

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. November 2005 (17.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/108961 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **G01N 21/64**, 31/22
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003593
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
5. April 2004 (05.04.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE];  
51369 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DRENKER,  
Karl-Heinz** [DE/DE]; Mittelgönrather Str. 56, 42655  
Solingen (DE). **SEILER, Hans-Jörg** [DE/DE]; Mors-  
broicher Str. 38, 51375 Leverkusen (DE). **KAHLE,  
Volker** [DE/DE]; Brüderstr. 43, 51427 Bergisch Gladbach  
(DE). **DONKELS, Norbert** [DE/DE]; Hardterbroicher  
Str. 111, 41068 Mönchengladbach (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **LANXESS DEUTSCHLAND  
GMBH**; LIP-Intellectual Property Rights, 51369 Lev-  
erkusen (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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, 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, IT, LU, 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 Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR MARKING TERRAIN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR MARKIERUNG VON GELÄNDE

(57) Abstract: Disclosed is a method for determining changes in a terrain. Said method is characterized in that a) the terrain is treated with an agent, and b) the treated terrain and/or the adjoining untreated areas are irradiated by means of UV light, and the deviation b1) of the intensity of the emitted light of a partial area of the terrain from the average intensity of the emitted light of the area of the terrain, and/or b2) of the intensity of the emitted light of a portion of the adjoining, untreated area from the average intensity of the emitted light of the adjoining untreated areas, and/or b3) of the intensity of the emitted light of the terrain immediately following the treatment with the agent from the intensity of the emitted light at a later point in time, and/or b4) of the intensity of the emitted light of the adjoining untreated area immediately following the treatment of the terrain with the agent from the intensity of the emitted light of the adjoining, untreated area at a later point in time is determined. Said agent represents an aqueous dispersion containing a1) at least one binder, a2) at least one substance emitting visible light when irradiated with UV light, and a3) an optional dispersant.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Ermittlung von Veränderungen eines Geländes, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man a) das Gelände mit einem Mittel behandelt und b) das so behandelte Gelände und/oder die daran angrenzenden unbehandelten Flächen mittels UV-Licht bestrahlt und die Abweichung b1) der Lichtintensität des emittierten Lichtes einer Teilgeländefläche zur mittleren Lichtintensität des emittierten Lichtes der Geländefläche und/oder b2) der Lichtintensität des emittierten Lichtes eines Teils der angrenzenden, unbehandelten Fläche zur mittleren Lichtintensität des emittierten Lichtes der angrenzenden unbehandelten Flächen und/oder b3) der Lichtintensität des emittierten Lichtes des Geländes unmittelbar nach der Behandlung mit dem Mittel mit der Lichtintensität des emittierten Lichtes zu einem späteren Zeitpunkt und/oder b4) der Lichtintensität des emittierten Lichtes der angrenzenden unbehandelten Fläche unmittelbar nach der Behandlung des Geländes mit dem Mittel mit der Lichtintensität des emittierten Lichtes der angrenzenden, unbehandelten Fläche zu einem späteren Zeitpunkt feststellt, wobei das Mittel eine wässrige Dispersion ist, enthaltend: a1) wenigstens ein Bindemittel, a2) wenigstens eine bei UV-Bestrahlung sichtbares Licht aussendende Substanz und a3) gegebenenfalls ein Dispergiermittel.

WO 2005/108961 A1



a2) wenigstens eine bei UV-Bestrahlung sichtbares Licht aussendende Substanz und

a3) gegebenenfalls ein Dispergiermittel.

Wässrige Polymerzubereitungen, welche Substanzen enthalten, die bei UV-Bestrahlung sichtbares Licht aussenden, sind schon seit langem in verschiedenen Anwendungen bekannt.

- 5 DE-A 19 521 500 beschreibt eine wässrige Dispersion enthaltend ein wasserdispergierbares Polyurethan und einen Fluoreszenzfarbstoff als Beschichtungsmittel für Gewächshausfolien.

US-A 3 995 157 beschreibt ein Verfahren zum Auffinden von Beschädigungen (Brüche, Risse etc.) an metallenen Objekten, das mittels Aufbringen einer Beschichtung funktioniert, bestehend aus einem polymeren Material und einer bei UV-Bestrahlung leuchtenden Verbindung.

- 10 Das Mittel enthält als Bindemittel der Komponente a1) vorzugsweise polymere filmbildende Verbindungen.

Bindemittel der Komponente a1) können durch Polymerisation in wässriger Lösung hergestellt werden, wie beispielsweise Acrylamidhomo- und -copolymere, die in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, Teil 2 Seite 1178 -1191 beschrieben werden. Als  
15 Comonomere zu Acrylamid und Methacrylamid kommen beispielsweise in Frage: Styrol, Acrylsäure und (Meth)-Acrylsäuremethyl-, -ethyl-, -butyl-, und -2-ethylhexylester, entweder allein oder als Gemisch mehrerer Comonomeren. Der Einsatz der Comonomeren erfolgt in Zahlenverhältnissen, die dem Fachmann bekannt sind.

- Weiterhin geeignet sind Emulsionspolymerisate, wie sie in Houben-Weyl, Methoden der organischen  
20 Chemie, 4. Auflage, Band E 20, Teil 2 Seite 1150 bis 1155 als Produkte der Copolymerisation von (Meth)-Acrylsäuremethyl-, -ethyl-, -butyl-, und -2-ethylhexylester mit Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid entweder allein oder als Gemisch mit mehrerer Comonomeren beschrieben sind.

- Außerdem sind Copolymere geeignet wie wasserlösliche Styrol-Acrylsäure bzw. (Meth)-  
25 Acrylsäuremethyl-, -ethyl-, -butyl-, und -2-ethylhexylester, wie sie in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, Teil 2, Seite 985 beschrieben sind bzw. Styrol-Maleinsäure-Copolymerisate, die am gleichen Ort beschrieben sind.

