pa. Sobald die Innentemperatur von 150°C erreicht

ist, werden 10 g 3-Chlorpropyltrimethoxysilan während 30 min zugetropft. Anschließend rührt man weitere 4 h bei 150°C. Danach wird er Reaktionsansatz im Autoklaven langsam abgekühlt. Man erhält eine leicht gelbliche Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25%.

Beispiel 3

In einem Autoklaven werden 98 g Polyethylenimin (Mw = 750.000 g/mol) in 282 g absolutem Ethanol gelöst. Der Autoklav wird mit trockenem Stickstoff gespült und verschlossen. Dann wird unter Rühren die Innentemperatur auf 150°C erhöht. Dabei steigt der Innendruck auf ca. 1,013 10^6 Pa. Sobald die Innentemperatur von 150°C erreicht ist, werden eine Lösung von 2 g 3-Chlorpropyltrimethoxysilan in 18 g Ethanol während 30 min zugetropft. Anschließend rührt man weitere 4 h bei 150°C. Danach wird er Reaktionsansatz im Autoklaven langsam abgekühlt. Man erhält eine leicht gelbliche Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25%.

Beispiel 4

In einem Autoklaven werden 98 g Polyethylenimin (Mw = 25.000 g/mol) in 282 g absolutem Ethanol gelöst. Der Autoklav wird mit trockenem Stickstoff gespült und verschlossen. Dann wird unter Rühren die Innentemperatur auf 150°C erhöht. Dabei steigt der Innendruck auf ca. 1,013 10^6 Pa. Sobald die Innentemperatur von 150°C erreicht ist, werden eine Lösung von 2 g 3-(Glycidoxy)propyltriethoxysilan in 18 g Ethanol während 30 min zugetropft. Anschließend rührt man weitere 4 h bei 150°C. Danach wird er Reaktionsansatz im Autoklaven langsam abgekühlt. Man erhält eine leicht gelbliche Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25%.

Beispiel 5

Stabilität der wässrige Lösungen

Die Produkte der Beispiele 1 bis 4 wurden mit entmineralisiertem Wasser jeweils auf einen Feststoffgehalt von 10% und 1% verdünnt. Auch mit hohen Wassergehalten wurden ausgezeichnete Lagerstabilitäten beobachtet. In allen Fällen wurde auch nach einer Lagerung von 100 Tagen bei 20°C keine Veränderung der Lösungen beobachtet.

Herstellung von Schichten/Filmen

Beispiel 6

Vergleichsbeispiel

Polyethylenimin (Mw = 25.000 g/mol) wird mit entmineralisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 10% verdünnt. Mit Hilfe eines Rakels (Rakelspalt 50 µm) wird die Lösung auf eine Polyesterfolie gerakelt. Nach 17 h Trocknungszeit bei 20°C erhält man eine klare dünne Schicht auf der Folie. Die Schicht ist stark klebrig.

Die beschichtete Folie wird 2 h in entmineralisiertes Wasser getaucht und anschließend optisch untersucht. Die Schicht ist nicht mehr nachweisbar. Sie hat sich komplett im Wasser aufgelöst.

Beispiel 1.1.
Das Produkt von Beispiel 1 wird mit entmineralisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 10% verdünnt. Mit Hilfe eines Rakels (Rakelspalt 50 µm) wird die Lösung auf eine Polyesterfolie gerakelt. Nach 17 h Trocknungszeit bei 20°C erhält man eine klare dünne Schicht auf der Folie, die nicht mehr klebrig ist. Durch Erhöhung der Temperatur kann die Trocknungszeit deutlich verkürzt werden.
Die beschichtete Folie wird 2 h in entmineralisiertes Wasser getaucht und anschließend optisch untersucht. Die Schicht haftet auch nach der Behandlung mit Wasser ausgezeichnet.

Beispiel 2.1.
Das Produkt von Beispiel 2 wird mit entmineralisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 10% verdünnt. Mit Hilfe eines Rakels (Rakelspalt 50 µm) wird die Lösung auf eine Polyesterfolie gerakelt. Nach 17 h Trocknungszeit bei 20°C erhält man eine klare dünne Schicht auf der Folie, die nicht mehr klebrig ist. Durch Erhöhung der Temperatur kann die Trocknungszeit deutlich verkürzt werden.
Die beschichtete Folie wird 2 h in entmineralisiertes Wasser getaucht und anschließend optisch untersucht. Die Schicht haftet auch nach der Behandlung mit Wasser ausgezeichnet.

