



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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 8/00, G01N 31/22</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/03340</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Februar 1995 (02.02.95)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02269</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juli 1994 (12.07.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 24 991.4 26. Juli 1993 (26.07.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Wolfgang [DE/DE]; Kröhweg 27, D-64283 Darmstadt (DE). BAUM, Sylvia [DE/DE]; Pfützenstrasse 41, D-64347 Griesheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DYE-CONTAINING POLYVINYL ALCOHOL FOILS AND THEIR USE</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FARBSTOFFE ENTHALTENDEN POLYVINYLALKOHOLFOLIEN UND DEREN VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process is disclosed for producing water-resistant, dye-containing polyvinyl alcohol foils and their use as sensor membranes for the reversible optical indication of the pH value of a sample. The foils are produced by direct reaction of a non cross-linked polyvinyl alcohol layer with a reactive dyestuff solution.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserfesten, Farbstoffe enthaltenden Polyvinylalkoholfolien und deren Verwendung als Sensormembran zur reversiblen optischen Anzeige des pH-Werts einer Probe. Die Herstellung erfolgt durch direkte Umsetzung einer unvernetzten Polyvinylalkoholschicht mit einer Reaktivfarbstofflösung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

**Verfahren zur Herstellung von Farbstoffe enthaltenden
Polyvinylalkoholfolien und deren Verwendung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserfesten,
Farbstoffe enthaltenden Polyvinylalkoholfolien und deren Verwendung
5 als Sensormembran zur pH-Wert-Bestimmung.

Aus WO 93/07 483 sind ähnliche Folien zur reversiblen optischen
Anzeige des pH-Werts einer Probe bekannt. Die dort beschriebene
Sensormembran besteht aus einem mechanisch stabilen Trägerelement
und einer darauf aufgebracht hydrophilen Aufnahmeschicht, die einen
10 Indikatorfarbstoff in immobilisierter Form enthält. Die Aufnahme-
schicht besteht aus Cellulose, Gelatine, Hydrogel, hydrophilen Poly-
vinylalkoholen oder Gemischen dieser Substanzen. Als Indikatorfarb-
stoffe werden üblicherweise Reaktivindikatoren verwendet, d.h.
pH-Indikatoren, die eine chemische Funktion besitzen, mit deren Hilfe
15 eine chemische Bindung an die Aufnahmeschicht ermöglicht wird.

Versuche mit den Folien auf der Basis von Polyvinylalkohol haben
gezeigt, daß diese Folien für den mehrfachen Einsatz in Wasser
entweder nicht genügend wasserfest sind oder nur sehr schwache
Färbungen entstehen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wasserfeste Polyvinylalkoholfolien zur reversiblen pH-Messung zur Verfügung zu stellen, die satte Färbungen gewährleisten.

5 Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich eine unvernetzte Polyvinylalkoholschicht nicht nur z.B. durch Erhitzen mit Säuren oder Aldehyden wasserfest machen läßt, sondern auch dadurch, daß man sie direkt mit Reaktivfarbstofflösungen umsetzt.

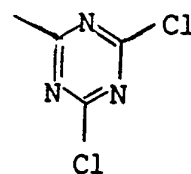
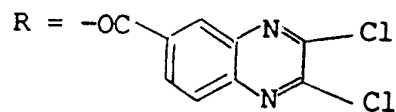
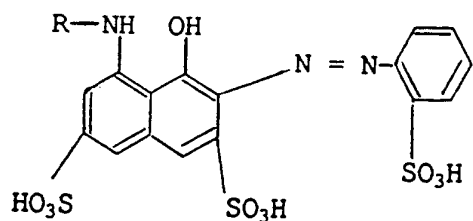
10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wasserfesten, Farbstoffe enthaltenden Polyvinylalkoholfolien, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine unvernetzte Polyvinylalkoholschicht direkt mit einer Reaktivfarbstofflösung umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der so hergestellten Polyvinylalkoholfolie als Sensormembran zur reversiblen optischen Anzeige des pH-Wertes einer Probe.