Bevorzugte Bindemittel der Komponente a1) sind Polyurethane, wie sie in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, Teil 1, Seite 1659 bis 1681 beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polyurethane als Bindemittel der Komponente a1) sind solche, die in Wasser selbst dispergierbar sind und hergestellt werden aus:

- i) Diisocyanaten, enthaltend 4 bis 50 Kohlenstoffatome,
- ii) Diolen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 4 000 g/mol
- 5 iii) Diolen und/oder Di- bzw. Triaminen als Kettenverlängerer mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500 g/mol
- iv) Mono- und Polyolen und/oder Mono- und Polyaminen mit primären und/oder sekundären Aminogruppen, die außerdem noch eine hydrophilierend wirkende Gruppe aufweisen.

Als Diisocyanate i) kommen dabei z.B. in Frage: Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethyldiisocyanat, Decamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, Tetradecamethyldiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) oder 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, p-Xylylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3- oder 1,4-phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyl-10 len-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat. Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

Bevorzugte Diisocyanate (i) sind die in der Polyurethanchemie üblichen technischen Polyisocyanate, wie Hexamethyldiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), Perhydro-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomere, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und dessen Gemische mit den entsprechenden 2,2'- und 2,4'-Isomeren.

Besonders bevorzugt sind die vorgenannten aliphatischen Polyisocyanate.

Die Diole (ii) haben ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 4 000 g/mol, bevorzugt von 500 bis 3000 sowie besonders bevorzugt von 700 bis 3 000 g/mol und weisen eine Funktionalität von 2 auf.

10 Polyesterdirole (ii) werden durch Umsetzung mehrwertiger Alkohole mit zweiwertigen Carbonsäuren hergestellt. An Stelle der Carbonsäuren können auch Carbonsäureanhydride verwendet wer-

den. Sowohl aliphatische als auch cycloaliphatische, sowie araliphatische und aromatische Dicarbonsäuren sind verwendbar. Darüber hinaus sind auch heterocyclische, ungesättigte oder substituierte (beispielsweise durch Halogenatome) einsetzbar. Beispielhaft hierfür seien genannt: Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacin-säure, Nonandicarbonsäure, Decandicarbonsäure, Undecandicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthal-säure, Terephthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Dimerfett-säuren.

Bevorzugt sind solche Dicarbonsäuren, die unter Berücksichtigung der Carboxylkohlenstoffe eine Kohlenstoffzahl von 2 bis 20 haben.

Als mehrwertige Alkohole kommen beispielsweise in Betracht: Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und auch Polybutylenglykole.

Bevorzugt sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Neopentylglykol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol.

Darüber hinaus sind ebenfalls Reaktionsprodukte der oben aufgezählten Dirole mit Phosgen oder ihre Umesterungsprodukte mit Kohlensäureestern wie beispielsweise Diphenylcarbonat als Polyesterdirole (ii) verwendbar.

Auch bishydroxyfunktionelle Produkte der ringöffnenden Polymerisation cyclischer Ester wie beispielsweise von Butyrolacton oder Caprolacton können als Polyesterdirole (ii) verwendet werden.

Polyetherdirole (ii) sind beispielsweise erhältlich durch Reaktion von Ethylen-, Propylen-, Styrol- und/oder Butylenoxid mit Wasser oder mit anderen niedermolekularen Startermolekülen wie beispielsweise Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und auch Polybutylenglykole nach bekannten Verfahren des Standes der Technik.

Für den Fall, dass das Anwendungsgebiet eine biologisch abbaubare Polyesterdispersion erfordert, sind Polyesterdirole als Dirole (ii) bevorzugt.

Polyole (iii), die als Kettenverlängerer, gegebenenfalls auch als Vernetzer, in Frage kommen, sind

beispielsweise niedermolekulare mehrwertige Alkohole mit einem Molekulargewichtsbereich von 62 bis 400 g/mol. Es können folgende Diole eingesetzt werden: Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykole, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol und auch Polybutylenglykole.

Bevorzugt sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Neopentylglykol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol.

Sollte eine Verzweigung erwünscht sein, so können auch höherfunktionelle Polyole wie beispielsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit oder Saccharose eingesetzt werden.

Als Amine (iii), die als Kettenverlängerer, gegebenenfalls auch als Vernetzer verwendet werden können, sind Di- oder Triamine einsetzbar. Diese haben vorzugsweise ein Molekulargewicht von 60 bis 300 g/mol und werden vor allem bei Vernetzungen und/oder Kettenverlängerungen in Wasser eingesetzt. Geeignet sind beispielsweise folgende: 1,4-Diaminobenzol, 2,4- und 2,6-Diaminotoluol, 2,4'- und/oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Ethylendiamin und seine Homologe, Isophorondiamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, 1,4-Diaminocyclohexan, Hydrazin, Hydrazinhydrat und Piperazin.

Ein Beispiel für die trifunktionellen Amine ist Diethylentriamin.

Besonders bevorzugte Diamine sind aliphatische Typen wie beispielsweise 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, 1,4-Diaminocyclohexan, Ethylendiamin sowie seine Homologen und Piperazin.

Zu den weniger bevorzugten Diaminen gehören Verbindungen wie 2,4-Diaminomesitylen, 1,3,5-Triethyl-2,4-diaminobenzol, 1,3,5-Triisopropyl-2,4-diaminobenzol, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzol, dessen technische Gemische mit 1-Methyl-3,5-diethyl-2,6-diaminobenzol, 4,6-Dimethyl-2-ethyl-1,3-diaminobenzol, 3,5,3',5'-Tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,5,3',5'-Tetraisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan oder 3,5-Diethyl-3,5'-diisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan.

