

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. November 2017 (16.11.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/194099 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 3/24 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/060527

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Mai 2016 (11.05.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: WACKER CHEMIE AG [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: STEPP, Michael; Weng 42, 5122 Überackern (AT). ACHENBACH, Frank; Weinleiten 48, 84359 Simbach (DE).

(74) Anwalt: FRITZ, Helmut et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ANTIMICROBIAL CROSSLINKED SILICONE POLYMER

(54) Bezeichnung: ANTIMIKROBIELLES VERNETZTES SILICONPOLYMER

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing an interpenetrating network of crosslinked silicone polymer S and crosslinked aminosiloxane N, wherein amino-functional siloxane is introduced into the silicone polymer S, and the amino-functional siloxane is covalently crosslinked in the crosslinked silicone polymer S. The invention also relates to the interpenetrating network produced according to said method and to the use of the interpenetrating network of crosslinked silicone polymer S and crosslinked aminosiloxane N as an antimicrobial molded article or antimicrobial coating.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines interpenetrierenden Netzwerks aus vernetzten Siliconpolymer S und vernetztem Aminosiloxan N, bei dem aminofunktionelles Siloxan in das Siliconpolymer S eingebracht wird und das aminofunktionelle Siloxan im vernetzten Siliconpolymer S kovalent vernetzt wird, das nach dem Verfahren herstellbare interpenetrierende Netzwerk sowie Verwendung des interpenetrierenden Netzwerks aus vernetztem Siliconpolymer S und vernetztem Aminosiloxan N als antimikrobiellen Formkörper oder antimikrobielle Beschichtung.



WO 2017/194099 A1

Antimikrobielles vernetztes Siliconpolymer

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines interpenetrierenden Netzwerks aus vernetztem Siliconpolymer S
5 und vernetztem Aminosiloxan N, das antimikrobielle Eigenschaften aufweist, sowie das nach dem Verfahren herstellbare interpenetrierende Netzwerk.

Die Ausstattung von Silicon-Gummi-Artikeln mit antimikrobiellen
10 Eigenschaften gewinnt zunehmend an Bedeutung. Viele medizinische Artikel werden aufgrund der besonderen Eigenschaften von Silicon wie Temperaturstabilität (Autoklavierbarkeit), Elastizität über weite Temperaturbereiche und gute Verträglichkeit mit physiologischer Umgebung aus
15 Silicon-Gummi gefertigt. Ein grundsätzliches Problem stellt die Besiedelung der Silicon-Oberfläche mit Keimen (z.B. Bakterien, Viren, Pilzen) dar, die insbesondere vor dem Hintergrund der Zunahme antibiotikaresistenter Krankheitserreger zur potenziellen Gefahr für Patienten und medizinisches Personal
20 werden kann. Aber auch elastisch aushärtende Einkomponenten-Silicon-Dichtstoffe (sog. RTV1-Dichtstoffe), neigen in feuchter Umgebung (Außenbereich, Nassräume) zur Besiedelung mit Schimmelpilzen, was häufig nur durch eine aufwendige und teure Entfernung der befallenen Bereiche und dem Ersatz durch neuen
25 Dichtstoff gelöst werden kann. Es gab deshalb viele Ansätze, dieser Verkeimung durch antimikrobiell wirkende Zusätze wie organischen Bakteriziden, Fungiziden, Metallsalzen oder Metallkolloiden (z.B. Silbernanopartikel) entgegenzuwirken. Ein großer Nachteil dieser Additive ist ihre Tendenz, mit der Zeit
30 aus dem elastischen Silicon-Gummi in die Umgebung auszuwandern, was sowohl mit einem Wirksamkeitsverlust als auch der unkontrollierten Freisetzung der teils giftigen bzw. schwer

abbaubaren physiologisch wirksamen Substanzen in die Umwelt einhergeht.

5 EP2308520 beschreibt Kolloide von Silbersalzen, die der antimikrobiellen Ausstattung von medizinischen Artikeln und Implantaten dienen.