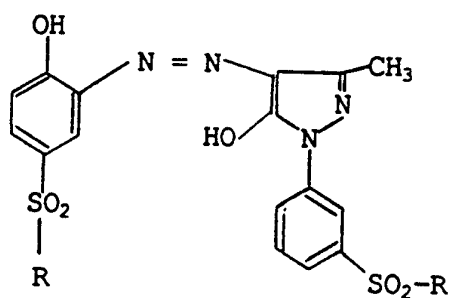
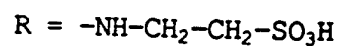
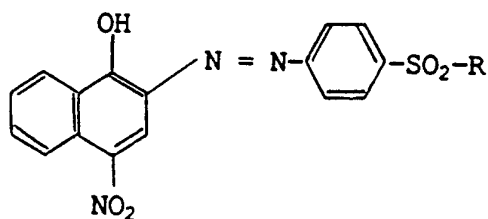
15 Durch die Umsetzung einer unvernetzten Polyvinylalkoholfolie mit einer Reaktivfarbstofflösung und im Vergleich dazu mit einer farbstofffreien Lösung, konnte nachgewiesen werden, daß im letzteren Fall keine Wasserfestigkeit erreicht wird. Daraus kann man schließen, daß die ausgebildete Wasserfestigkeit unmittelbar auf der Reaktion des Polyvinylalkohols mit dem Reaktivfarbstoff beruht. Da die Zahl der freien
20 Hydroxylgruppen im unvernetzten Polyvinylalkohol hoch ist, erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine höhere Farbstoffaufnahme und damit eine satte Färbung, die ihrerseits genauere Messungen erlaubt. Die kovalent gebundenen Reaktivfarbstoffe lassen sich nicht
25 mehr auswaschen.

Typische chemische Strukturen von Reaktivindikatoren sind z.B. folgende:

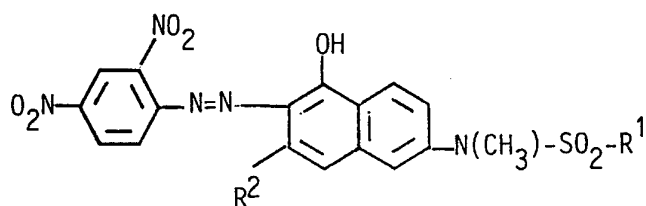
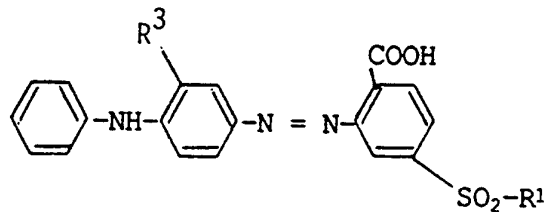
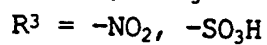
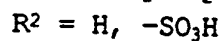
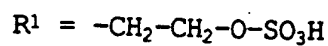
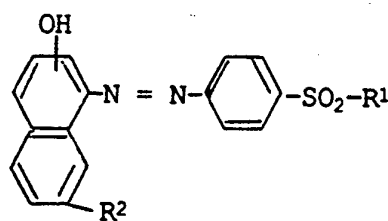
a)



b)



c)



Die erfindungsgemäß erhaltenen Polyvinylalkoholfolien sind optisch vollkommen transparent und somit einer photometrischen Absorptions-Messung ohne weiteres zugänglich. Außerdem sind sie zu geringen Kosten in großer Menge herstellbar. Aufgrund der relativ dünnen Folie bzw. Indikatorschicht von etwa 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 μm , be-
5 besitzt die Folie nach der Erfindung eine sehr geringe Pufferkapazität, was sie für Zwecke der Messung von ungepufferten Lösung (z.B. beim Nachweis des sauren Regens) sehr geeignet macht. Die Folien haben eine schnelle Ansprechzeit, weil die Diffusion der Protonen durch die
10 dünne hydrophile Indikatorschicht viel schneller erfolgen kann als durch relativ dicke Schichten.

Die erfindungsgemäße Polyvinylalkoholfolie kann natürlich auch auf ein festes Trägerelement z.B. aus hydrophobem, optisch transparentem Material wie Polyester vom Typ der Phthalsäureester, Polycarbonate, Poly-
15 vinylchloride, Polyamide, Silicone, vernetzte Polyacrylamide oder Polyvinylalkohole aufgebracht werden.

Die wasserfeste, Reaktivfarbstoffe enthaltende Polyvinylalkoholfolie wird als Sensormembran zur visuellen, photometrischen oder reflektometrischen Bestimmung des pH-Werts verwendet. Sie eignet sich auch zur
20 pH-Wert-Messung in sehr schwach gepufferten Lösungen, z.B. von Oberflächen- und Regenwasser und zur Messung physiologischer pH-Werte.