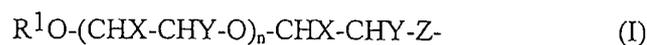
Beliebige Gemische derartiger Diamine können ebenfalls eingesetzt werden.

Polyole und/oder Polyamine (iv) mit primären und/oder sekundären Aminogruppen, die außerdem noch eine hydrophilisierend wirkende Gruppe aufweisen, werden eingesetzt, um die Wasserdispergierbarkeit des Polyurethans zu gewährleisten.

Die einzusetzende Menge an hydrophilisierend wirkenden Gruppen ist dem Fachmann bekannt; er wird stets die Menge einsetzen, welche eine ausreichende Wasserdispergierbarkeit des Polyurethans gewährleistet.

Als hydrophilisierend wirkende Gruppen kommen beispielsweise in Frage:

- 5 a) nichtionische Strukturen der allgemeinen Formel (I):



wobei

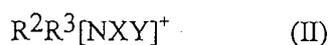
n eine Zahl von 3 bis 70 darstellt,

10 X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten, wobei für den Fall, dass einer der Reste X oder Y Methyl darstellt, der andere Wasserstoff sein muss,

15 R<sup>1</sup> eine geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste oder geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acylreste bedeutet, wobei weiterhin R<sup>1</sup> auch einen cyclischen -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Alkylrest mit m = 4, 5, 6 oder 7 bilden können, worin eine oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O und/oder NH ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Methyl substituiert sein können, und

Z für O, S oder NH steht und den Anschluss an das Polyurethan gewährleistet.

- b) kationische Strukturen der allgemeinen Formel (II):



wobei

20 X und Y Wasserstoff oder Methyl bedeuten und

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für geradkettige oder verzweigte Alkylreste stehen, über die der Anschluss an das kationische Polyurethan gewährleistet wird.

- c) anionische Strukturen aus der Gruppe bestehend aus: Sulfonat, Carboxylat, Phosphat in Form ihrer Alkalimetall- und/ oder Ammoniumsalze.

25 Als Mono- und Polyole und/oder Mono- und Polyamine (iv) mit nichtionischen Gruppen kommen besonders Polyethylenglykolmonoalkylether in Betracht, welche vorteilhaft bei der Herstellung des Polyurethans und vor dem Dispergieren eingesetzt werden und als Kettenabbrecher wirken.

Besonders bevorzugt sind Polyethylenglykolmonomethylether.

Als Mono- und Polyole und/oder Mono- und Polyamine (iv) mit potentiell kationischen Gruppen, die sich durch Protonierung mit Säuren und/oder Quaternierung mittels Alkylierungsmitteln kationisieren lassen, kommen besonders beispielsweise N,N-Bishydroxyalkylalkylamine, N-Alkyldialkonolamine, Trishydroxyalkylamine, N,N-Dialkylalkylamine, N,N-Dialkylalkohole;  
5 dabei umfassen die Alkylreste ein bis vier Kohlenstoffatome.

Besonders bevorzugt sind N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, N-Butyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Triethanolamin.

Als Mono- und Polyole und/oder Mono- und Polyamine (iv) mit potentiell anionischen Gruppen, die sich durch Salzbildung mit Ammoniak oder Alkalihydroxyden, -carbonaten und/oder -hydrogencarbonaten anionisieren lassen, kommen besonders beispielsweise Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, Mono- und Diaminocarbonsäuren, Mono- und Diaminosulfonsäuren, Mono- und Dihydroxysulfonsäuren.  
10

Besonders bevorzugt sind Milchsäure, Dimethylolpropionsäure, Glykokoll, Taurin, 2-(2-Aminoethyl)ethansulfonsäure.  
15

Die Herstellung der Dispersionen erfolgt beispielsweise nach den Regeln des Standes der Technik (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, Teil 1, Seite 1659 bis 1681) entweder im Acetonverfahren oder im Schmelzdispersionsverfahren.

Die hydroxylfunktionellen Komponenten (iv) können vorteilhaft vor dem Dispergieren in das Polyurethan eingebaut werden, die aminofunktionellen Komponenten (iv) werden zweckmäßigerweise dem Dispergierwasser bei Herstellung der Dispersion zugegeben.  
20

Das Dispergierwasser wird bei potentiell kationische Gruppen enthaltenden Komponenten (iv) entsprechend dem Gehalt des Polyurethanes an Komponente (iv) angesäuert, bei potentiell anionischen Komponenten (iv) wird dem Dispergierwasser entsprechend dem Gehalt des Polyurethans an Komponente (iv) Alkali zugegeben.  
25

Als bei UV-Bestrahlung sichtbares Licht aussendende Substanz b) kommen beispielsweise optische Aufheller, auch Weißtöner genannt, in Betracht. Die für den erfindungsgemäßen Zweck verwendbaren optischen Aufheller absorbieren vorzugsweise Licht bei einer Wellenlänge von 1 nm bis 420 nm, bevorzugt 200 bis 420 nm, und emittieren Licht vorzugsweise in dem Wellenlängenintervall zwischen 360 und 830 nm. Dabei befindet sich der Hauptabsorptionspeak bei einer kleineren Wellenlänge als der Hauptemissionspeak.  
30

Die erfindungsgemäße Mischung enthält vorzugsweise 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-% des optischen Aufhellers.

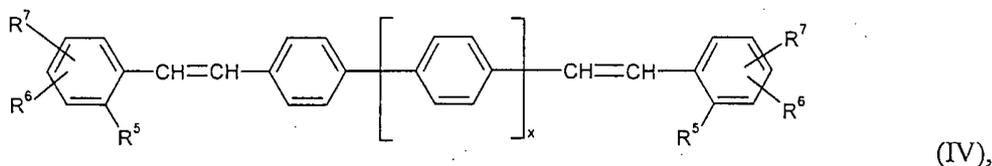
Die für die erfindungsgemäße Anwendung bevorzugt verwendbaren optischen Aufheller gehören beispielsweise den folgenden Strukturklassen an: Polystyrylstilbene, Flavensäurederivate, Cumarine oder Pyrazoline

Polystyrylstilbene weisen vorzugsweise eine oder mehrere Struktureinheiten der Formel (III) auf



Dabei soll Ph einen Phenylrest symbolisieren.