10 WO06050806 beschreibt ein Siliconelastomer enthaltend ein antimikrobiell wirksames Antibiotikum als wasserlöslichen Feststoff.

15 WO07131487 beschreibt die Verwendung von aminmodifizierten Siloxanen als mikrobizide Schutzschicht in Beschichtungssystemen und Werkstücken.

20 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines interpenetrierenden Netzwerks aus vernetztem Siliconpolymer S und vernetztem Aminosiloxan N, bei dem aminofunktionelles Siloxan in das Siliconpolymer S eingebracht wird und das aminofunktionelle Siloxan im vernetzten Siliconpolymer S kovalent vernetzt wird.

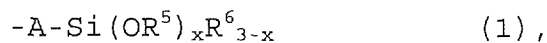
25 Durch das Verfahren entsteht ein interpenetrierendes Netzwerk aus vernetztem Siliconpolymer S und vernetztem Aminosiloxan N. Das interpenetrierende Netzwerk kann auch als Durchdringungsnetzwerk von Siliconpolymer S und Aminosiloxan N bezeichnet werden.

30 Das Aminosiloxan N verleiht dem Siliconpolymer S dauerhaft antimikrobielle Eigenschaften.

Das Siliconpolymer S kann ein vernetztes reines Silicon oder ein vernetztes Copolymer mit Einheiten aus organischen Polymeren sein. Beispiele für organische Polymere sind

Polyester, Polyether, Polyalkylene und Polyacrylate, Polyharnstoffe, Polyurethane, Polyamide und Polyoxalyldiamine. Vorzugsweise besitzen die unvernetzten Copolymere feuchtigkeitsvernetzbare Endgruppen der allgemeinen Formel (1)

5



wobei

A eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet,

10

R⁵ eine lineare oder verzweigte unsubstituierte oder halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R⁶ eine lineare oder verzweigte unsubstituierte oder halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet und

15

x 1, 2 oder 3 sind.

A bedeutet vorzugsweise eine lineare Alkylengruppe mit 1 oder 3 Kohlenstoffatomen.

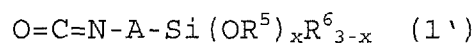
20

R⁵ steht vorzugsweise für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere für den Ethyl- oder Methylrest.

R⁶ steht vorzugsweise für den Ethyl- oder Methylrest.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (1) erfolgt nach bekannten Methoden vorzugsweise durch Umsetzung von isocyanatfunktionellen Silanen der allgemeinen Formel (1')

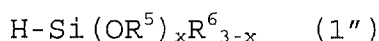
25



mit OH- oder NH-Funktionen des jeweiligen organischen

Basispolymers, oder durch Hydrosilylierung von ungesättigten Resten des organischen Basispolymers mit Silanen der allgemeinen Formel (1'')

30



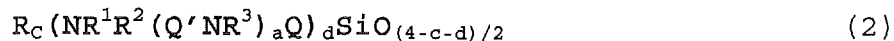
R⁵, **R⁶** und **x** haben dabei die vorstehenden Bedeutungen.

Vorzugsweise enthält das vernetzte Siliconpolymer S höchstens 50, besonders bevorzugt höchstens 20 Gewichtsprozent Anteile an organischen Polymeren ohne Silylgruppen. Insbesondere enthält das Siliconpolymer S keine Anteile an organischen Polymeren ohne Silylgruppen.

Das Siliconpolymer S ist ein Vulkanisat, das beispielsweise hergestellt wird durch radikalische (z.B. peroxidische) Vernetzung, Kondensationsvernetzung oder Additionsvernetzung.

Das Siliconpolymer S kann als beliebiger vernetzter, elastischer Silicon-Artikel vorliegen, beispielsweise als Formkörper oder Beschichtung.

