(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
27. Juli 2006 (27.07.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/077162 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08F 2/24 (2006.01) *A01N 43/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/000610

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Januar 2006 (24.01.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 003 262.1 24. Januar 2005 (24.01.2005) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG** [DE/DE]; Stenfan-Maier-Strasse 8, 79104 Freiburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **TILLER, Joerg, C.** [DE/DE]; Falkenbergerstrasse 6, 79110 Freiburg (DE). **FUCHS, Andreas, D.** [DE/DE]; Alte Str. 19, 79249 Merzhausen (DE). **WASCHINSKI, Christian** [DE/DE]; Immentalstrasse 44, 79104 Freiburg (DE). **THIEL, Matthias** [DE/DE]; Hermann-Löns-Str. 1, 79106 Freiburg (DE).

(74) Anwalt: **KOEPE, Gerd, L.**; Koepe & Partner, Postfach 22 12 64, 80502 München (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, 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.

(54) Title: USE OF ANTI-MICROBIAL POLYMERS AS EMULSIFIERS AND ANTI-MICROBIAL POLYMER DISPERSIONS CONTAINING EMULSIFIERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG ANTIMIKROBIELLER POLYMERE ALS EMULGATOREN UND EMULGATOREN ENTHALTENDE ANTIMIKROBIELLE POLYMER-DISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of amphiphilic copolymers comprising at least one hydrophobic polymer block and at least one polymer block that has an anti-microbial action as emulsifiers for the emulsion polymerisation, mini-emulsion polymerisation or suspension polymerisation of water-insoluble polymers, polymer networks and polymer composites in water or media containing water. The invention also relates to anti-microbial polymer dispersions containing emulsifiers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung amphiphiler Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von wasserunlöslichen Polymeren, Polymer-Netzwerken und Polymer-Kompositen in Wasser oder Wasser enthaltenden Medien. Die Erfindung betrifft auch Emulgatoren enthaltende antimikrobielle Polymer-Dispersionen.

WO 2006/077162 A1

Verwendung antimikrobieller Polymere als Emulgatoren und Emulgatoren enthaltende antimikrobielle Polymer-Dispersionen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung antimikrobieller Polymere als Emulgatoren und betrifft Emulgatoren enthaltende antimikrobielle Polymerdispersionen. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung antimikrobieller Polymerdispersionen zur Schaffung von antimikrobiellen Polymer-Beschichtungen.

Dispersionen von Polymeren in geeigneten Lösungsmitteln sind nicht nur eine Form üblicher Systeme, in Form derer Polymere nach ihrer Herstellung beispielsweise im Wege der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation anfallen; sie sind auch wichtige Zwischenstufen in der Herstellung moderner Farben, Lacke und Beschichtungssysteme. Wegen der Notwendigkeit, aus Gründen des Umweltschutzes und der Belastung am Arbeitsplatz auf organische Lösungsmittel zu verzichten oder deren Einsatz wenigstens zu reduzieren, werden immer mehr Polymer-Dispersionen auf Basis Wasser enthaltender Lösungsmittel-Systeme oder gar auf Wasserbasis hergestellt.

Wasserbasierte Polymer-Dispersionen sind jedoch bei Lagerung anfällig gegen Befall durch Mikroorganismen. Sie enthalten daher regelmäßig Biozide. Der Zusatz von Bioziden hat neben der Funktion, zu verhindern, daß bereits die Dispersionen durch Mikroorganismen befallen werden, auch den Zweck, den Befall von aus den wasserbasierten Polymer-Dispersionen hergestellten Endprodukten, wie beispielsweise den Befall von Beschichtungen und Farben, die aus solchen Polymer-Dispersionen hergestellt werden, durch Mikroorganismen zu erschweren oder sogar ganz zu verhindern.

Häufig verwendete Biozide für diese Zwecke sind Formaldehyd, Glutardialdehyd, andere Aldehyde und Triclosan [5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy-)phenol]. Auch andere mit Wasser kompatible Biozide werden verwendet. Nachteil der

genannten (und auch der meisten weiteren), als biozide Ausrüstung in wasserbasierten Polymer-Dispersionen verwendeten organischen Verbindungen ist ihre Wasserlöslichkeit und ihr mehr oder weniger niedriges Molekulargewicht. Diese ermöglichen nicht nur, daß sie aus den Dispersionen verdampfen können und damit die Arbeitsumwelt bei der Herstellung und Weiterverarbeitung solcher Systeme unzulässig belasten, sondern auch, daß sie ausgewaschen werden können, beispielsweise aus mit Wasser in Kontakt kommenden Beschichtungen, die unter Verwendung solcher Dispersionen hergestellt wurden. Letzteres führt nicht nur im industriellen Bereich, sondern auch beim Endverbraucher zu Belastungen, die – teilweise bereits auf gesetzlicher Basis - aufgrund der zu erwartenden Schädigungen verhindert werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, Dispersionen von Polymeren in wäßrigen Systemen bereitzustellen, denen keine flüchtigen Biozide zugesetzt werden müssen, um den Polymer-Dispersionen oder unter deren Verwendung hergestellten Beschichtungen mikrobizide Eigenschaften zu verleihen. Aufgabe der Erfindung war weiter, Beschichtungssysteme vorzuschlagen, die zu nicht gegen Befall von Mikroorganismen anfälligen Beschichtungen führen.

Es wurde überraschend gefunden, daß amphiphile, nicht wasserlösliche Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymerbock oder – alternativ zu dem mindestens einen antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block – mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymerblock mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe als Emulgatoren in der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation wasserunlöslicher Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite verwendet werden können. Überraschend war weiter, daß bei Verwendung der genannten Emulgatoren Dispersionen wasserunlöslicher Polymere entstehen, die gegen den Befall von Mikroorganismen beständig sind. Weiter wurde überraschend gefunden, daß Beschichtungen, die unter Verwen-

dung der so erhaltenen Polymer-Dispersionen hergestellt werden, dauerhaft antimikrobiell ausgerüstet sind und Mikroben bei Kontakt abtöten, ohne daß aus solchen Dispersionen oder von so erhaltenen Beschichtungen Biozide durch Abdampfen oder Auswaschen freigesetzt werden können.

Die Erfindung betrifft daher die Verwendung amphiphiler Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von wasserunlöslichen Polymeren, Polymer-Netzwerken und Polymer-Kompositen in Wasser oder Wasser enthaltenden Medien.

Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung amphiphiler Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von wasserunlöslichen Polymeren, Polymer-Netzwerken und Polymer-Kompositen in Wasser oder Wasser enthaltenden Medien.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verwendung sind in den Unteransprüchen 3 bis 8 beansprucht.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion in Wasser unlöslicher Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite mit antimikrobiellen Eigenschaften durch Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von einem oder mehreren in Wasser unlöslichen Monomer(en) für die genannten, in Wasser unlöslichen Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite in Wasser oder einem Wasser enthaltenden Medium, wobei man als Emulgator(en) mindestens ein amphiphiles Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Poly-

mer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block verwendet.

Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion in Wasser unlöslicher Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite mit antimikrobiellen Eigenschaften durch Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von einem oder mehreren in Wasser unlöslichen Monomer(en) für die genannten, in Wasser unlöslichen Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite in Wasser oder einem Wasser enthaltenden Medium, wobei man als Emulgator(en) mindestens ein amphiphiles Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe verwendet.

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Ansprüchen 11 bis 16 beansprucht.

Die Erfindung betrifft weiter wäßrige Dispersionen von in Wasser unlöslichen Polymeren, Polymer-Netzwerken oder Polymer-Kompositen mit antimikrobiellen Eigenschaften, die erhältlich sind nach den erfindungsgemäßen, nachfolgend im Detail beschriebenen Verfahren.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung wäßriger Dispersionen gemäß der Erfindung zur Herstellung von Beschichtungen und Materialien mit antimikrobiellen Eigenschaften.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Ansprüchen 19 bis 21 beansprucht.

Der Begriff „Copolymer", wie er in der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet wird, definiert ein aus mehr als einer Art von Monomeren gebildetes Polymer, dessen wiederkehrende Einheiten aus meist (jedoch nicht zwingend) linear verknüpften Molekülen mehr als eines Typs miteinander polymerisierbarer Monomere bestehen. Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere können statistische Copolymere, Block-Copolymere oder sogenannte „Gradientencopolymere" (also beispielsweise Block-Copolymer – statistisches Copolymer – Block-Copolymer-Folgen umfassende Copolymere) umfassen, können jedoch auch Bereiche umfassen, in denen hydophobe Monomer-Einheiten und antimikrobielle Monomer-Einheiten unmittelbar miteinander verknüpft sind.