Beispiel 3.1.
Das Produkt von Beispiel 3 wird mit entmineralisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 10% verdünnt. Mit Hilfe eines Rakels (Rakelspalt 50 µm) wird die Lösung auf eine Polyesterfolie gerakelt. Nach 17 h Trocknungszeit bei 20°C erhält man eine klare dünne Schicht auf der Folie, die nur noch leicht klebrig ist. Durch Erhöhung der Temperatur kann die Trocknungszeit deutlich verkürzt werden.
Die beschichtete Folie wird 2 h in entmineralisiertes Wasser getaucht und anschließend optisch untersucht. Die Schicht haftet auch nach der Behandlung mit Wasser noch teilweise auf der Folie.

Biozide Wirkung der erfindungsgemäßen silanmodifizierten polymeren Amine

Die silanmodifizierten Polyethylenimine gemäß den Beispielen 1 und 2 werden bezüglich ihrer bioziden Wirkung getestet.

Beispiel 7

Bestimmung der MIC-Werte der Verbindung gemäß Beispiel 1:

Die MIC-Werte (Minimum Inhibitory Concentration) des silanmodifizierten polymeren Amins gemäß Beispiel 1, d.h. die untere Grenze der Konzentration, ab der eine Wirkung beobachtet wird, werden bezüglich einer Wirkung gegen Pilze und Bakterien bestimmt. Die Wirkung wird jeweils an einer repräsentativen Mischung von Pilzen (*R muciloginosa* IMI 358541, *G candidum* IMI 358544, *C albicans* ATCC 10231, *P violacea* IMI 14994811, *P pinohilum* ATCC 9644, *A niger* ATCC 16404, *C herbanum* BOWATER 1030, *F solani* IMI 314225, *A strictum* IMI 321985, *A alternata* IMI 358448, *S cerevisiae* ATCC 9763) bzw. Bakterien (*P flourescens* NCIMB 12201, *E coli* NCIMB 8545, *E aerogenes* NCTC 10006, *S enteritica* NCTC 74, *P aeruginosa* NCIMB 10421, *B cepacia* ATCC 17759, *K pneumoniae* NCIMB 9111, *P pudita* NCIMB 90347, *A faecalis* DSM 13644, *F meningosepticum* ATCC 13253, *B cereus* ATCC 12826, *C freundii* NCIMB 9750, *S aureus* NCIMB 9518, *A baumanii* ATCC 19606, *B subtilis* ATCC 6633) bestimmt.

Der MIC-Wert für Pilze liegt in einem Bereich von > 1000 ppm bis < 10 000 ppm. Der MIC-Wert für Bakterien liegt bei > 10 000 ppm. Das heißt, dass die Verbindungen gemäß Beispiel 1 ab einer Konzentration von > 1000 ppm eine inhibierende Wirkung gegen Pilze zeigen und ab einer Konzentration von > 10 000 ppm eine inhibierende Wirkung gegen Bakterien zeigen.

Beispiel 8

Bestimmung der Inhibierung des mikrobiellen Wachstums von Pilzen einer Anstrichformulierung, die eine Verbindung gemäß Beispiel 1 bzw. Beispiel 2 enthält

Eine übliche Anstrichformulierung wird mit 1 Gew.-% des silanmodifizierten polymeren Amins gemäß Beispiel 1 bzw. Beispiel 2 gemischt. Die zugesetzten Verbindungen zeigen keinerlei Einfluss auf die Eigenschaften der Anstrichformulierung. Die Anstrichformulierung wird auf ein Holzsubstrat aufgetragen, wobei ein getrockneter Film erhalten wird. Das Pilzwachstum auf dem Holzsubstrat wird nach einer Woche ermittelt. Als Vergleich wird das Pilzwachstum auf einem Holzsubstrat ermittelt, das einen getrockenten Film derselben Anstrichformulierung aufweist, wobei diese jedoch keine Verbindungen gemäß Beispiel 1 oder 2 enthält.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