Die aminofunktionellen Siloxane sind vorzugsweise Flüssigkeiten, können monomer, oligomer oder polymer vorliegen und weisen insbesondere die allgemeine Formel (2)



20

auf, in der

R einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest oder einen Alkoxyrest,

Q und Q' unabhängig voneinander zweiwertige

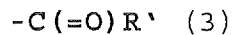
Kohlenwasserstoffreste,

a die Werte 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1, besonders bevorzugt 1,

c die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten, wobei gilt $3 \geq d > 0$, $c + d = 1$ bis 3,

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander den Wasserstoffrest, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Rest R⁴ bedeuten,

R⁴ einen Rest der allgemeinen Formel (3)



bedeutet, wobei

5 R' den Wasserstoffrest oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet, mit der Maßgabe, dass die Aminkonzentration mindestens 0,5 mmol Amin pro Gramm, vorzugsweise mindestens 1 mmol Amin pro Gramm und vorzugsweise höchstens 10 mmol Amin pro Gramm, vorzugsweise
10 höchstens 4 mmol Amin pro Gramm aminofunktionelles Siloxan beträgt.

R steht vorzugsweise für einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere für den Methylrest.

15

R^1 , R^2 und R^3 stehen vorzugsweise für den Wasserstoffrest und den Methylrest, insbesondere für den Wasserstoffrest.

R' steht vorzugsweise für den Wasserstoffrest und den
20 Methylrest.

Beispiele für C_1 - C_{18} -Kohlenwasserstoffreste R^1 , R^2 , R^3 , und R' sind Alkylreste wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-
25 Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest; Cycloalkylreste, wie
30 Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, 4-Ethylcyclohexyl-, Cycloheptylreste, Norbornylreste und Methylcyclohexylreste oder auch Alkenylreste, wie der Vinyl-, 2-Propen-2-yl-, Allyl-, 3-Buten-1-yl-, 5-Hexen-1-yl-, 10-Undecen-1-yl, Cycloalkenylreste

- (2-Cyclohexenyl-, 3-Cyclohexenyl-, Cyclopentadienylrest, 2-(Cyclohex-3-en-1-yl)ethyl, Arylreste, wie der Phenyl-, Biphenyl-, Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste und Phenethylreste (2-Phenylethyl-, 1-Phenylethylrest) und Aralkylreste, wie der Benzylrest. Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie der 3,3,3-Trifluorpropyl und 5,5,5,4,4,3,3-Heptafluorpentylrest. Besonders bevorzugt steht R' für den Wasserstoffrest und den Methylrest.
- Vorzugsweise bedeuten mindestens 50%, besonders bevorzugt mindestens 70%, insbesondere mindestens 80% aller Reste R einen Methylrest.
- Der Anteil an Resten R^4 bezogen auf alle Reste R^1 , R^2 und R^3 beträgt vorzugsweise höchstens 95%, besonders bevorzugt höchstens 75%, insbesondere höchstens 60% ganz besonders bevorzugt 0%.
- Q und Q' stehen vorzugsweise unabhängig voneinander für zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls Brückensauerstoffatome enthalten. Insbesondere stehen sie für zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt steht Q für den Propylen- und Q' für den Ethylenrest. Weitere Beispiele für Q und Q' sind die Reste $-CH_2-$, CH_2-CH_2- , $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_6-$, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen.
- Diese zumeist farblosen und homogenen Verbindungen der allgemeinen Formel (2) sind durch etablierte Standardverfahren der Siliconchemie aus den entsprechenden Silanen einfach und kostengünstig herstellbar.

Ihre Herstellung erfolgt nach literaturbekannten einschlägigen Methoden z.B. durch

- Cohydrolyse der jeweiligen Chlor- oder Alkoxysilane und anschl. Kondensation oder
- 5 - Äquilibrierung von Siloxanen, die jeweils unterschiedliche Konzentrationen an gewünschten Siloxan-Einheiten enthalten oder
- Äquilibrierung von Siloxanen mit Alkoxy- oder Chlorsilanen und anschließende Hydrolyse und Kondensation oder
- Hydrosilylierung von SiH-haltigen Polysiloxanen.
- 10 - Kondensation von aminofunktionellen Alkoxysilanen mit silanolfunktionellen Siloxanen.
- Hydrierung von nitrilfunktionellen Siloxanen.