Der Begriff „Block-Copolymer", wie er in der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet wird, definiert ein aus mehr als einer Art von Monomeren gebildetes Polymer, dessen wiederkehrende Einheiten aus meist (jedoch nicht zwingend) linear verknüpften Molekül-Blöcken bestehen, die wiederum untereinander meist (jedoch nicht zwingend) linear verbunden sind, wobei unter „Molekül-Block" ein Abschnitt des Polymer-Moleküls verstanden wird, der mehrere identische konstitutionelle Einheiten umfaßt und mindestens ein konstitutionelles oder konfigurativ es Merkmal besitzt, das in den unmittelbar angrenzenden Abschnitten (Blöcken) nicht auftritt.

Der Begriff „antimikrobiell", wie er in der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet wird, definiert eine Eigenschaft (im Rahmen der vorliegenden Erfindung: eines Polymers), nicht einem Angriff durch Mikroben ausgesetzt werden zu können, weil diese ihre Wirkung nicht entfalten können. Die Mikroben können dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung Bakterien, Viren, Pilze (einschließlich Hefen), Algen sein, ohne die Erfindung auf diese Gruppen oder auf besondere Spezies oder gar Stämme dieser Gruppen zu beschränken. Dabei kann erfindungsgemäß der mikrobielle Angriff ein die (Co-)Polymer-Be-schichtung in irgendeiner ihrer Eigenschaften verschlechternder

Angriff oder lediglich ein Versuch des jeweiligen Mikrobiums sein, die Beschichtung als Transfer-Medium beim Übergang von einem früheren Wirt (beispielsweise einem Träger des Bakteriums oder Pilzes) zu einem neuen Wirt (beispielsweise einem zu infizierenden Lebewesen) zu benutzen. Der Begriff „antimikrobiell" schließt daher erfindungsgemäß die Begriffe „antibakteriell", „antiviral", „antimykotisch" usw. ein, ist jedoch nicht auf diese beschränkt.

Unter „nicht wasserlöslich" wird im Rahmen der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen verstanden, daß sich das erfindungsgemäß verwendete amphiphile Block-Copolymer in Wasser nicht oder nur in geringen, vorzugsweise in verschwindend geringen Mengen löst. Erfindungsgemäß beträgt die Wasserlöslichkeit der antimikrobiellen Copolymere weniger als 1 g/l, bevorzugt weniger als 0,1 g/l, noch weiter bevorzugt weniger als 0,05 g/l. Die geringe Wasserlöslichkeit der als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymere führt dazu, daß sie sich in wäßrigen, für die Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation verwendeten Medien nicht lösen, sondern an der Grenzfläche zwischen wäßriger Phase und organischer (hydrophober) Phase anordnen.

Amphiphile Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymerblock oder – alternativ zu letzterem – mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe sind als solche aus dem Stand der Technik bekannt; verwiesen wird beispielsweise auf die Druckschrift WO 02/085,542.

Das erfindungsgemäß verwendete, nicht wasserlösliche amphiphile Copolymer umfaßt mindestens einen hydrophoben Polymer-Block. Es kann ein hydrophober Polymer-Block oder können mehrere hydrophobe Polymer-Blöcke zugegen sein. Im letzteren Fall können diese mehreren Polymer-Blöcke aus gleichen Monomer-Bausteinen oder aus unterschiedlichen Monomer-Bausteinen beste-

hen, oder es können gleiche und unterschiedliche Monomer-Bausteine zu Blöcken unterschiedlichen Polymerisationsgrades kombiniert sein. Die Stellung des hydrophoben Polymer-Blocks/der hydrophoben Polymerblöcke im Molekül des erfindungsgemäß verwendeten, nicht wasserlöslichen amphiphilen Coplymers oder – speziell bevorzugt, jedoch nicht beschränkt – Block-Copolymers kann beliebig sein, und es ist erfindungsgemäß möglich, endständige oder seitenständige hydrophobe Polymer-Blöcke oder mittelständige hydrophobe Polymer-Blöcke zu realisieren.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer bzw. Block-Copolymer der mindestens eine hydrophobe Polymer-Block ein aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeter Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block.

Unter dem Begriff „Oligomer-Block" bzw. „Homopolymer-Block" bzw. „Copolymer-Block" wird im Rahmen der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen ein kettenförmiges (d. h. im wesentlichen lineares) oder netzförmiges (d. h. im wesentlichen flächiges) oder sternförmiges (d. h. im wesentlichen dreidimensionales) Gebilde aus wenigen („Oligomer") oder vielen wiederkehrenden gleichartigen („Homopolymer") oder voneinander verschiedenen („Copolymer"), im Grundzustand miteinander polymerisierbaren und im Oligomer-Block, Homopolymer-Block bzw. Copolymer-Block miteinander polymerisierten Monomer-Einheiten verstanden, die durch kovalente Bindungen untereinander zu einem größeren Gebilde mit im Vergleich zu der/den Monomer-Einheit(en) deutlich höherer Molekularmasse verbunden sind. Die in dem Polymer oder Copolymer wiederkehrenden Monomer-Einheiten können erfindungsgemäß beliebigen Charakters sein und können gewählt sein aus nur Kohlenstoff und Wasserstoff umfassenden Kohlenwasserstoff-Einheiten, die meist hydrophobe Moleküle sind, oder neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Heteroatome wie O, N, S und/oder P (vorzugsweise zumindest O) umfassenden Einheiten, die zumindest Bereiche mit einer gewissen Hydrophilie neben größeren hydropho-

ben Bereichen aufweisen. Die reinen Kohlenwasserstoff-Einheiten können beispielsweise (jedoch die Erfindung nicht beschränkend) aus Ethylen-Gruppen, n-Propylen-Gruppen und/oder i-Propylen-Gruppen, n-Butylen-Gruppen und/oder i-Butylen-Gruppen und/oder t-Butylen-Gruppen und/oder höheren Homologen, aber auch Styrol-Gruppen, α-Methylstyrol-Gruppen und/oder Divinylbenzol-Gruppen gewählt sein. Dabei können die Grundgerüste aus Homopolymeren einer Monomer-Einheit oder Copolymeren mehrerer Monomer-Einheiten bestehen, wobei letztere regelmäßige, statistische oder Block-Copolymere sein können. Heteroatome enthaltende Einheiten sind meist hydrophiler; sie weisen zumindest Bereiche mit gewisser Hydrophilie auf. Exemplarische (nicht jedoch beschränkende) Beispiele von Monomeren dieses Typs sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Vinylchlorid, Acrylchlorid, Methacrylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, C_1- bis C_6-Alkylacrylat (wie beispielsweise Methylacrylat oder Ethylacrylat oder Propylacrylat oder n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat), C_1- bis C_6-Alkylmethacrylat (wie beispielsweise Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat oder Propylmethacrylat oder n-Butylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat), Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Heptyloxazolin, Nonyloxazolin und Phenyloxazolin. Aus solchen Monomer-Einheiten bestehende Oligomere, Homopolymere oder Copolymere weisen zumindest bereichsweise eine gewisse Hydrophilie auf. Copolymere dieses Typs können ebenfalls regelmäßige, statistische oder Block-Copolymere sein. Selbstverständlich ist es auch möglich, Kohlenwasserstoffe und Heteroatome enthaltende Monomer-Einheiten miteinander zu Copolymer-Grundgerüsten zu verknüpfen, wobei auch solche Copolymere regelmäßige, statistische oder Block-Copolymere sein können. Insbesondere können Block-Copolymere des letztgenannten Typs stark hydrophobe (vorwiegend Kohlenwasserstoff-Einheiten aufweisende) Bereiche des Grundgerüsts neben hydrophileren Bereichen des Grundgerüsts umfassen.

Bevorzugt werden als Emulgatoren erfindungsgemäß solche amphiphilen Copolymere verwendet, die einen aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeten Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polyme-

risationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000 aufweisen. Bei Verwendung solcher Emulgatoren kann nicht nur eine gute emulgierende Wirkung für den (Co-) Polymerisationsschritt bei der Herstellung der Dispersion erreicht werden, sondern es findet auch ein angestrebter Transfer der die antimikrobielle Wirkung begründenden Gruppen auf das Ziel-Polymer statt.

Aufgrund der guten Ergebnisse der antimikrobiellen Wirkung weiter bevorzugt umfaßt das als Emulgator verwendete amphiphile Copolymer-Molekül bzw. Block-Copolymer-Molekül einen aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeten Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, wobei die hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gewählt sind aus der Gruppe einer oder mehrerer der Einheiten Ethylen, Propylen, Propylenoxid, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylversatat, Styrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylnitril, Heptyloxazolin, Nonyloxazolin und Phenyloxazolin. Es kann eine der genannten Einheiten oder es können mehrere der genannten Einheiten als hydrophobe wiederkehrende Einheiten gewählt werden.