Sie sind insbesondere durch das Formelbild (IV) charakterisierbar:



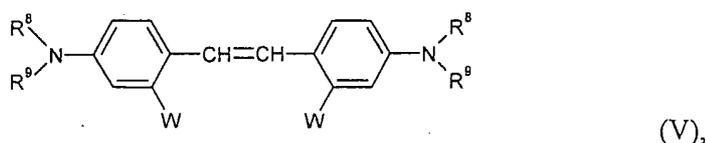
worin

$R^5$  Wasserstoff, Hydroxyl,  $\text{SO}_3\text{M}$ ,  $\text{COOM}$ ,  $\text{OSO}_3\text{M}$ ,  $\text{OPO}(\text{OH})\text{OM}$  bedeutet, und M Wasserstoff, Na, K, Ca, Mg, Ammonium, Mono-, Di-, Tri-, oder Tetra- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -alkylammonium, Mono-, Di-, Tri-, oder Tetra- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -hydroxyalkylammonium oder Ammonium di- oder trisubstituiert mit Gemischen aus  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Hydroxyalkylgruppen,  $\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl})_2$ ,  $\text{O}(\text{-C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl})$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{COO}(\text{-C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl})$ ,  $\text{CON}(\text{-C}_1\text{-C}_{30}\text{-Alkyl})_2$  oder einen Alkylrest von  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  darstellt,

$R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander  $\text{SO}_3\text{M}$ ,  $\text{COOM}$ ,  $\text{OSO}_3\text{M}$ ,  $\text{OPO}(\text{OH})\text{OM}$  bedeuten und M die oben beschriebene Bedeutung hat, x den Wert 0 oder 1 hat und die Struktur (III) trans-coplanar oder cis-coplanar ist.

### Flavensäurederivate

Eine bevorzugte allgemeingültige Struktur ist durch das Formelbild (V) beschrieben:



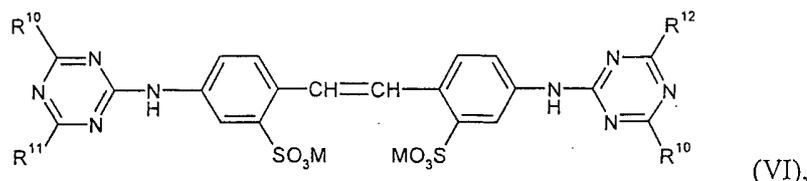
worin

R<sup>8</sup> Wasserstoff, R<sup>9</sup> ein mono- oder disubstituierter Triazinring bedeutet und

W eine anionische Funktion wie beispielsweise Carboxylat, Sulfat, Sulfonat oder Phosphat darstellt,

wobei M die obige Bedeutung hat.

5 Bevorzugte Aufheller der Formel (V) sind solche, die der Formel (VI) entsprechen,



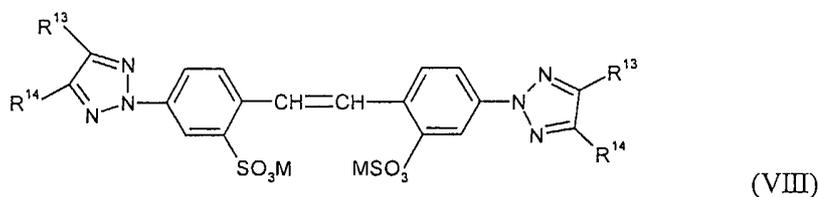
worin

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> unabhängig voneinander Phenoxy, mono- oder disulfoniertes Phenoxy, Phenylamino, mono- oder disulfoniertes Phenylamino, Phenylamino substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, Cyano, Halogen, COOR, CONH-R, -NH-COR, SO<sub>2</sub>NH-R, O-R, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino, -O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl), -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, -NH-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-O-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-OR, -NH(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)<sub>2</sub>, -NHC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen=C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-OR, eine Aminosäure oder ein Aminosäureamid, von deren Aminogruppe ein Wasserstoffatom entfernt wurde;

15 -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, -N(CH)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -NH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -S-Aryl, -Cl, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, -NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>;

und R für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl steht und M die oben beschriebene Bedeutung hat.

Ebenfalls bevorzugt sind Aufheller der Formel (V), die der Formel (VIII) entsprechen,

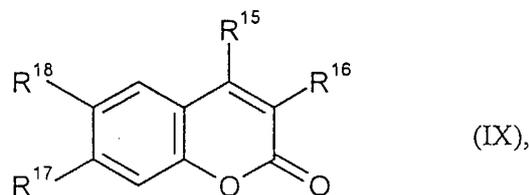


20 worin

R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Phenyl, monosulfoniertes Phenyl, Methyl, Ethyl, Propyl, Methoxy oder Ethoxy stehen und M die obige Bedeutung hat.