Oftmals handelt es sich bei den aminofunktionellen Siloxanen um kommerziell erhältliche Produkte. Durch Wahl der Stöchiometrie
 15 der Einsatzstoffe können Kettenlängen und Mischungsverhältnisse/Aminkonzentrationen beliebig variiert werden.

Beispiele für Siloxaneinheiten in der allgemeinen Formel (2)
 20 ohne Aminfunktion sind:

$\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{MeSiO}_{3/2}$, $\text{SiO}_{4/2}$, Vinyl-SiMe₂O_{1/2}, Vinyl-SiMeO_{2/2}, Vinyl-SiO_{3/2}, PhMeSiO_{2/2}, PhSiO_{3/2}, Ph₂SiO_{2/2},
 MeSi(CH₂CH₂CF₃)O_{2/2}.

25 Beispiele für Siloxaneinheiten in der allgemeinen Formel (2) mit Alkoxyfunktionen (ohne Aminfunktion) sind:

$(\text{MeO})_3\text{SiO}_{1/2}$, $(\text{EtO})_3\text{SiO}_{1/2}$, $(\text{EtO})_2\text{SiO}_{2/2}$, $(\text{MeO})_2\text{SiO}_{2/2}$, $(\text{MeO})\text{SiO}_{3/2}$,
 $(\text{EtO})\text{SiO}_{3/2}$, $(\text{MeO})_2\text{MeSiO}_{1/2}$, $(\text{EtO})_2\text{MeSiO}_{1/2}$, $(\text{MeO})\text{MeSiO}_{2/2}$,
 $(\text{EtO})\text{MeSiO}_{2/2}$, $(\text{MeO})_2\text{Vinyl-SiO}_{1/2}$, $(\text{EtO})_2\text{Vinyl-SiO}_{1/2}$, $(\text{MeO})\text{Vinyl-SiO}_{2/2}$,
 30 $(\text{EtO})\text{Vinyl-SiO}_{2/2}$, $(\text{MeO})_2\text{Ph-SiO}_{1/2}$, $(\text{EtO})_2\text{Ph-SiO}_{1/2}$,
 $(\text{MeO})\text{Ph-SiO}_{2/2}$, $(\text{EtO})\text{Ph-SiO}_{2/2}$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}$,
 $(\text{MeO})\text{MeVinylSiO}_{1/2}$, $(\text{EtO})\text{MeVinylSiO}_{1/2}$.

Beispiele für aminofunktionelle Siloxaneinheiten in Verbindungen der allgemeinen Formel (2) sind:

- $O_{2/2}SiMe[CH_2]_3NH_2$, $O_{3/2}Si[CH_2]_3NH_2$, $O_{1/2}SiMe_2[CH_2]_3NH_2$,
 $O_{1/2}Si(OMe)_2[CH_2]_3NH_2$, $O_{1/2}Si(OEt)_2[CH_2]_3NH_2$, $O_{2/2}Si(OMe)[CH_2]_3NH_2$,
 5 $O_{2/2}Si(OEt)[CH_2]_3NH_2$, $O_{1/2}SiMe(OMe)[CH_2]_3NH_2$, $O_{1/2}SiMe(OEt)[CH_2]_3NH_2$,
 $O_{2/2}SiMe[CH_2]_3NH-C(=O)H$, $O_{2/2}SiMe[CH_2]_3NH-C(=O)Me$,
 $O_{3/2}Si[CH_2]N(CH_2CH_2)_2O$, $O_{2/2}Si(OEt)[CH_2]N(CH_2CH_2)_2O$,
 $O_{1/2}Si(OEt)_2[CH_2]N(CH_2CH_2)_2O$, $O_{3/2}Si[CH_2]NHPh$, $O_{2/2}Si(OMe)[CH_2]NHPh$,
 $O_{1/2}Si(OMe)_2[CH_2]NHPh$, $O_{1/2}Si(OMe)_2[CH_2]NH-Bu$,
 10 $O_{2/2}SiMe[CH_2]_3NH[CH_2]_2NH_2$, $O_{3/2}Si[CH_2]_3NH[CH_2]_2NH_2$,
 $O_{1/2}SiMe_2[CH_2]_3NH[CH_2]_2NH_2$, $O_{1/2}Si(OMe)_2[CH_2]_3NH[CH_2]_2NH_2$,
 $O_{2/2}Si(OMe)[CH_2]_3NH[CH_2]_2NH_2$, $O_{1/2}Si(OEt)_2[CH_2]_3NH[CH_2]_2NH_2$,
 $O_{2/2}Si(OEt)[CH_2]_3NH[CH_2]_2NH_2$, $O_{1/2}SiMe(OEt)[CH_2]_3NH[CH_2]_2NH_2$,
 $O_{1/2}SiMe(OMe)[CH_2]_3NH[CH_2]_2NH_2$,
 15 $O_{2/2}SiMe[CH_2]_3N[(C=O)H][CH_2]_2NH[(C=O)H]$,
 $O_{2/2}SiMe[CH_2]_3NH[CH_2]_2NH[(C=O)H]$,

dabei steht Me für den Methylrest, Et für den Ethylrest, Vinyl für den Vinylrest, Ph für den Phenylrest, Bu für den n-Butylrest.

20

Vorzugsweise wird das aminofunktionelle Siloxan über eine Quellung in das vernetzte Siliconpolymer S eingebracht.

In einer Ausführungsform wird das Auswandern des aminofunktionellen Siloxans aus dem Siliconpolymer S verhindert

25 durch Reaktionen des aminofunktionellen Siloxans, die zu einer Vernetzung während oder nach dem Eindringen per Quellung

führen. Die Vernetzung kann an im aminofunktionellen Siloxan vorhandenen Alkoxyresten mit 1 bis 4 C-Atomen insbesondere durch Hydrolyse/Kondensationsprozesse erfolgen. Insbesondere

30 weist das aminofunktionelle Siloxan Alkoxysilyl-Reste (Beispiel 2) auf, die vorzugsweise ausgewählt werden aus den Resten Methoxy-Si und Ethoxy-Si. In der allgemeinen Formel (2) wird

in dieser Ausführungsform ein Teil der Reste R vorzugsweise ausgewählt aus Methoxy- und Ethoxyresten.