Die Tatsache, daß die erfindungsgemäß als Emulgator verwendeten nichtwasserlöslichen amphiphilen Copolymere zu einer antimikrobiellen Wirkung bei den Ziel-Polymeren, -Polymer-Netzwerken oder –Polymer-Kompositen führen, ist eng mit dem Vorhandensein des mindestens einen antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Blocks oder des keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Blocks mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen verbunden. Im Rahmen der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart eines oder mehrerer Emulgatoren in Form der erfindungsgemäß verwendeten amphiphilen Copolymere werden antimikrobielle Wirkung der Ziel-Polymere, -Polymer-Netzwerke oder –Polymer-Komposite bewirkende Gruppen auf die Ziel-Polymere aufgepfropft und dort kovalent gebunden.

Unter „aufgepfropft" wird im Rahmen der vorliegenden Beschreibung und der Patentansprüche verstanden, daß die eine oder die mehreren antimibrobiell wirksamen Gruppen im Wege einer Pfropf-Copolymerisation auf das Polymer oder Copolymer aufgepfropft ist/sind, wobei im wesentlichen solche Gruppen des Polymers/Copolymers und/oder der antimikrobiell wirksamen Gruppe für die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen Polymer/Copolymer und antimikrobiell wirksamer bzw. wirksamen Gruppe(n) verwendet werden, die sich im Wege einer Pfropf-Copolymerisation verknüpfen lassen. Ohne hierauf beschränkt zu sein, wird angenommen, daß dies im wesentlichen Gruppen mit Mehrfachbindungen zwischen zwei benachbarten Atomen, insbesondere C=C-Doppelbindungen und/oder C≡C-Dreifachbindungen in den miteinander zu verknüpfenden Molekülen des Polymers bzw. Copolymers einerseits und in den antimikrobiell wirksamen, aufzupfropfenden Molekülen andererseits sind.

Erfindungsgemäß entspricht es einer bevorzugten Ausführungsform, daß in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block des amphiphilen Copolymers ein hydrophiler Polymer-Block ist. Es kann in dem Copolymer bzw. vorzugsweise Block-Copolymer ein einziger antimikrobielle Wirkung aufweisender Polymer-Block zugegen sein, oder es können mehrere antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Blöcke zugegen sein. Im letztgenannten Fall können die mehreren Blöcke gleiche, hinsichtlich ihrer antimikrobiellen Wirkung verschiedene, aber sonst gleiche oder in jeder Hinsicht (insbesondere in ihrer antimikrobiellen Wirkung) verschiedene Polymer-Blöcke sein. Mit verschiedenen Polymer-Blöcken können beispielsweise unterschiedliche antimikrobielle Wirksamkeiten realisiert werden, beispielsweise antimikrobielle Wirksamkeiten unterschiedlicher Intensität und/oder gegen unterschiedliche Mikroorganismen (z. B. unterschiedliche Bakterien und/oder unterschiedliche Viren und/oder unterschiedliche Pilze bzw. Hefen und/oder unterschiedliche Algen) gerichtete Wirksamkeiten.

Die Stellung des antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Blocks/der antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymerblöcke im Molekül des erfindungsgemäß verwendeten, nicht wasserlöslichen amphiphilen Coplymers bzw. Block-Copolymers kann beliebig sein, und es ist erfindungsgemäß möglich, endständige oder seitenständige antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Blöcke oder mittelständige antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Blöcke zu realisieren.

Noch weiter bevorzugt ist in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block ein hydrophiler antimikrobieller Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block. Mit besonderem Vorteil liegt in dem vorhandenen hydrophilen Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block der Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000.

Ganz besonders bevorzugt ist in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer oder Block-Copolymer der mindestens eine antimikrobielle Polymer-Block ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, dessen Polymer gewählt ist aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Poly-N-(C_1- bis $-C_{22}$-)Alkyl-4-vinylpyridine, Poly-N-(C_8- bis $-C_{22}$-) Alkylethylenimine und Polyhexylbiguanidine. Es kann ein oder es können mehrere (auch mehrere gleiche, nur hinsichtlich ihrer Molekularmasse verschiedene) der genannten Polymere verwendet werden.

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung nicht wasserlöslicher amphiphiler Copolymere ist es darüber hinaus bevorzugt, daß der mindestens eine keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen ist. Es kann ein oder es können mehrere keine anti-

mikrobielle Wirkung aufweisende(r) Polymer-Block/Polymer-Blöcke in den Emulgatoren verwendet werden. In gleicher Weise ist es erfindungsgemäß möglich, daß der mindestens eine keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block eine oder mehrere antimikrobielle Seitengruppen oder eine oder mehrere antimikrobielle Endgruppen oder eine oder mehrere antimikrobielle Seitengruppen neben einer oder mehreren antimikrobiellen Endgruppen aufweist. Darüber hinaus wird zur Definition der Oligomere, Homopolymere und Copolymere auf die obigen Definitionen verwiesen.

Einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Verwendung entsprechen amphiphile Copolymere oder Block-Copolymere als Emulgatoren, in denen der keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 30 bis 10.000 mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen ist.

Mit besonderem Vorteil ist bei der erfindungsgemäßen Verwendung der amphiphilen Copolymere bzw. Block-Copolymere als Emulgatoren der nicht antimikrobielle Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, dessen Polymer(e) gewählt ist/sind aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol, Polymethyloxazolin, Polyethyloxazolin und Polypropyloxazolin, mit einer oder mehreren Seiten- und/oder Endgruppen, die gewählt sind aus einer oder mehreren der Gruppen Antibiotika, quartäre Ammoniumsalze, quartäre Phosphoniumsalze, tertiäre Sulfoniumsalze, Guanidine und Biguanidine. Die für die Seiten- und/oder Endgruppen infrage kommenden Verbindungen der vorgenannten Gruppen können beliebig und insbesondere auf bestimmte antimikrobielle Wirksamkeit hin ausgewählt werden, ohne daß dies erfindungsgemäß Beschränkungen unterliegt. In allen Fällen werden die genannten, die antimikrobielle Wirksamkeit ergebenden Seiten- und/oder Endgruppen über kovalente Bindungen an den hydrophilen

Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block gebunden und statten diesen damit dauerhaft und gegen Abdiffundieren oder Ablösen (beispielsweise Abhydrolysieren) beständig mit der antimikrobiell wirksamen Gruppe aus. Erfindungsgemäß bevorzugt ist bei den als antimikrobielle Seiten- und/oder Endgruppe(n) verwendeten quartären Ammoniumsalzen, quartären Phosphoniumsalzen und/oder tertiären Sulfoniumsalzen mindestens einer der organischen Substituenten ein $C_{>4}$-Alkylrest, also ein Alkylrest mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Alkylrest mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise ein Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Die erfindungsgemäße Verwendung der amphiphilen Copolymere als Emulgatoren bei der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation erfolgt in Wasser oder Wasser enthaltenden Medien, noch mehr bevorzugt in Wasser oder überwiegend, zum Beispiel mehr als 50 Vol.-% oder weiter bevorzugt mehr als 70 Vol.-%, Wasser enthaltenden Medien. Die Restmengen an Medium können – ohne Beschränkung und dem Fachmann im Gebiet der Emulsions- und Suspensionspolymerisation wohlbekannt und leicht auswählbar – beliebige Flüssigkeiten sein und sind besonders bevorzugt mit Wasser kompatible organische Lösungsmittel. Dabei entspricht es einer besonderen Ausführungsform der Erfindung, neben einem oder mehreren der erfindungsgemäßen Emulgatoren einen oder mehrere, an sich bekannte und in der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation üblicherweise verwendete (auch nicht antimikrobiell oder in sonst irgendeiner Weise keine Bioaktivität aufweisende) Emulgatoren als Co-Emulgatoren zu verwenden. Diese können entweder die emulgierende Wirkung des/der erfindungsgemäß verwendeten Emulgators/Emulgatoren verstärken oder modifizieren. Die Konzentration des/der Co-Emulgators/Co-Emulgatoren ist nicht beschränkt und kann von einem Fachmann im Gebiet der Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation leicht und ohne großen Aufwand experimentell ermittelt oder nach seiner Erfahrung eingestellt werden.

Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung werden die amphiphilen Copolymere – gegebenenfalls zusammen mit den vorgenannten Co-Emulgatoren – in einer Menge von mindestens 2 ppm verwendet. Bevorzugte Mengen liegen bei mindestens 10 ppm, mit weiterem Vorteil im Bereich von 20 bis 50.000 ppm und noch weiter bevorzugt im Bereich von 50 bis 1.000 ppm Emulgator (im Sinne des erfindungsgemäß verwendeten amphiphilen Copolymers). Die vorstehenden Angaben sind bezogen auf die Masse der eingesetzten, in Wasser unlöslichen Monomere, die zur Herstellung der Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite verwendet werden.

Wird/werden entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung ein oder mehrere, vorstehend als „Co-Emulgatoren" bezeichnete (gegebenenfalls auch nicht bioaktive) Verbindung(en) in einem solchen System verwendet, kann eine ausgezeichnete Emulgierung für den späteren Polymerisationsvorgang allein aufgrund der emulgierenden Wirkung der Co-Emulgatoren erfolgen, oder es kann gegebenenfalls auch auf einen zusätzlichen Co-Emulgator vollständig verzichtet werden, beispielsweise in der Tensid-freien Miniemulsionspolymerisation. Mit anderen Worten: Auf eine emulgierende Wirkung der ansonsten erfindungsgemäß als Emulgatoren verwendeten Copolymere bzw. Block-Copolymere kann vollständig verzichtet und dadurch deren Konzentration stark erniedrigt werden. In diesem Fall kann gegebenenfalls die Konzentration der Copolymere sogar auf einen Wert unter dem vorstehend genannten Mindestwert von 2 ppm Copolymer gesenkt werden, kann jedoch auch höher liegen, beispielsweise im vorgenannten Bereich.

Ein Teil der Erkenntnis, auf dem die vorliegende Erfindung beruht, besteht darin, daß amphiphile Copolymere bzw. Block-Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Molekül-Block und mindestens einem hydrophilen Molekülblock, der entweder ein antimikrobiell wirksames Oligomer oder Polymer ist oder ein

nicht antimikrobiell wirksames Oligomer oder Polymer mit einer oder mehreren antimikrobiell wirksamen Seiten- und/oder Endgruppen ist, bei Einstellung eines bestimmten, leicht experimentell für den Fachmann ermittelbaren Molverhältnisses von hydrophobem Block bzw. hydrophoben Blöcken zu hydrophilem Block bzw. hydrophilen Blöcken nicht mehr in Wasser löslich ist. Wenn man solche (per definitionem auf Grund der Gegenwart des antimikrobiell wirksamen Oligomers und/oder Polymers oder des antimikrobiell nicht wirksamen Oligomers und/oder Polymers mit einer oder mehreren antimikrobiell wirksamen Seiten- und/oder Endgruppen antimikrobiell wirksamen) amphiphilen Moleküle als Emulgatoren verwendet, beispielsweise in einer Emulsion eines oder mehrerer hydrophober (d. h. in der wäßrigen Emulsion nicht löslicher) Monomere in einem wäßrigen Lösungsmittel-System oder in Wasser, lösen sie sich in der wäßrigen Phase nicht, sondern ordnen sich an der Grenzfläche der wäßrigen mit der hydrophoben (Monomer-) Phase an, und zwar mit der hydrophileren Seite bzw. dem hydrophileren Ende des amphiphilen Moleküls zur wäßrigen Phase ausgerichtet und mit der hydrophoberen Seite bzw. dem hydrophoberen Ende des amphiphilen Moleküls zur hydrophoben Monomer-Phase ausgerichtet. So stabilisieren sie die Emulsion. Bei nachfolgender Einstellung von geeigneten Polymerisationsbedingungen im System (beispielsweise Zugabe eines Initiators, Erwärmen, Belichten, sonstige Polymerisationsaktivierung, ohne daß diese erfindungsgemäß eine Beschränkung darstellen) bilden sich aus dem (hydrophoben) Monomer Polymermoleküle, auf die das antimikrobiell wirksame Oligomer und/oder Polymer oder das nicht antimikrobiell wirksame Oligomer und/oder Polymer mit einer oder mehreren antimikrobiell wirksamen Seiten- und/oder Endgruppen aufgepfropft ist. Im Ergebnis ist so der die antimikrobielle Wirksamkeit vermittelnde Molekülteil kovalent mit dem Polymer-Grundgerüst oder Copolymer-Grundgerüst verbunden. Es kann weder durch Ausdampfen noch durch Auswaschen niedermolekulare antimikrobiell wirksame Substanz aus der hergestellten Dispersion oder aus dem emulsionspolymerisierten Produkt freigesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die Herstellung einer wäßrigen Dispersion in Wasser unlöslicher Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite mit antimikrobiellen Eigenschaften durch Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation eines oder mehrerer in Wasser unlöslicher Monomere(s) für die genannten, in Wasser unlöslichen Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite in Wasser oder einem Wasser enthaltenden Medium. Derartige Verfahren sind als solche aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus der Druckschrift WO 02/085/542, deren Offenbarung durch die Inbezugnahme in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung übernommen wird. Die im Stand der Technik und insbesondere in der vorgenannten Druckschrift genannten Polymere, Polymer-Netzwerke und Polymer-Komposite können auch im Rahmen des vorliegenden Verfahrens hergestellt werden, wenn man für die Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation als Emulgatoren die Copolymere gemäß der Erfindung verwendet.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wählt man also als Emulgator(en) mindestens ein Copolymer oder – bevorzugt, nicht jedoch beschränkend - Block-Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block. Erfindungsgemäß wählt man für das Verfahren ein Copolymer oder Block-Copolymer aus, oder man kann zwei oder mehr verschiedene Copolymere oder Block-Copolymere oder auch ein oder mehrere Copolymer(e) neben einem oder mehreren Block-Copolymer(en) verwenden. Dies ist nicht nur für die Emulgierung bei der Emulsions-, Miniemulsions- oder Suspensionspolymerisation vorteilhaft, da ein gutes Emulgieren in dem wäßrigen oder wasserhaltigen Medium erreicht wird, sondern kann auch für die Übertragung der für die antimikrobielle Wirkung des hergestellten Polymers verantwortliche(n) Gruppe(n) bzw. für die gezielte Einstellung einer antimikrobiellen Wirkung gegen bestimmte Mikroorganismen wünschenswert sein.

Alternativ wählt man in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Emulgator(en) mindestens ein amphiphiles Copolymer oder Block-Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe. Erfindungsgemäß wählt man für das Verfahren ein Copolymer oder Block-Copolymer aus, oder man kann zwei oder mehr verschiedene Copolymere oder Block-Copolymere oder ein oder mehrere Copolymere neben einem oder mehreren Block-Copolymeren verwenden. Dies ist nicht nur für die Emulgierung bei der Emulsions-, Miniemulsions- oder Suspensionspolymerisation vorteilhaft, da ein gutes Emulgieren in dem wäßrigen oder wasserhaltigen Medium erreicht wird, sondern kann auch für die Übertragung der für die antimikrobielle Wirkung des hergestellten Polymers verantwortliche(n) Gruppe(n) bzw. für die gezielte Einstellung einer antimikrobiellen Wirkung gegen bestimmte Mikroorganismen wünschenswert sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer der mindestens eine hydrophobe Polymer-Block ein aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeter Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block.

Die Begriffe „Oligomer", „Homopolymer" und „Copolymer" wurden oben definiert, und es wird auch für das erfindungsgemäße Verfahren auf diese Definition Bezug genommen.

Die in dem Polymer oder Copolymer wiederkehrenden Monomer-Einheiten können erfindungsgemäß beliebigen Charakters sein und können gewählt sein aus nur Kohlenstoff und Wasserstoff umfassenden Kohlenwasserstoff-Einheiten, die meist hydrophobe Moleküle sind, oder neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Heteroatome wie O, N, S und/oder P (vorzugsweise zumindest O) umfassenden Einheiten, die zumindest Bereiche mit einer gewissen Hydrophilie neben größeren hydrophoben Bereichen aufweisen. Die reinen