Cumarine

Als Cumarine sind beispielsweise solche der Formel (IX) bevorzugt:



5 worin Rest  $R^{15}$  für  $(CH_2)_{1-4}COOM$ ,  $(CH_2)_{1-4}SO_3M$ ,  $(CH_2)_{1-4}SO_4M$  oder  $(CH_2)_{1-4}OPO(OH)OM$  steht mit M wie oben beschrieben,

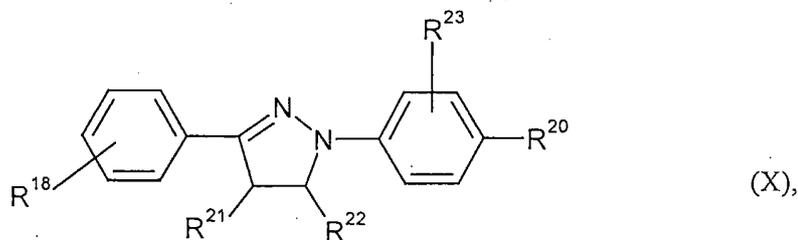
$R^{16}$  für H, Phenyl  $COO-C_1-C_{30}$ -Alkyl oder Glucosyl steht,

$R^{17}$  OH oder  $O-C_1-C_{30}$ -Alkyl bedeutet und

$R^{18}$  OH,  $O-C_1-C_{30}$ -Alkyl oder glycosidisch angebundene Zuckerreste bedeutet.

Pyrazoline

10 Die in der erfindungsgemäßen Anwendung verwendbaren bevorzugten Pyrazoline sind beispielsweise solche der Formel (X):



worin

$R^{19}$  Wasserstoff oder Cl bedeutet

15  $R^{20}$   $SO_3M$ ,  $COOM$ ,  $OSO_3M$  oder  $OPO(OH)OM$  bedeutet, wobei für M das oben definierte gilt,

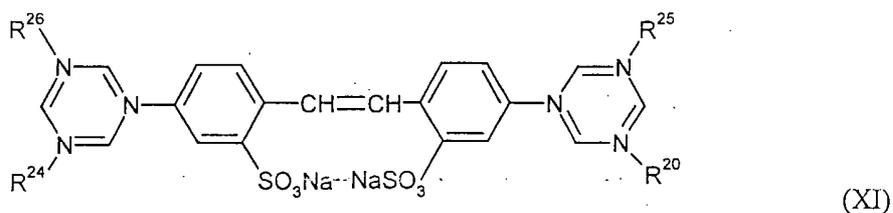
$R^{21}$  und  $R^{22}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{30}$ -Alkyl oder Phenyl bedeuten und

$R^{23}$  Wasserstoff oder Cl bedeutet.

Neben den hier spezifizierten optischen Aufhellern, welche als Substanzen ungefärbt sind, können, sofern dies den Verwendungszweck nicht stört, bzw. die Eigenfarbe auf entsprechendem Unter-

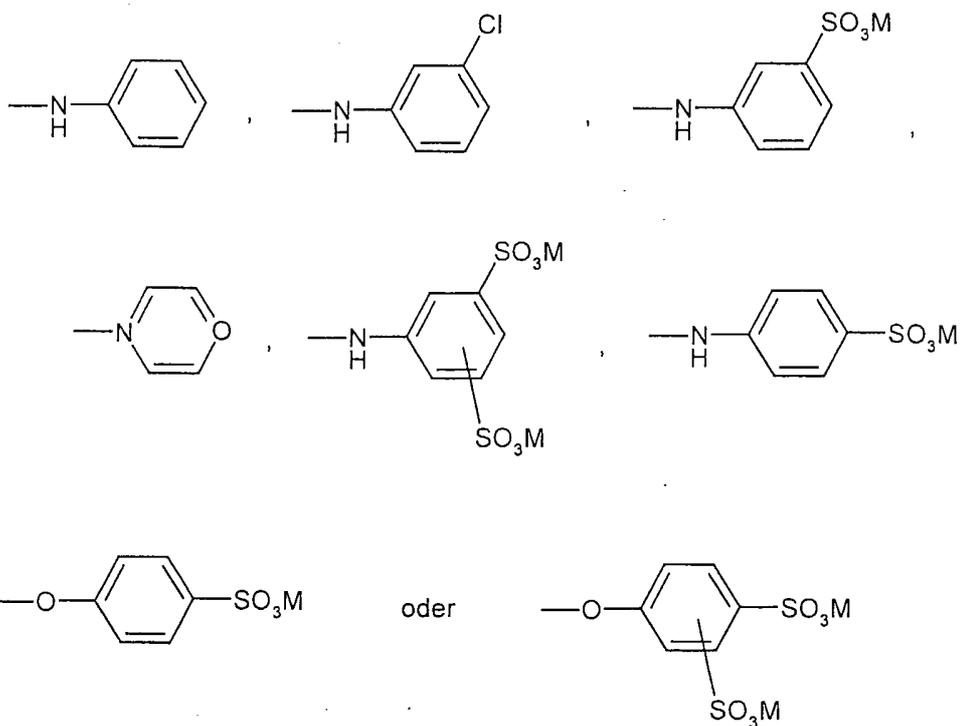
grund unauffällig ist, auch sogenannte Fluoreszenzfarbstoffe eingesetzt werden, wie sie beispielsweise, von H. Langhals veröffentlicht, im Tagungsband: DGMK- Fachbereich Köhlenveredlung, Fachtagung "Herstellung und Anwendung mehrkerniger Aromaten und Heteroaromaten", 28. Nov. 1991 in Bochum, auf den Seiten 95 bis 118 beschrieben sind. Die dort genannten Verbindungen sind allerdings nicht bevorzugt.

Als bei UV-Bestrahlung sichtbares Licht aussendende Substanz a2) bevorzugt sind die Triazin-Derivate der Flavonsäure mit der folgenden Struktur (XI).



worin

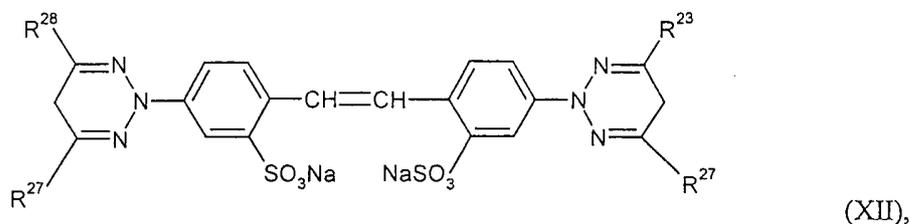
- 10 R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup> und R<sup>26</sup> unabhängig voneinander für -NH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>3</sub>, -NH-Ethyl, -NH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -NH-(Ethyl)<sub>2</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -NH-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, -NH(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)<sub>2</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, -NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>3</sub>, -OCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>CHOH-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Morpholino, -S-CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> oder einen Rest der Formel



stehen, wobei

R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl bedeutet und M hat die oben beschriebene Bedeutung hat.

Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Triazinderivate mit der Struktur (XII).



5 worin

R<sup>27</sup> und R<sup>28</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Phenyl bedeuten.

Das optionale Dispergiermittel a3) dient vorzugsweise zum besseren Verteilen der an sich wasserunlöslichen oder aber schwerlöslichen bei UV-Bestrahlung sichtbares Licht aussendenden Substanz a2).

10 Hierzu sind im Prinzip alle wasserlöslichen polymeren Dispergierhilfsmittel geeignet.

Beispielhaft seien erwähnt Polyvinylether und -ester sowie die Teil- oder Komplett-Verseifungsprodukte der Polyvinylester (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, Teil 2, Seite 1195 bis 1226), Stärkeester (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, Teil 3, Seite 2151 bis 2161) und -ether (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, Teil 3, Seite 2138 bis 2147) sowie Stärkeetherester (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, Teil 3, Seite 2151), Celluloseether (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, Teil 3, Seite 2086 bis 2089) und -ester (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, Teil 3, Seite 2093 bis 2123) sowie Celluloseetherester (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, Teil 3, Seite 2092).

Bevorzugt sind biologisch abbaubare wasserlösliche polymere Dispergiermittel a3).

Besonders bevorzugt ist Polyvinylalkohol.

Als gegebenenfalls dem Mittel zuzusetzenden Hilfs- und Zusatzstoffe a4) kommen beispielsweise in Frage Verlaufshilfsmittel, Fließmittel, Pigmente, Entschäumer, Entlüfter, Farbstoffe, Füllstoffe, 25 Mattierungsmittel, Verdicker, Emulgatoren, Egalisierungsmittel wie sie dem Fachmann aus dem Stande der Technik bekannt sind.

Die Herstellung des Mittels erfolgt vorzugsweise durch Abmischung der Komponenten a1) bis a4) in Wasser.

Die eigentliche Anwendung kann beispielsweise durch Aufbringen des Mittels auf das zu überwachende Gelände, vorzugsweise den Verkehrsweg bzw. auf das zu markierende Geländeteil erfolgen. Dies erfolgt zweckmäßigerweise durch Aufsprühen oder Aufspritzen mit Geräten gemäß dem Stand der Technik. Bei kleineren Objekten kann die erfindungsgemäße Behandlungsflotte auch durch Aufstreichen, -pinseln oder -rollen aufgebracht werden.

Durch Besprühen mit dem Mittel entsteht nach dem Auftrocknen auf den Verkehrswegen wie beispielsweise Straßen, Fahr- und Fußwegen, aber auch Eisenbahn- oder Straßenbahngleisen, aber auch Geländeteilen wie beispielsweise Park-, Garten-, Wald- oder sonstige Gelände ein geschlossener fester Film, enthaltend eine bei UV-Bestrahlung sichtbares Licht aussendende Substanz. Begehen und Befahren zerstört bzw. beschädigt diesen Film örtlich an den beanspruchten Stellen, so dass bei UV-Bestrahlung diese Spuren als Fehlstellen sichtbar gemacht werden können. So kann Betreten und/oder Befahren sowie jede andere Veränderung festgestellt werden können.

In einer besonderen Ausführungsform wird ein Mittel appliziert, das ein biologisch abbaubares Bindemittel enthält, so dass in regelmäßigen Abständen nachbehandelt werden kann und nicht "alte" und "neue" Beschädigungen des Filmes zu Fehlinterpretationen führen können.

So können Bereiche auf unerlaubtes Betreten und Befahren kontrolliert werden, ohne dass dies zeit- und personalintensiv erfolgen muss. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass erkannte Veränderungen punktuell kontrolliert werden können, dies ist daher auch wesentlich weniger personal- und mithin kostenintensiv möglich.

Nutzanwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Sicherung gefährdeter Bereiche wie beispielsweise militärische Bereiche und Sicherheitsbereiche, militärische Übungsgelände, öffentliche Gebäude und deren unmittelbare Umgebung, strategisch wichtige Verkehrseinrichtungen wie Brücken und Wegeübergänge, Schleusen, Schiffshebewerke und Schifffahrtswege wie Kanäle, Eisen- und Straßenbahnen, insbesondere Schnell- und Hochgeschwindigkeitsstrecken sowie Magnetschienenbahnen, Autobahnen und deren Umgebung wie Kreuzungen sowie kreuzungsfreie Einrichtungen wie Autobahnkreuze.

Auch Lagerbestände können so vor möglichen Manipulationen gesichert werden. Ebenfalls anwendbar ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Sicherung von beweglichen Gegenständen wie beispielsweise Gartenmöbel oder Autoradios sondern auch größere Warenlager und -mengen wie beispielsweise für Schüttgüter wie Kohle oder Briketts, sei es auf einer Halde oder aufgeladen auf

Waggons, aber auch für verpackt vorliegende hochwertige Güter wie beispielsweise Fernsehapparate oder elektronisches Gerät in Kartons oder Containern.

Hier ist die Identifizierung bewegter Objekte möglich bzw. ein Nachweis anhand markierter Verpackung (Beispiel Fernseher, elektronische Geräte) bzw. markierter Container zu führen oder  
5 mittels verschütteten Transportguts (Beispiel Kohle).