Vorzugsweise weist in dieser Ausführungsform das
5 aminofunktionelle Siloxan eine Konzentration an Alkoxysilylresten auf, die gerade ausreicht, um eine Vernetzung zu erzielen, aber so gering wie möglich, um die Menge an flüchtigen Spaltprodukten (Alkohole) zu minimieren. Die Alkoxykonzentration im aminofunktionellen Siloxan liegt
10 vorzugsweise unter 25 Gewichts-%, besonders bevorzugt unter 10 Gew.-%, insbesondere unter 5 Gew.-% des aminofunktionellen Siloxans. Der Zusatz von Katalysatoren wie beispielsweise Titan-, Zink-, Zirkonium- oder Aluminiumalkoholaten oder Dialkylzinn(IV)verbindungen zur Beschleunigung der
15 Hydrolyse/Kondensationsreaktion ist möglich i.d.R. jedoch nicht notwendig. Die Reaktion verläuft bereits beim Einbringen des aminofunktionellen Siloxans (z.B. mit dem im Siliconpolymer S vorhandenen, an Füllstoffen adsorbierten Wasser) weitgehend ab. Zusätzlich können bis zu maximal 50 Gew.-%, vorzugsweise
20 höchstens 20 Gew.-% besonders bevorzugt höchstens 5 Gew.-% bezogen auf das aminofunktionelle Siloxan andere Alkoxyreste tragende Silane (z.B. Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan), deren dimere, oligomere oder polymere Teil(Co)Hydrolysate, Siloxane (z.B. Hexaethoxydisiloxan, 1,3-Dimethyl-1,1,3,3-tetramethoxydisiloxan) oder Polysiloxane (z.B.
25 Umsetzungsprodukte aus Alkoxysilanen, z.B. Methyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Tetraethoxysilan, mit silanolterminierten Polydimethylsiloxanen), um die Reaktionsgeschwindigkeit in gewünschter Weise anzupassen. Zur
30 Vervollständigung der Vernetzung kann das interpenetrierende Netzwerk nachträglich erhitzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform wird ein Vernetzungsmittel in das Siliconpolymer S eingebracht, welches mit dem aminofunktionellen Siloxan unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagiert. Beispielsweise kann das Vernetzungsmittel elektronenarme Doppelbindungen aufweisen, welche durch Additionsreaktionen der Aminfunktionen mit dem aminofunktionellen Siloxan kovalente Bindungen ausbildet (z.B. sogenannte Aza-Michael-Addition an Acrylsäureester oder Acrylsäureamide) (s. Beispiel 1). Voraussetzung dafür sind aminische N-H-Bindungen in der Verbindung der allgemeinen Formel (2). Vorzugsweise sind mindestens 10 %, besonders bevorzugt mindestens 40%, insbesondere 100% der in der Verbindung der allgemeinen Formel (2) vorliegenden Aminfunktionen primäre oder sekundäre Aminfunktionen.

Vorzugsweise wird das Vernetzungsmittel mit dem aminofunktionellen Siloxan vor der Quellung mit dem vernetzten Substrat vermischt. Das Mischungsverhältnis aminofunktionelles Siloxan / Vernetzungsmittel ist vorzugsweise so zu bemessen, dass die Vernetzung nicht zu rasch erfolgt, sodass noch ein Eindringen des aminofunktionellen Siloxans in das Netzwerk des Siliconpolymers S möglich ist. Das Mischungsverhältnis orientiert sich dabei an der Aminfunktionalität des aminofunktionellen Siloxans und an der Funktionalität des Vernetzungsmittels.

Als Vernetzungsmittel besonders geeignet sind monomere, oder oligomere Acrylsäure oder Methacrylsäure-di-, -tri-, -tetra- oder -polyester oder -amide.

Beispiele für Acrylate sind Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Polyethylenglykol-Diacrylate verschiedener Molmassen (z.B. M_n 250, M_n 575), 1,6-Hexandioldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat,

Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat. Es können auch acrylfunktionelle (Poly)Siloxane eingesetzt werden, wie z.B. solche mit einer mittleren Formel $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{SiMe}_2-\text{O}_{1/2}]_2[\text{SiMe}_2\text{O}]_{\pm 0.3-1.0}$.

5 Vorzugsweise werden bezogen auf die Aminfunktionen im aminofunktionellen Siloxan nicht mehr als 20 Mol-% besonders bevorzugt nicht mehr als 10 Mol-% Acrylfunktionen eingesetzt. Zur Verzögerung der Reaktion können auch die entsprechenden Methacrylate eingesetzt werden.

10

In einer weiteren Ausführungsform tragen die Vernetzermoleküle feuchtigkeitsvernetzbar Alkoxysilylreste, z.B. die teilweise kommerziell erhältlichen Silane: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OMe})_3$,

15 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OMe})_3$,

Sie können während der Quellung oder in einem vorgeschalteten Schritt über die Acryl- oder Methacrylgruppe im Sinne einer aza-Michael-Addition an primäre oder sekundäre Aminfunktionen des aminofunktionellen Siloxans angebunden werden und

20 anschließend durch - gegebenenfalls katalytisch beschleunigte - Hydrolyse/Kondensation der Alkoxysilylreste ein interpenetrierendes Netzwerk im Siliconpolymer S ausbilden.