Kohlenwasserstoff-Einheiten können beispielsweise (jedoch die Erfindung nicht beschränkend) aus Ethylen-Gruppen, n-Propylen-Gruppen und/oder i-Propylen-Gruppen, n-Butylen-Gruppen und/oder i-Butylen-Gruppen und/oder t-Butylen-Gruppen und/oder höheren Homologen, aber auch Styrol-Gruppen, α-Methylstyrol-Gruppen und/oder Divinylbenzol-Gruppen gewählt sein. Dabei können die Grundgerüste aus Homopolymeren einer Monomer-Einheit oder Copolymeren mehrerer Monomer-Einheiten bestehen, wobei letztere regelmäßige, statistische oder Block-Copolymere sein können. Heteroatome enthaltende Einheiten sind meist hydrophiler; sie weisen zumindest Bereiche mit gewisser Hydrophilie auf. Exemplarische (nicht jedoch beschränkende) Beispiele von Monomeren dieses Typs sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Vinylchlorid, Acrylchlorid, Methacrylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, C_1- bis C_6-Alkylacrylat (wie beispielsweise Methylacrylat oder Ethylacrylat oder Propyl-acrylat oder n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat), C_1- bis C_6-Alkylmethacrylat (wie beispielsweise Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat oder Propylmethacrylat oder n-Butylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat), Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Heptyloxazolin, Nonyloxazolin und Phenyloxazolin. Aus solchen Monomer-Einheiten bestehende Oligomere, Homopolymere oder Copolymere weisen zumindest bereichsweise eine gewisse Hydrophilie auf. Copolymere dieses Typs können ebenfalls regelmäßige, statistische oder Block-Copolymere sein. Selbstverständlich ist es auch möglich, Kohlenwasserstoffe und Heteroatome enthaltende Monomer-Einheiten miteinander zu Copolymer-Grundgerüsten zu verknüpfen, wobei auch solche Copolymere regelmäßige, statistische oder Block-Copolymere sein können. Insbesondere können Block-Copolymere des letztgenannten Typs stark hydrophobe (vorwiegend Kohlenwasserstoff-Einheiten aufweisende) Bereiche des Grundgerüsts neben hydrophileren Bereichen des Grundgerüsts umfassen.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren als Emulgatoren solche amphiphilen Copolymere oder Block-Copolymere verwendet, die einen aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeten Oligomer-, Homopolymer- o-

der Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000 aufweisen. Bei Verwendung solcher Emulgatoren kann nicht nur eine gute emulgierende Wirkung für den (Co-) Polymerisationsschritt bei der Herstellung der Dispersion erreicht werden, sondern es findet auch ein angestrebter Transfer der die antimikrobielle Wirkung begründenden Gruppen auf das Ziel-Polymer statt.

Aufgrund der guten Ergebnisse der antimikrobiellen Wirkung weiter bevorzugt wird als Emulgator ein amphiphiles Copolymer-Molekül verwendet, das einen aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeten Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block umfaßt, wobei die hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gewählt sind aus der Gruppe einer oder mehrerer der Einheiten Ethylen, Propylen, Propylenoxid, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylversatat, Styrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylnitril, Heptyloxazolin, Nonyloxazolin und Phenyloxazolin. Es kann eine der genannten Einheiten oder es können mehrere der genannten Einheiten als hydrophobe wiederkehrende Einheiten gewählt werden.

Daß die erfindungsgemäß als Emulgator verwendeten nicht-wasserlöslichen amphiphilen Copolymere bzw. Block-Copolymere zu einer antimikrobiellen Wirkung bei den Ziel-Polymeren, -Polymer-Netzwerken oder –Polymer-Kompositen führen, geht auf das Vorhandensein des mindestens einen antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Blocks oder des keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Blocks mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen zurück. Im Rahmen der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart eines oder mehrerer Emulgatoren in Form der erfindungsgemäß verwendeten amphiphilen Copolymere werden antimikrobielle Wirkung der Ziel-Polymere, -Polymer-Netzwerke oder –Polymer-Komposite bewirkende Gruppen auf die Ziel-Polymere aufgepfropft und dort kovalent gebunden.

Erfindungsgemäß entspricht es einer bevorzugten Ausführungsform, daß in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer bzw. Block-Copolymer der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block des amphiphilen Block-Copolymers ein hydrophiler Polymer-Block ist. Es kann in dem Copolymer ein einziger antimikrobielle Wirkung aufweisender Polymer-Block zugegen sein, oder es können mehrere antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Blöcke zugegen sein. Im letztgenannten Fall können die mehreren Blöcke gleiche, hinsichtlich ihrer antimikrobiellen Wirkung verschiedene, aber sonst gleiche oder in jeder Hinsicht (insbesondere in ihrer antimikrobiellen Wirkung) verschiedene Polymer-Blöcke sein. Mit verschiedenen Polymer-Blöcken können beispielsweise unterschiedliche antimikrobielle Wirksamkeiten realisiert werden, beispielsweise antimikrobielle Wirksamkeiten unterschiedlicher Intensität und/oder gegen unterschiedliche Mikroorganismen (z. B. unterschiedliche Bakterien und/oder unterschiedliche Viren und/oder unterschiedliche Pilze bzw. Hefen und/oder unterschiedliche Algen) gerichtete Wirksamkeiten

Noch weiter bevorzugt ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren, daß bei dem oder den als Emulgator(en) verwendeten amphiphilen Copolymer(en) bzw. Block-Copolymer(en) der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block ein hydrophiler antimikrobieller Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block. Mit besonderem Vorteil liegt in dem vorhandenen hydrophilen Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block der Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000.

Ganz besonders bevorzugt verwendet man in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer bzw. Block-Copolymer als den mindestens einen antimikrobiellen Polymer-Block einen hydrophilen Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, dessen Polymer gewählt ist aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Poly-N-(C_1- bis –C_{22}-)Alkyl-4-vinylpyridine, Poly-N-(C_8- bis

–C_{22}-) Alkylethylenimine und Polyhexylbiguanidine. Es kann ein oder es können mehrere (auch mehrere gleiche, nur hinsichtlich ihrer Molekularmasse verschiedene) der genannten Polymere verwendet werden.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung nicht wasserlöslicher amphiphiler Copolymere bzw. Block-Copolymere ist es darüberhinaus bevorzugt, daß der mindestens eine keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen ist. Es kann ein oder es können mehrere keine antimikrobielle Wirkung aufweisende(r) Polymer-Block/Polymer-Blöcke in den Emulgatoren verwendet werden. In gleicher Weise ist es erfindungsgemäß möglich, daß der mindestens eine keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block eine oder mehrere antimikrobielle Seitengruppen oder eine oder mehrere antimikrobielle Endgruppen oder eine oder mehrere antimikrobielle Seitengruppen neben einer oder mehreren antimikrobiellen Endgruppen aufweist. Darüber hinaus wird zur Definition der Oligomere, Homopolymere und Copolymere auf die obigen Definitionen verwiesen.

Einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrensweise entsprechen amphiphile Copolymere oder Block-Copolymere als Emulgatoren, in denen der keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 30 bis 10.000 mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen ist.

Mit besonderem Vorteil ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung der amphiphilen Copolymere bzw. Block-Copolymere als Emulgatoren der nicht antimikrobielle Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder

Copolymer-Block, dessen Polymer(e) gewählt ist/sind aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol, Polymethyloxazolin, Polyethyloxazolin und Polypropyloxazolin, mit einer oder mehreren Seiten- und/oder Endgruppen, die gewählt sind aus einer oder mehreren der Gruppen Antibiotika, quartäre Ammoniumsalze, quartäre Phosphoniumsalze, tertiäre Sulfoniumsalze, Guanidine und Biguanidine. Die für die Seiten- und/oder Endgruppen infrage kommenden Verbindungen der vorgenannten Gruppen können beliebig und insbesondere auf bestimmte antimikrobielle Wirksamkeit hin ausgewählt werden, ohne daß dies erfindungsgemäß Beschränkungen unterliegt. In allen Fällen werden die genannten, die antimikrobielle Wirksamkeit ergebenden Seiten- und/oder Endgruppen über kovalente Bindungen an den hydrophilen Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block gebunden und statten diesen damit dauerhaft und gegen Abdiffundieren oder Ablösen (beispielsweise Abhydrolysieren) beständig mit der antimikrobiell wirksamen Gruppe aus. Erfindungsgemäß bevorzugt ist bei den als antimikrobielle Seiten- und/oder Endgruppe(n) verwendeten quartären Ammoniumsalzen, quartären Phosphoniumsalzen und/oder tertiären Sulfoniumsalzen mindestens einer der organischen Substituenten ein $C_{>4}$-Alkylrest, also ein Alkylrest mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Alkylrest mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise ein Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung der amphiphilen Copolymere bzw. Block-Copolymere als Emulgatoren bei der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation wird durchgeführt in Wasser oder Wasser enthaltenden Medien, noch mehr bevorzugt in Wasser oder überwiegend, zum Beispiel mehr als 50 Vol.-% oder weiter bevorzugt mehr als 70 Vol.-%, Wasser enthaltenden Medien. In einer ebenfalls bevorzugten Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Lösungsmittel für die Emulsionspolymerisations-Reaktion gemäß der Erfindung reines Wasser verwendet. Es versteht sich, daß der Fachmann das konkret verwendete Lösungsmittel aus einer Vielzahl denkbarer Lösungsmittel und deren Mi-

schungen auswählen kann, ohne daß die Erfindung diesbezüglich Beschränkungen auferlegt. Dies schließt auch die Reinheit des verwendeten Wassers ein: Grundsätzlich ist Leitungswasser, voll-entsalztes Wasser oder destilliertes Wasser, gegebenenfalls auch zusätzlich von störenden Gasen befreites Wasser, bevorzugt; die Reinheit des Wassers kann jedoch ebenfalls vom Fachmann anhand der geplanten Verwendung gewählt und im Zweifel experimentell ohne Aufwand bestimmt werden. Am meisten bevorzugt wird im Verfahren destilliertes und gegebenenfalls zusätzlich entgastes Wasser verwendet. Die Restmengen an Medium können – ohne Beschränkung und dem Fachmann im Gebiet der Emulsions- und Suspensionspolymerisation wohlbekannt und leicht auswählbar – beliebige Flüssigkeiten sein und sind besonders bevorzugt mit Wasser kompatible organische Lösungsmittel.