Eine weitere, hier beispielhaft zu nennende Anwendung ist die Markierung von Behältnissen zur Feststellung von Manipulationen an Befestigungs- und sonstigen Sicherheitssystemen. So können beispielsweise Schränke, Schreibtische, Kisten oder auch Türen, die zusammengeschrubt, -genagelt oder -genietet sind, zur Feststellung unberechtigten Öffnens bzw. zur Kenntlichmachung  
10 von Aufbrüchen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren markiert werden.

Beispiele

Rohstoffe:

Herstellung des polymeren Haftmittels 1:

1 500 Teile eines Polyesters von Adipinsäure mit Hexandiol 1,6 und Neopentylglykol (OH-Zahl  
5 65) werden mit 265 Teilen Hexamethylendiisocyanat präpolymerisiert, bis der Isocyanatgehalt 3,3  
% beträgt. Das Präpolymer wird dann in 3360 Teilen Aceton aufgelöst.

Zu der Lösung in Aceton werden dann 86 Teile einer 45 %igen Lösung von 2-Aminoethyl-2-  
aminoethansulfonsäure-Natriumsalz ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ) in Wasser, 13,5 Teile Ethyl-  
lendiamin und 408 Teile Wasser gegeben und homogen eingerührt.

10 Nach Verdünnen mit 2 340 Teilen Wasser und Abdestillieren des Acetons ergibt sich eine ca. 40  
%ige Dispersion.

- Optischer Aufheller 1): Verbindung entsprechend Struktur (XII) mit Wasserstoff als  
R 27 und Phenyl als R 28.

- Polymeres Dispergierhilfsmittel 1: Mowiol<sup>®</sup> 26 - 88 der Fa. Clariant.

15 Bestandteile des Mittels 1:

2 Gewichtsteile des o.g. optischen Aufhellers

450 Gewichtsteile des oben beschriebenen polymeren Haftmittels

450 Gewichtsteile einer 0,05 Gewichtsteile Mowiol 26-88 enthaltender wässrigen Lösung

98 Gewichtsteile vollentsalztes Wasser

20 Bestandteile des Mittels 2:

2 Gewichtsteile des o.g. optischen Aufhellers

450 Gewichtsteile des oben beschriebenen polymeren Haftmittels

450 Gewichtsteile einer 0,05 Gewichtsteile Mowiol<sup>®</sup> 26-88 enthaltender wässrigen Lösung

20 Gewichtsteile ACE Matt<sup>®</sup> OK 412 (Mattierungsmittel der Fa. Degussa)

25 78 Gewichtsteile vollentsalztes Wasser

Bestandteile des wässrigen Mittels 3:

- 2 Gewichtsteile des o.g. optischen Aufhellers
- 450 Gewichtsteile des oben beschriebenen polymeren Haftmittels
- 450 Gewichtsteile einer 0,05 Gewichtsanteile Mowiol® 26-88 enthaltender wässriger Lösung
- 5 5 Gewichtsteile Acramin® Schwarz FBB (eine Pigmentzubereitung der Fa. Dystar)
- 93 Gewichtsteile entsalztes Wasser

Prüfung:

Die gemäß den o.g. Rezepturen hergestellten Mittel 1, 2 und 3 wurden jeweils mittels einer Blumenspritze auf ein 1m x 1m großes Quadrat mit Gleisschotter, Kies oder Feinsplitt aufgedüst.

- 10 Nach Trocknung der wässrigen Schicht werden die jeweiligen Schichten kurz von einem Probanden betreten.

Eine Bestrahlung mit einer tragbaren UV-Lampe sowohl vor als auch nach dem Betreten der Probenflächen ergab in allen Fällen einen gut unterscheidbaren Unterschied im optischen Eindruck. Die Spuren können sehr gut identifiziert werden.

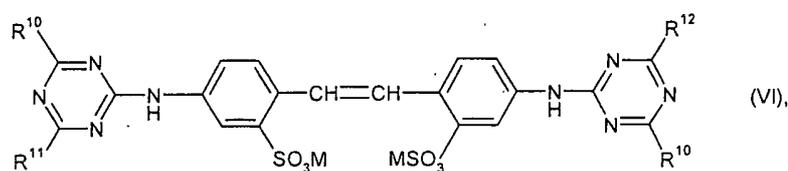
Patentansprüche

1. Verfahren zur Ermittlung von Veränderungen eines Geländes, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man
  - a) das Gelände mit einem Mittel behandelt und
  - 5 b) das so behandelte Gelände und/oder die daran angrenzenden unbehandelten Flächen mittels UV-Licht bestrahlt und die Abweichung
    - b1) der Lichtintensität des emmitierten Lichtes einer Teilgeländefläche zur mittleren Lichtintensität des emmitierten Lichtes der Geländefläche und/oder
    - 10 b2) der Lichtintensität des emmitierten Lichtes eines Teils der angrenzenden, unbehandelten Fläche zur mittleren Lichtintensität des emmitierten Lichtes der angrenzenden unbehandelten Flächen und/oder
    - b3) der Lichtintensität des emmitierten Lichtes des Geländes unmittelbar nach der Behandlung mit dem Mittel mit der Lichtintensität des emmitierten Lichtes zu einem späteren Zeitpunkt und/oder
    - 15 b4) der Lichtintensität des emmitierten Lichtes der angrenzenden unbehandelten Fläche unmittelbar nach der Behandlung des Geländes mit dem Mittel mit der Lichtintensität des emmitierten Lichtes der angrenzenden, unbehandelten Fläche zu einem späteren Zeitpunkt
- 20 feststellt,

wobei das Mittel eine wässrige Dispersion ist, enthaltend:

  - a1) wenigstens ein Bindemittel,
  - a2) wenigstens eine bei UV-Bestrahlung sichtbares Licht aussendende Substanz und
  - a3) gegebenenfalls ein Dispergiermittel.
- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass das Mittel als Bindemittel der Komponente a1) ein Polyurethan enthält.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass als Dispergiermittel der Komponente a3) Polyvinylalkohol eingesetzt wird.