Eine Behandlung des bereits vernetzten Siliconpolymers S mit dem aminofunktionellen Siloxan kann prinzipiell an jedem quellfähigen Siliconpolymer S durchgeführt werden. Zum Einbringen des aminofunktionellen Siloxans in das

Siliconpolymer S bringt man vorzugsweise die Oberfläche des Siliconpolymers S mit dem aminofunktionellen Siloxan in

30 Kontakt, beispielsweise durch Bestreichen, Besprühen, Tauchen. Vorzugsweise wird das aminofunktionelle Siloxan gegebenenfalls in Kombination mit dem o.g. Vernetzungsmittel in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst appliziert,

welches eine Quellung des Substrats ermöglicht. Durch diesen Effekt kann das aminofunktionelle Siloxan bzw. die reaktive Mischung aus aminofunktionellem Siloxan und Vernetzungsmittel schneller eindringen und sich im Netzwerk des Siliconpolymer S homogen verteilen. Durch die Quelldauer lässt sich die Eindringtiefe steuern. Wenn beispielsweise nur eine Oberflächenwirkung am Substrat benötigt wird, reicht eine kürzere Behandlungszeit aus, um den gewünschten Effekt zu erzielen, was der Wirtschaftlichkeit des Prozesses zu Gute kommt.

Das interpenetrierende Netzwerk aus vernetztem Siliconpolymer S und aminofunktionellem Siloxan enthält vorzugsweise mindestens 0,02 mmol Amin pro Gramm, besonders bevorzugt mindestens 0,03 mmol Amin pro Gramm, insbesondere 0,04 mmol Amin pro Gramm. Die Angabe „mmol Amin“ bezieht sich auf ein mmol Aminstickstoff. Die antimikrobiell wirksame Mindestkonzentration des Aminosiloxan N im interpenetrierenden Netzwerk aus vernetztem Siliconpolymer S und Aminosiloxan N kann durch einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

Es war überraschend und nicht vorhersehbar, dass Aminosiloxane N eine herausragende antimikrobielle Wirkung auf der Oberfläche von Siliconpolymer S entfalten, da sie im Vergleich zu den in WO07131487 beschriebenen Verbindungen keine zusätzlichen polaren Reste enthalten, die aufgrund der Unverträglichkeit mit dem Silicon eine Wanderung des Wirkstoffs an die Oberfläche verursachen. Es war außerdem nicht zu erwarten, dass rein aminofunktionelle Siloxane in bereits wirksamer Konzentration mit Wasser praktisch nicht extrahiert werden können.

Das erfindungsgemäß eingesetzte, antimikrobiell wirksame Aminosiloxan N verhindert die Besiedelung von Substraten u.a. mit grampositiven und gramnegativen Bakterien als auch mit

Hefepilzen und Schimmelpilzen. Ebenso ist eine Wirkung auf Viren aber auch mehrzellige Mikroben möglich.

Die Quellung des Siliconpolymers S mit dem aminofunktionellen Siloxan wird vorzugsweise bei Raumtemperatur und dem Luftdruck der Umgebung durchgeführt. Die Zeitdauer der Quellung kann beliebig variiert werden, wird aber aus wirtschaftlichen Gründen die Zeitspanne nicht wesentlich überschreiten, die zur Erzielung der gewünschten Wirksamkeit notwendig ist. Sie ist abhängig vom verwendeten Siliconpolymer S und aminofunktionellen Siloxan und liegt vorzugsweise im Bereich von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden und kann leicht durch Vorversuche ermittelt werden.

Falls Lösungsmittel eingesetzt werden, erfolgt das Abdampfen der Lösungsmittel vorzugsweise ebenfalls bei Raumtemperatur und dem Luftdruck der Umgebung, kann jedoch durch Temperaturerhöhung oder eine Druckreduzierung oder beides beschleunigt werden. Als Lösungsmittel werden deshalb vorzugsweise mit dem aminofunktionellen Siloxan, und Siliconpolymer S unreaktive Flüssigkeiten mit einem auf 0,10 MPa normierten Siedepunkt zwischen 40 und 180°C eingesetzt, da sie gut handhabbar sind und in angemessener Zeit verdampfen.