Dabei entspricht es einer besonderen Ausführungsform der Erfindung, neben einem oder mehreren der erfrindungsgemäßen Emulgatoren einen oder mehrere, an sich bekannte und in der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation üblicherweise verwendete (gegebenenfalls auch nicht-bioaktive) Emulgatoren als Co-Emulgatoren zu verwenden. Diese können entweder die emulgierende Wirkung des/der erfindungsgemäß verwendeten Emulgators/Emulgatoren verstärken oder modifizieren. Die Konzentration des/der Co-Emulgators/Co-Emulgatoren ist nicht beschränkt und kann von einem Fachmann im Gebiet der Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation leicht und ohne großen Aufwand experimentell ermittelt oder nach seiner Erfahrung eingestellt werden.

Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die amphiphilen Copolymere und/oder Block-Copolymere – gegebenenfalls zusammen mit den vorgenannten Co-Emulgatoren – in einer Menge von mindestens 2 ppm verwendet. Bevorzugte Mengen liegen bei mindestens 10 ppm, mit weiterem Vorteil im Bereich von 20 bis 50.000 ppm und noch weiter bevorzugt im Bereich von 50 bis 1.000 ppm

Emulgator (im Sinne des erfindungsgemäß verwendeten amphiphilen Block-Copolymers). Die vorstehenden Angaben sind bezogen auf die Masse der eingesetzten, in Wasser unlöslichen Monomere, die zur Herstellung der Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite verwendet werden.

Wird/werden entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ein oder mehrere vorstehend als „Co-Emulgatoren" bezeichnete (gegebenenfalls auch nicht-bioaktive) Verbindung(en) in einem solchen System verwendet, kann eine ausgezeichnete Emulgierung für den späteren Polymerisationsvorgang allein aufgrund der emulgierenden Wirkung der Co-Emulgatoren erfolgen. Mit anderen Worten: Auf eine emulgierende Wirkung der ansonsten in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Emulgatoren verwendeten Block-Copolymere kann vollständig verzichtet und dadurch deren Konzentration stark erniedrigt werden. Gegebenenfalls können im Verfahren Emulgatoren sogar vollständig weggelassen werden, wie beispielsweise bei der Tensid-freien Miniemulsionspolymerisation. In diesem Fall kann die Konzentration der erfindungsgemäß verwendeten Copolymere bzw. Block-Copolymere sogar auf einen Wert unter dem vorstehend genannten Mindestwert von 2 ppm (Block-) Copolymerisat gesenkt werden, kann jedoch auch höher liegen, beispielsweise im vorgenannten Bereich. Dies kann ein Fachmann aufgrund seines Fachwissens leicht bestimmen oder experimentell ohne großen Aufwand ermitteln. Leitend kann dabei unter anderem auch die Notwendigkeit sein, auf die herzustellenden Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite eine ausreichende antimikrobielle Wirksamkeit durch Aufpfropfen der aus dem/den Emulgator(en) stammenden Gruppen zu übertragen.

Die Wahl der weiteren Bedingungen des Emulsionspolymerisations-Verfahrens kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls dem Fachmann obliegen, ohne daß Beschränkungen durch die Erfindung vorgegeben werden. Dies gilt insbesondere für die Temperatur, den Druck, etwaig verwendete Initiatoren bzw. initiierend wirkende Bedingungen (Bestrahlung, Wellenlänge und Intensität

der verwendeten Strahlung), etwaig verwendete Katalysatoren, das Bewegen (beispielsweise Rühren oder Schütteln) des Reaktionssystems und andere Variablen. Besonders bevorzugt wird erfindungsgemäß in Gegenwart von (häufig wasserlöslichen) Initiatoren wie beispielsweise Kaliumpersulfat oder 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamid-) dihydrochlorid und bei erhöhter Temperatur (beispielsweise 30 bis 100 °C, weiter bevorzugt 50 bis 80 °C, beispielsweise 50 bis 60 °C) unter Rühren der Reaktionsmischung gearbeitet.

Die Erfindung betrifft auch eine wäßrige Dispersion mindestens eines in Wasser nicht löslichen Polymers, Polymer-Netzwerks oder Polymer-Komposits mit antimikrobiellen Eigenschaften in einem Wasser enthaltenden, weiter bevorzugt in einem überwiegend (noch mehr bevorzugt in einem > 50 Vol.-% Wasser enthaltenden, noch weiter bevorzugt in einem > 70 Vol.-% Wasser enthaltenden) Lösungsmittel-System oder in Wasser. Eine solche Dispersion ist nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich, insbesondere mittels des Emulsionspolymerisations-, Miniemulsionspolymerisations- oder Suspensionspolymerisations-Verfahrens, das Gebrauch von einem oder mehreren amphiphilen Copolymeren und/oder Block-Copolymeren aus mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block als Emulgatoren oder aus mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe als Emulgator(en) macht.

Derartige erfindungsgemäße Dispersionen sind besonders vorteilhaft hinsichtlich ihrer Eigenschaften bei der Herstellung im Wege der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation (niedrige Viskosität, gute Rührbarkeit, gute Abführung der Reaktionswärme des Polymerisations-Schrittes, weitestgehendes Führen der Reaktion zu den Produkten, geringe Restmengen Edukte, insbesondere Monomere), ihrer Lagerung unter üblichen wie unter außergewöhnlichen Lagerbedingungen und ihrer Eigen-

schaften bei der Verarbeitung der in der Dispersion vorliegenden Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite mit aufgepfropften antimikrobiellen Gruppen zu Beschichtungen oder Materialien mit antimikrobiellen Eigenschaften. Insbesondere lassen sich erfindungsgemäß dauerhaft antimikrobiell wirksame Beschichtungen auf beliebige Gegenstände aufbringen, die dauerhaft antimikrobiell sind und weder Biozide durch Abdampfen in die Umgebung freisetzen noch durch Wasser (beispielsweise Regenwasser) ausgewaschen werden. Weiter liegen antimikrobielle Eigenschaften auch im Innern der Beschichtung (bei dickeren Beschichtungen ist dies von großer Bedeutung) vor, da die antimikrobielle Wirkung erbringenden Gruppen im gesamten Polymer verteilt sind. Die antimikrobielle Wirkung bleibt daher auch dann erhalten, wenn ein Teil von ihr abgetragen oder durch Abkratzen entfernt wird.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können neben den vorgenannten Komponenten (vornehmlich (Co-) Polymer, Restmengen Edukte, Initiator-Reste bzw. Folgeprodukte in geringen Mengen, Emulgator-Reste) zusätzlich weitere Substanzen enthalten. Dies sind beispielsweise Co-Emulgatoren, Farbstoffe, Stabilisatoren und weitere, dem Fachmann geläufige, die Eigenschaften nicht beeinträchtigende Substanzen sein.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer Dispersion mit den vorgenannten (und gegebenenfalls noch weiteren) Komponenten zur Herstellung von Beschichtungen und Gegenständen mit antimikrobiellen Eigenschaften. Dies können beliebige Beschichtungen sein; nicht beschränkende Beispiele hierfür sind Farben als Beschichtungen, Lacke als Beschichtungen oder Beschichtungen, deren Zweck in erster Linie die antimikrobielle Ausrüstung der Oberfläche eines Gegenstandes ist. Bevorzugtermaßen finden die Emulsionen Verwendung bei der Aufbringung von Beschichtungen auf medizinische Geräte.