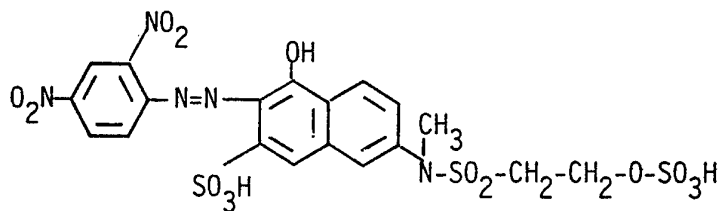
Beispiel 1

Herstellung der Folie

Auf eine glasklare, 75 μm dicke Polyester-Trägerfolie wird eine
25 10 %ige Lösung des Polyvinylalkohols mit einem Streichgerät in einer Filmdicke von 10 μm aufgetragen. Die Schicht wird anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Diese Folie wird 45 Minuten lang so in die Färbelösung nach Beispiel 2 eingetaucht, daß der Polyvinylalkoholfilm vollständig damit bedeckt ist. Anschließend wird sie mit Wasser
30 abgespült, bis sie gleichmäßig gelb gefärbt ist, und dann getrocknet.

Beispiel 2**Färbelösung**

0.4 g des Farbstoffs



- 5 werden in 500 ml H₂O gelöst. Nacheinander werden 40 g Natriumchlorid, 12 g Natriumcarbonat und 2.6 ml 32 %ige Natronlauge zugegeben und aufgelöst.

Beispiel 3**Anwendung der Folie**

- 10 Die nach Beispiel 1 gefärbte Folie wird für pH-Messungen im Bereich von pH 4 bis 7 eingesetzt, da sie ihre Färbung in Abhängigkeit vom pH-Wert ändert. Wenn man Stücke der Folie (z.B. 2 x 10 cm) in Pufferlösungen eintaucht, erhält man folgende Färbungen:
- 15
- | | |
|------|------------|
| pH 4 | gelb |
| pH 5 | hellgrün |
| pH 6 | dunkelgrün |
| pH 7 | blau. |

- 6 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wasserfesten, Farbstoffe enthaltenden Polyvinylalkoholfolien, dadurch gekennzeichnet, daß man eine unvernetzte Polyvinylalkoholschicht direkt mit einer Reaktivfarbstofflösung umsetzt.
2. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Polyvinylalkoholfolie als Sensormembran zur reversiblen optischen Anzeige des pH-Wertes einer Probe.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/02269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F/00 G01N31/22

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 6 C08F G01N

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7437, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A10, AN 74-65335 & JP,A,49 052 289 (BUREAU OF IND. TECHNOLOGY) 21 May 1974 see abstract</p> <p align="center">---</p>	1,2
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8217, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 82-34269 & JP,A,57 048 905 (KANEBO KK) 20 March 1982 see abstract</p> <p align="center">---</p>	1,2
	-/--	

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

1 December 1994

Date of mailing of the international search report

14. 12. 94

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

Griffith, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/02269

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8330, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A03, AN 83-720404 & JP,A,58 103 584 (RICOH KK) 20 June 1983 see abstract ---	1,2
A	WO,A,93 07483 (MERCK PATENT GMBH.) 15 April 1993 cited in the application see claims ---	1,2
A	US,A,3 544 484 (S. H. ROTH) 1 December 1970 see the whole document ---	1,2
A	ANALYTICAL CHEMISTRY, vol.61, no.3, 1 February 1989, COLUMBUS US pages 202 - 205 Z. ZHUJUN ET AL. 'Poly(vinyl alcohol) as a substrate for indicator immobilization for fibre-optic chemical sensors.' see the whole document -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/02269

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9307483	15-04-93	EP-A- 0606327	20-07-94
US-A-3544484	01-12-70	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02269

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08F8/00 G01N31/22

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 6 C08F G01N

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7437, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A10, AN 74-65335 & JP,A,49 052 289 (BUREAU OF IND. TECHNOLOGY) 21. Mai 1974 siehe Zusammenfassung ---	1,2
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8217, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 82-34269 & JP,A,57 048 905 (KANEBO KK) 20. März 1982 siehe Zusammenfassung ---	1,2

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

1. Dezember 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14. 12. 94

Name und Postanschrift der Internationale 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

Griffith, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8330, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A03, AN 83-720404 & JP,A,58 103 584 (RICOH KK) 20. Juni 1983 siehe Zusammenfassung ---</p>	1,2
A	<p>WO,A,93 07483 (MERCK PATENT GMBH.) 15. April 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---</p>	1,2
A	<p>US,A,3 544 484 (S. H. ROTH) 1. Dezember 1970 siehe das ganze Dokument ---</p>	1,2
A	<p>ANALYTICAL CHEMISTRY, Bd.61, Nr.3, 1. Februar 1989, COLUMBUS US Seiten 202 - 205 Z. ZHUJUN ET AL. 'Poly(vinyl alcohol) as a substrate for indicator immobilization for fibre-optic chemical sensors.' siehe das ganze Dokument -----</p>	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 94/02269

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9307483	15-04-93	EP-A- 0606327	20-07-94
US-A-3544484	01-12-70	KEINE	