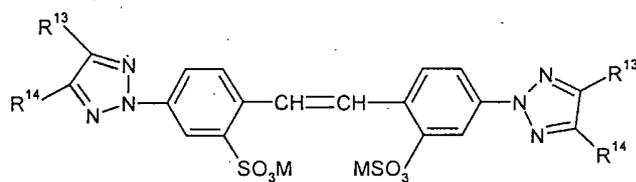
4. Verfahren gemäß Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch gekennzeichnet, dass Polyurethan durch Umsetzung der Komponente i) – iv) erhalten wird:
- i) Diisocyanaten enthaltend 4 bis 50 Kohlenstoffatome
  - ii) Diolen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 4 000 g/mol
  - 5 iii) Diolen als Kettenverlängerer mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500 g/mol
  - iv) Mono- und Polyolen und/oder Mono- und Polyaminen mit primären und/oder sekundären Aminogruppen, die außerdem noch eine hydrophilierend wirkende Gruppe aufweisen.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass der Inhaltsstoff a1) und/oder  
10 a3) des Mittels biologisch abbaubar ist.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4, gekennzeichnet dadurch, dass das Polyurethan erhalten wird durch Umsetzung von:
- i) Diisocyanaten enthaltend 4 bis 50 Kohlenstoffatome
  - ii) Polyesterdiolen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 4 000 g/mol
  - 15 iii) Diolen als Kettenverlängerer mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500 g/mol
  - (iv) Mono- und Polyolen und/oder Mono- und Polyaminen mit primären und/oder sekundären Aminogruppen, die außerdem noch eine hydrophilierend wirkende Gruppe aufweisen.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die bei UV-Bestrahlung  
20 sichtbares Licht aussendende Substanz a2) ein optischer Aufheller und Mitglied aus der Gruppe bestehend aus Polystyrylstilbenen, Flavonsäurederivaten, Cumarinen oder Pyrazolinen ist.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die bei UV-Bestrahlung sichtbares Licht aussendende Substanz a2) ein Flavonsäurederivat der Formel (VI) ist,



worin

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> unabhängig voneinander Phenoxy, mono- oder disulfoniertes Phenoxy, Phenylamino, mono- oder disulfoniertes Phenylamino, Phenylamino substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, Cyano, Halogen, COOR, CONH-R, -NH-COR, SO<sub>2</sub>NH-R, O-R, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino, -O-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl), -NH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>, -NH-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-O-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-OR, -NH(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl)<sub>2</sub>, -NHC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-=-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen-OR, eine Aminosäure oder ein Aminosäureamid, von deren Aminogruppe ein Wasserstoffatom entfernt wurde; -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, -N(CH)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -NH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, -S-Aryl, -Cl, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, -NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> bedeuten, worin R für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl steht und M die oben beschriebene Bedeutung hat.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die bei UV-Bestrahlung sichtbares Licht aussendende Substanz a<sub>2</sub>) ein Flavonsäurederivat der Formel (VII) ist,



(VII),

worin

R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, monosulfoniertes Phenyl, Methyl, Ethyl, Propyl, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass die bei UV-Bestrahlung sichtbares Licht aussendende Substanz a) ein Fluoreszenzfarbstoff ist.
11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Geländes mit dem Mittel durch Spritzen oder Sprühen erfolgt.
12. Mit dem Mittel gemäß Anspruch 1 behandeltes Gelände.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PC1/EP2004/003593

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 G01N21/64 G01N31/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, EMBASE, MEDLINE		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 476 385 B1 (ALBERT PETER M) 5 November 2002 (2002-11-05)	1,10,11
Y	columns 2-3 figures 1-4	2-9
Y	----- DE 195 21 500 A (BASF AG) 5 June 1996 (1996-06-05) the whole document	2-9
Y	----- GB 2 376 038 A (ALSTOM) 4 December 2002 (2002-12-04) pages 2-4	1-12
Y	----- US 2002/178970 A1 (FINKE CHRISTOPHER P ET AL) 5 December 2002 (2002-12-05) abstract paragraphs '0012! - '0023! -----	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <span style="margin-left: 100px;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span>		
° 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	
5 January 2005	18/01/2005	
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  Michalitsch, R	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/003593

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6476385	B1	05-11-2002	NONE
DE 19521500	A	05-06-1996	DE 19521500 A1 05-06-1996
GB 2376038	A	04-12-2002	NONE
US 2002178970	A1	05-12-2002	US 2004069184 A1 15-04-2004

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003593

<b>A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 G01N21/64 G01N31/22		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 7 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) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, EMBASE, MEDLINE		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
X	US 6 476 385 B1 (ALBERT PETER M) 5. November 2002 (2002-11-05)	1, 10, 11
Y	Spalten 2-3 Abbildungen 1-4	2-9
Y	DE 195 21 500 A (BASF AG) 5. Juni 1996 (1996-06-05) das ganze Dokument	2-9
Y	GB 2 376 038 A (ALSTOM) 4. Dezember 2002 (2002-12-04) Seiten 2-4	1-12
Y	US 2002/178970 A1 (FINKE CHRISTOPHER P ET AL) 5. Dezember 2002 (2002-12-05) Zusammenfassung Absätze '0012! - '0023!	1-12
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <span style="margin-left: 100px;"><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</span>		
* 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 nahelegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
5. Januar 2005	18/01/2005	
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  Michalitsch, R	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003593

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6476385	B1	05-11-2002	KEINE
DE 19521500	A	05-06-1996	DE 19521500 A1
GB 2376038	A	04-12-2002	KEINE
US 2002178970	A1	05-12-2002	US 2004069184 A1