Die Grundlage für die Aufbringung der Beschichtungen aus dem erfindungsgemäßen Copolymer und/oder Block-Copolymer kann grundsätzlich jede beliebige

Grundlage sein. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Beschichtungen auf einem festen Material aufgebracht, bevorzugt aus einem festen Material, das gewählt ist aus Metall oder Legierungen daraus, Kunststoff, Glas, Keramik, Porzellan, Naturfasern, Kunstfasern, Stein oder Beton, um nur eine beliebige, nicht beschränkende Auswahl zu nennen. Besonders bevorzugt lassen sich beispielsweise Beschichtungen aufbringen auf beliebige Grundlagen im Bau-Bereich (z. B. Gebäude-Wände außen und innen oder Teile von Bauwerken), auf Fahrzeuge (z. B. Autos, Schiffe) oder auf metallische Werkstoffe (z. B. auf medizinische Geräte oder Anlagen oder Maschinen). Die Aufbringung der Beschichtungen mittels der erfindungsgemäßen Emulsionen erfolgt nach an sich bekannten Verfahren.

Die so aufgebrachten Beschichtungen werden anschließend üblichen Schritten der Fixierung, beispielsweise des Trocknens und/oder Härtens unterworfen. Nach derartigen Nachbehandlungsschritten haben Beschichtungen, die ein oder mehrere Polymer(e) gemäß der Erfindung enthalten, eine Dicke im Bereich von 100 nm bis 10 cm, vorzugsweise von 1 µm bis 1 cm, angegeben als Dicke nach dem Trockenschritt.

Aus den erfindungsgemäßen Dispersionen können jedoch auch feste Materialien hergestellt werden, indem man das Wasser oder das wäßrige Lösungsmittel-System entfernt. Dies kann ebenfalls nach an sich bekannten Verfahrensweisen geschehen, beispielsweise durch Abpressen und Formen des festen polymeren Materials. Im Ergebnis werden so geformte feste Gegenstände aus einem antimikrobiell ausgerüsteten Polymer erhalten. Deren antimikrobielle Eigenschaften richten sich nach den auf das Polymer aufgepfropften antimikrobiellen Gruppen und sind aufgrund der kovalent an das (Co-) Polymer gebundenen antimikrobiellen Gruppen im gesamten Polymer vorhanden. Daher halten derartige Gegenstände einem mikrobiellen Angriff auch dann Stand, wenn Beschädigungen der Oberfläche auftreten.

Überraschenderweise weisen die so erhaltenen Beschichtungen und Materialien nach dem Aufbringen und Nachbehandeln antimikrobielle Eigenschaften auf. Aufgrund der Tatsache, daß die antimikrobielle Eigenschaften erbringenden Moleküle nicht in dem Lösungsmittel-System verbleiben, sondern auf das Polymer der Beschichtung bzw. des Gegenstandes aufgepfropft werden, können sie weder durch Verdampfen entfernt werden noch durch wäßrige Systeme oder durch Wasser direkt ausgewaschen werden. Das Polymer und die aus ihm erhaltenen Beschichtungen und Gegenstände sind damit theoretisch permanent antimikrobiell. Die antimikrobiellen Eigenschaften können insbesondere bakterizide, viruzide, fungizide und/oder algizide Eigenschaften sein, ohne die Erfindung hierauf zu beschränken. Insbesondere ist es erfindungsgemäß möglich, Beschichtungen aus einem oder mehreren (Co-) Polymer(en) herzustellen, die aufgrund der speziellen Wahl des die aufgepfropfte Gruppe bestimmenden Emulgators antimikrobielle Eigenschaften gegen ganz bestimmte Mikroben (Bakterien, Viren, Pilze einschließlich Hefen, Algen) haben.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, die bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung betreffen, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

Beispiele

Beispiel 1

Für die Emulsionspolymerisation von Polymethylmethacrylat wurde ein Blockcopolymer als Emulgator verwendet, das aus einem Polymethylmethacrylat-Block und einem methylierten Polyvinylpyridin-Block bestand.

Die Herstellung des Blockcopolymers Polymethylmethacrylat (Polymerisationsgrad 60)-*blk*-Poly-4-vinyl-*N*-metylpyridiniumiodid (Polymerisationsgrad 350) er-

folgte durch lebende anionische Polymerisation von Methylmethacrylat und nachfolgend 4-Vinylpyridin und anschließender Alkylierung mit Methyliodid.

In einen 100 ml Rundhalskolben wurden 50 ml entgastes, vollentsalztes Wasser und 90 mg Blockcopolymer (entsprechend 2,5 Gew% bezogen auf das Methylmethacrylat-Gewicht) vorgelegt. Innerhalb einer halben Stunde wurden 4 ml Methylmethacrylat unter Rühren in den Kolben zugetropft, wobei sich eine weiße Emulsion bildete. Nach beendeter Zugabe wurden 29 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionamid-) dihydrochlorid (0,8 Gew-%, bezogen auf das Methylmethacrylat-Gewicht) zugegeben, und die Mischung wurde auf 60°C unter Rühren erwärmt.

Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden wurde das Ölbad entfernt. Sowohl die weisse stabile Emulsion als auch die daraus hergestellten Beschichtungen zeigten antimikrobielle Eigenschaften gegenüber dem Bakterium *Staphylococcus aureus*, wie durch literaturbekannte Tests (verwiesen wird beispielsweise auf die Druckschrift WO 02/085,542) nachgewiesen wurde.

Beispiel 2

Für die Emulsionspolymerisation von Polymethylmethacrylat wurde ein Blockcopolymer als Emulgator verwendet. Dabei handelte es sich um ein Polyphenyloxazolin-*blk*-Polymethyloxazolin-Blockcopolymer mit einer antimikrobiellen Dimethyldodecylammoniun-Endgruppe.

Die Herstellung des Blockcopolymers Polyphenyloxazolin(Polymerisationsgrad 60)-*blk*-Polymethyloxazolin(Polymerisationsgrad 70) terminiert mit einem quartären N,N-Dimethyldodecylammoniumtriflat erfolgte durch lebende kationische Polymerisation von Phenyloxazolin und nachfolgend Methyloxazolin und Terminierung der Reaktion mit N,N-Dimethyldodecylamin.

In einen 100 ml Rundhalskolben wurden 50 ml entgastes, vollentsalztes Wasser und 90 mg Blockcopolymer (entspricht 2,5 Gew-% bezogen auf das Methylmethacrylat-Gewicht) vorgelegt. Innerhalb einer halben Stunde wurden 4 ml Methylmethacrylat unter Rühren in den Kolben zugetropft, wobei sich eine weiße Emulsion bildete. Nach beendeter Zugabe wurden 29 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionamid-) dihydrochlorid (0,8 Gew-% bezogen auf das Methylmethacrylat-Gewicht) zugegeben, und die Mischung wurde auf 60°C unter Rühren erwärmt.

Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden wurde das Ölbad entfernt. Sowohl die weisse stabile Emulsion als auch die daraus hergestellten Beschichtungen zeigten antimikrobielle Eigenschaften gegenüber dem Bakterium *Staphylococcus aureus*, wie durch literaturbekannte Tests (verwiesen wird beispielsweise auf die Druckschrift WO 02/085,542) nachgewiesen wurde.

Beispiel 3
Herstellung von Filmen

Zur Herstellung von Filmen aus den Dispersionen wurde handelüblicher Malerpinsel in die Dispersion getaucht. Die aufgenommene Polymerdispersion wurde gleichmäßig auf einen Objektträger gestrichen. Anschließend ließ man die bestrichene Oberfläche an Luft trocknen. Nach zwei Stunden erhielt man einen mechanisch beanspruchbaren, homogenen, weissen Film. Dieser zeigte antimikrobielle Eigenschaften gegenüber dem Bakterium *Staphylococcus aureus*, wie durch literaturbekannte Tests (verwiesen wird beispielsweise auf die Druckschrift WO 02/085,542) nachgewiesen wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion in Wasser unlöslicher Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite mit antimikrobiellen Eigenschaften durch Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von einem oder mehreren in Wasser unlöslichen Monomer(en) für die genannten, in Wasser unlöslichen Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite in Wasser oder einem Wasser enthaltenden Medium, wobei man als Emulgator(en) mindestens ein amphiphiles Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block verwendet.

2. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion in Wasser unlöslicher Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite mit antimikrobiellen Eigenschaften durch Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von einem oder mehreren in Wasser unlöslichen Monomer(en) für die genannten, in Wasser unlöslichen Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite in Wasser oder einem Wasser enthaltenden Medium, wobei man als Emulgator(en) mindestens ein amphiphiles Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei als der mindestens eine hydrophobe Polymer-Block des als Emulgator verwendeten mindestens einen amphiphilen Copolymers und/oder Block-Copolymers ein aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeter Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block gewählt wird, vorzugsweise ein aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeter Oligomer-, Homopolymer- oder Copo-

lymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000 gewählt wird, weiter bevorzugt ein aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeter Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block gewählt wird, die ausgewählt sind aus der Gruppe einer oder mehrerer der Einheiten Ethylen, Propylen, Propylenoxid, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylversatat, Styrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylnitril, Heptyloxazolin, Nonyloxazolin und Phenyloxazolin.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3, worin als der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block des als Emulgator verwendeten, mindestens einen amphiphilen Copolymers und/oder Block-Copolymers ein hydrophiler Polymer-Block gewählt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 4, worin als der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block des als Emulgator verwendeten, mindestens einen amphiphilen Copolymers und/oder Block-Copolymers ein hydrophiler antimikrobieller Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block gewählt wird, vorzugsweise ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000 gewählt wird, weiter bevorzugt ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block gewählt wird, dessen Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Poly-N-(C_1- bis $-C_{22}$-)Alkyl-4-vinylpyridine, Poly-N-(C_8- bis $-C_{22}$-) Alkylethylenimine und Polyhexylbiguanidine.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 oder 3, worin als der mindestens eine keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe in dem als Emulgator verwendeten, mindestens einen amphiphilen Copolymer und/oder Block-Copolymer ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block

mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen gewählt wird, vorzugsweise ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 30 bis 10.000 mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen gewählt wird, weiter bevorzugt ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, dessen Polymer(e) gewählt ist/sind aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol, Polymethyloxazolin, Polyethyloxazolin und Polypropyloxazolin, mit einer oder mehreren Seiten- und/oder Endgruppen gewählt wird, die ausgewählt ist/sind aus einer oder mehreren der Gruppen Antibiotika, quartäre Ammoniumsalze, quartäre Phosphoniumsalze, tertiäre Sulfoniumsalze, Guanidine und Biguanidine, noch weiter bevorzugt, worin die quartären Ammoniumsalze, quartären Phosphoniumsalze und/oder tertiären Sulfoniumsalze mit mindestens einem $C_{>4}$-Alkylrest substituiert sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin als Reaktionsmedium Wasser oder ein überwiegend Wasser enthaltendes Medium verwendet wird, vorzugsweise worin zusätzlich mindestens ein Co-Emulgator und/oder mindestens ein Stabilisator und/oder mindestens ein sonstiges Additiv zugesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin man den mindestens einen Emulgator in einer Menge von mindestens 2 ppm, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 10 ppm, weiter bevorzugt in einer Menge von 20 bis 50.000 ppm, noch weiter bevorzugt von 50 bis 1.000 ppm, des Emulgators verwendet, bezogen auf die Masse der eingesetzten, in Wasser unlöslichen Monomere für die Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite.

9. Wäßrige Dispersionen von in Wasser unlöslichen Polymeren, Polymer-Netzwerken oder Polymer-Kompositen mit antimikrobiellen Eigenschaften, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verwendung wäßriger Dispersionen nach Anspruch 9 zur Herstellung von Beschichtungen und Materialien mit antimikrobiellen Eigenschaften.

11. Verwendung nach Anspruch 10, worin die Beschichtungen mit antimikrobiellen Eigenschaften auf feste Materialien aufgebracht werden, vorzugsweise auf Metall, Kunststoff, Glas, Keramik, Naturfasern, Kunstfasern, Stein oder Beton.

12. Verwendung nach Anspruch 10 oder Anspruch 11, worin die Beschichtungen mit antimikrobiellen Eigenschaften eine Dicke im Bereich von 100 nm bis 10 cm aufweisen, angegeben als Dicke nach dem Trocknen.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, worin die Beschichtungen bakterizide, viruzide, fungizide und/oder algizide Eigenschaften haben.

14. Verwendung amphiphiler Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von wasserunlöslichen Polymeren, Polymer-Netzwerken und Polymer-Kompositen in Wasser oder Wasser enthaltenden Medien.

15. Verwendung amphiphiler Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von wasserun-

löslichen Polymeren, Polymer-Netzwerken und Polymer-Kompositen in Wasser oder Wasser enthaltenden Medien.

16. Verwendung nach Anspruch 14 oder Anspruch 15, worin der mindestens eine hydrophobe Polymer-Block ein aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeter Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block ist, vorzugsweise ein aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeter Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000 ist, weiter bevorzugt ein aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeter Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block ist, die gewählt sind aus der Gruppe einer oder mehrerer der Einheiten Ethylen, Propylen, Propylenoxid, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylversatat, Styrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylnitril, Heptyloxazolin, Nonyloxazolin und Phenyloxazolin.

17. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, worin der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block des amphiphilen Copolymers und/oder Block-Copolymers ein hydrophiler Polymer-Block ist.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 17, worin der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block ein hydrophiler antimikrobieller Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block ist, vorzugsweise ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000 ist, weiter bevorzugt ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block ist, dessen Polymer gewählt ist aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Poly-N-(C_1- bis $-C_{22}$-)Alkyl-4-vinylpyridine, Poly-N-(C_8- bis $-C_{22}$-) Alkylethylenimine und Polyhexylbiguanidine.

19. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 18, worin der mindestens eine keine antimikrobielle Wirkung aufweisender Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe ein hydrophiler Oligo-mer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen ist, vorzugsweise ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 30 bis 10.000 mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen ist, weiter bevorzugt ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, dessen Polymer(e) gewählt ist/sind aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol, Polymethyloxazolin, Polyethyloxazolin und Polypropyloxazolin, mit einer oder mehreren Seiten- und/oder Endgruppen ist, die gewählt sind aus einer oder mehreren der Gruppen Antibiotika, quartäre Ammoniumsalze, quartäre Phosphoniumsalze, tertiäre Sulfoniumsalze, Guanidine und Biguanidine, noch weiter bevorzugt, worin die quartären Ammoniumsalze, quartären Phosphoniumsalze und/oder tertiären Sulfoniumsalze mit mindestens einem $C_{>4}$-Alkylrest substituiert sind.

20. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 19 in Wasser oder überwiegend Wasser enthaltenden Medien, vorzugsweise in Wasser oder überwiegend Wasser enthaltenden Medien, weiter bevorzugt in Gegenwart mindestens eines Co-Emulgators und/oder mindestens eines Stabilisators und/oder mindestens eines sonstigen Additivs.

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 20 in einer Menge von mindestens 2 ppm, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 10 ppm, weiter bevorzugt in einer Menge von 20 bis 50.000 ppm, noch weiter bevorzugt von 50 bis 1.000 ppm, des Emulgators, bezogen auf die Masse der eingesetzten, in Wasser unlöslichen Monomere für die Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/000610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F2/24 A01N43/00

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)
C08F

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/06612 A (STEPAN COMPANY; SIDDIQUI, ADNAN; SCHULTZ, ALFRED, K) 10 February 2000 (2000-02-10) page 15, line 5 - line 15; claims	1-21
X	US 3 849 556 A (FABER R,DT ET AL) 19 November 1974 (1974-11-19) claims; examples	9-13
A	WO 02/085542 A (MASSACHUSETTS INSITUTE OF TECHNOLOGY; TRUSTEES OF TUFTS COLLEGE; MASSA) 31 October 2002 (2002-10-31) cited in the application claims	1-21

☐ 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
11 April 2006	21/04/2006

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	Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/000610

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0006612 A	10-02-2000	AU 5133299 A	21-02-2000
		CA 2338813 A1	10-02-2000
		EP 1105429 A1	13-06-2001
US 3849556 A	19-11-1974	NONE	
WO 02085542 A	31-10-2002	EP 1390158 A1	25-02-2004
		TW 590779 B	11-06-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/000610

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08F2/24 A01N43/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/06612 A (STEPAN COMPANY; SIDDIQUI, ADNAN; SCHULTZ, ALFRED, K) 10. Februar 2000 (2000-02-10) Seite 15, Zeile 5 - Zeile 15; Ansprüche	1-21
X	US 3 849 556 A (FABER R,DT ET AL) 19. November 1974 (1974-11-19) Ansprüche; Beispiele	9-13
A	WO 02/085542 A (MASSACHUSETTS INSITUTE OF TECHNOLOGY; TRUSTEES OF TUFTS COLLEGE; MASSA) 31. Oktober 2002 (2002-10-31) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-21

☐ 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
11. April 2006	21/04/2006

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	Kaumann, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/000610

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0006612 A	10-02-2000	AU 5133299 A	21-02-2000
		CA 2338813 A1	10-02-2000
		EP 1105429 A1	13-06-2001
US 3849556 A	19-11-1974	KEINE	
WO 02085542 A	31-10-2002	EP 1390158 A1	25-02-2004
		TW 590779 B	11-06-2004