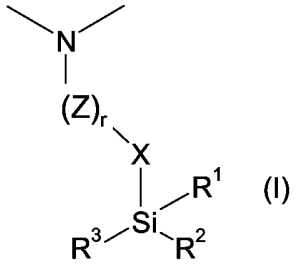
Pilz	Vergleich (kein silanmodifiziertes polymeres Amin)	Anstrichformulierung 1 (1 Gew.-% silanmodifiziertes polymeres Amin gemäß Beispiel 1)	Anstrichformulierung 2 (1 Gew.-% silanmodifiziertes polymeres Amin gemäß Beispiel 2)
A. niger	> 80%[1)]	30%[1)]	30%[1)]
C. herbarum	> 80%[1)]	30%[1)]	30%[1)]
P. pinohilum	> 80%[1)]	30%[1)]	30%[1)]

1) % der Oberfläche, die sichtbar mit Pilzen befallen ist (Bedeckungsgrad durch Pilze)

Der Test ergibt, dass die silanmodifizierten Polymeren Amine gemäß den Beispielen 1 und 2 eine inhibierende Wirkung gegen das Wachstum von Pilzen aufweisen.

Patentansprüche

1. Silanmodifizierte polymere Amine enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel I



(I)

wobei diese Struktureinheit ein Teil einer Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann,

worin bedeuten:

X	eine Bindung oder eine Gruppe $-(CR^4R^5)_n-$;
Z	-CONH-, $-(CH_2)_m-O-$, $-(CH_2)_o-CH(OH)-(CH_2)_p-(O)_q-$;
m	1 bis 6;
o	0 bis 6;
p	1 bis 6;
q	0 oder 1;
r	0 oder 1;
R^1, R^2, R^3	unabhängig voneinander Alkyl, OH, O-Alkyl;
R^4, R^5	unabhängig voneinander H, Alkyl;
n	1 bis 20.

2. Silanmodifizierte polymere Amine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

X	$-(CH_2)_n-$;
n	1 bis 6, bevorzugt 1 bis 3, besonders bevorzugt 1 oder 3;
Z	$-CH_2C(OH)CH_2O-$ oder $-C(OH)CH_2-$;
r	0 oder 1, bevorzugt 0;
R^1, R^2, R^3	unabhängig voneinander OH oder OC_{1-6}-Alkyl, bevorzugt OCH_3 oder OC_2H_5;

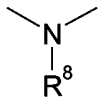
bedeuten.

3. Polymere Amine nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die polymeren Amine ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyalkylenpolyaminen, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Amin-Epichlorhydrin-Polykondensaten, Polyadditionsprodukten aus multifunktionellen Epoxiden und mulitfunktionellen Aminen, Polyallylaminen, Kondensaten von Lysin, Kondensaten von Ornithin und Kondensaten von Arginin.

4. Silanmodifizierte polymere Amine nach Anspruch 4, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyalkylenpolyaminen, Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und Kondensaten von Lysin.

5. Silanmodifizierte polymere Amine nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Polyalkylenpolyamine, bevorzugt Polyethylenimine, eingesetzt werden.

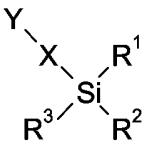
6. Verfahren zur Herstellung von silanmodifizierten polymeren Aminen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 umfassend die Umsetzung von polymeren Aminen enthaltend wenigstens eine Struktureinheit der Formel VIII


(VIII)

wobei diese Struktureinheit Teil einer Polymerhauptkette sein kann oder über eine Ankergruppe an eine Polymerhauptkette gebunden sein kann, worin

R^8 H oder Alkyl bedeutet,

mit Silanen der Formel IX


(IX)

worin bedeuten:

X eine Bindung oder eine Gruppe $-(CR^4R^5)_n-$;
R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander Alkyl, O-Alkyl, OH;
R^4, R^5 unabhängig voneinander H, Alkyl;
n 1 bis 20;

Y eine mit der Struktureinheit der Formel VIII des polymeren Amins reaktive Gruppe, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen-, bevorzugt Chlor-, Epoxy-, Glycidoxy-, Mercapto-, Sulfido-, Isocyanato-, Cyano-, Azido- und Vinylgruppen.

7. Silanmodifizierte polymere Amine hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 6.

8. Verwendung von silanmodifizierten polymeren Aminen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 7 als Biozide.

9. Biozidwirksame Formulierung enthaltend mindestens ein silanmodifiziertes polymeres Amin gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 7.

10. Biozidwirksame Formulierung nach Anspruch 9 enthaltend

a) mindestens ein silanmodifiziertes polymeres Amin gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 7;

b) mindestens eine weitere biozidwirksame Verbindung;

c) gegebenenfalls mindestens ein Additiv;

d) gegebenenfalls Wasser und/oder mindestens ein organisches Lösungsmittel.

11. Primer enthaltend mindestens ein silanmodifiziertes polymeres Amin gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 7.

12. Filme enthaltend mindestens ein silanmodifiziertes polymeren Amin gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/062143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07F7/02 A01N33/00

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)
C07F A01N B01D C09J

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, 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	US 4 540 486 A (RAMSDEN ET AL) 10 September 1985 (1985-09-10) column 3, lines 40-49	1-7,9
X	US 6 489 499 B1 (KING WAYNE ET AL) 3 December 2002 (2002-12-03) column 1, lines 7-30; table 1 column 8, lines 5-33; claims 7,8,12,13	1-7,9, 11,12
X	DD 204 355 A1 (LUDECK,WOLFGANG,DD; HEIN,DIETER,DD; RAUBACH,HEINZ,DD; TITTEL,ULRICH,DD) 23 November 1983 (1983-11-23) examples 1,3	1-7
A	US 2004/020367 A1 (SOANE DAVID S ET AL) 5 February 2004 (2004-02-05) paragraph [0029]	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 July 2006	08/08/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
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	olde Scheper, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/062143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4540486 A	10-09-1985	AU 565046 B2	03-09-1987
		AU 3536984 A	30-05-1985
		CA 1213261 A1	28-10-1986
		DE 3482414 D1	12-07-1990
		EP 0143423 A2	05-06-1985
		IE 57720 B1	24-03-1993
		IL 73496 A	20-12-1987
		JP 1706158 C	27-10-1992
		JP 3070181 B	06-11-1991
		JP 60135761 A	19-07-1985
		KR 8900825 B1	10-04-1989
		NZ 210126 A	30-04-1987
		ZA 8408886 A	31-07-1985
US 6489499 B1	03-12-2002	AU 2003220106 A1	29-09-2003
		WO 03078442 A1	25-09-2003
DD 204355 A1	23-11-1983	NONE	
US 2004020367 A1	05-02-2004	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/062143

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07F7/02 A01N33/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07F A01N B01D C09J

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 540 486 A (RAMSDEN ET AL) 10. September 1985 (1985-09-10) Spalte 3, Zeilen 40-49	1-7,9
X	US 6 489 499 B1 (KING WAYNE ET AL) 3. Dezember 2002 (2002-12-03) Spalte 1, Zeilen 7-30; Tabelle 1 Spalte 8, Zeilen 5-33; Ansprüche 7,8,12,13	1-7,9, 11,12
X	DD 204 355 A1 (LUDECK,WOLFGANG,DD; HEIN,DIETER,DD; RAUBACH,HEINZ,DD; TITTEL,ULRICH,DD) 23. November 1983 (1983-11-23) Beispiele 1,3	1-7
A	US 2004/020367 A1 (SOANE DAVID S ET AL) 5. Februar 2004 (2004-02-05) Absatz [0029]	1-12

☐ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. Juli 2006	08/08/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	olde Scheper, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/062143

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4540486 A	10-09-1985	AU 565046 B2	03-09-1987
		AU 3536984 A	30-05-1985
		CA 1213261 A1	28-10-1986
		DE 3482414 D1	12-07-1990
		EP 0143423 A2	05-06-1985
		IE 57720 B1	24-03-1993
		IL 73496 A	20-12-1987
		JP 1706158 C	27-10-1992
		JP 3070181 B	06-11-1991
		JP 60135761 A	19-07-1985
		KR 8900825 B1	10-04-1989
		NZ 210126 A	30-04-1987
		ZA 8408886 A	31-07-1985
US 6489499 B1	03-12-2002	AU 2003220106 A1	29-09-2003
		WO 03078442 A1	25-09-2003
DD 204355 A1	23-11-1983	KEINE	
US 2004020367 A1	05-02-2004	KEINE	