Wenn Lösungsmittel eingesetzt werden, kommen vorzugsweise aprotische polare und unpolare organische Lösungsmittel zum Einsatz, beispielsweise lineare, verzweigte oder cyclische Alkane wie n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, Isohexan, Isooctan, Cyclohexan, Aromaten wie Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Ether wie Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Methyl-t-butylether, Phenylmethylether, Diphenylether, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, Dioxan, Tetrahydropyran, 4-Methyltetrahydropyran,

Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldibutylether, Ketone, wie Aceton, MIBK oder Siloxane, wie Hexamethyldisiloxan, Octamethyltrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Methyl-tris-trimethylsiloxysilan oder Gemische verschiedener Lösungsmittel. Wenn das aminofunktionelle Siloxan und der gegebenenfalls eingesetzte Vernetzer dagegen stabil sind können auch protische Lösungsmittel wie Alkohole eingesetzt werden.

10

Gegenstand der Erfindung ist auch das nach dem Verfahren herstellbare interpenetrierende Netzwerk aus vernetztem Siliconpolymer S und vernetztem Aminosiloxan N.

15 Das interpenetrierende Netzwerk aus vernetztem Siliconpolymer S und Aminosiloxan N kann verwendet werden als antimikrobieller Formkörper oder antimikrobielle Beschichtung. Das interpenetrierende Netzwerk kann in allen Bereichen Anwendung finden, bei denen die Besiedelung mit Mikroorganismen von vornherein verhindert werden soll und die Auswanderung von Bioziden unerwünscht ist.

20

Beispielsweise sind dies medizinische oder biologische Artikel wie Katheter, Ablagematten und Halterungen für chirurgische oder biologische Instrumente und Geräte, die aus hygienischer Sicht kritische Stellen darstellen, wie Griffe, Schalter und Oberflächenbeschichtungen im Lebensmittelbereich. Aber auch Anwendungen im Bausektor, wie Silicon-Fugendichtungen oder als Basis von Unterwasser- z.B. Antifouling-Anstrichen.

25

30 Um ein Auswandern des Wirkstoffs aus dem vernetzten Siliconpolymer S zu verhindern, ist eine gute Verträglichkeit des aminofunktionellen Siloxans mit dem Siliconpolymer S notwendig. Dies wird erreicht durch eine möglichst an das

Substrat angepasste Polarität und damit Amino-Funktionsdichte im aminofunktionellen Siloxan. Eine hohe Funktionsdichte bedeutet dabei i.d.R. eine hohe Polarität und bessere Verträglichkeit mit polarem Siliconpolymer S, eine geringe Funktionsdichte bedeutet eine bessere Verträglichkeit mit unpolarem Siliconpolymer S, allerdings steigt in diesem Fall der für eine wirksame Aminkonzentration notwendige Anteil an zugesetztem aminofunktionellem Siloxan. Das jeweilige Optimum kann der Fachmann jedoch in einfachen Versuchen mit dem jeweiligen Substrat bzw. aminofunktionellem Siloxan ermitteln. Im Hinblick auf eine rasche Penetration ist die Molmasse des aminofunktionellen Siloxans eine entscheidende Größe. Das Zahlenmittel beträgt vorzugsweise höchstens 10.000 g/mol, besonders bevorzugt höchstens 7.000 g/mol, insbesondere 5.000 g/mol vorzugsweise bestimmt nach ^1H - und ^{29}S -NMR-Spektroskopie.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen und sämtliche Umsetzungen werden bei einem Druck von 0,10 MPa (abs.) durchgeführt.

Beispiele:

Der Proliferationstest wird durchgeführt analog den Vorschriften aus T. Bechert, P. Steinbruecke, J-P

Guggenbichler: A new method for screening anti-infective biomaterials, Nature Medicine, 2000, 6: 1053-1056 und V. Alt, P. Steinbruecke, M. Wagener, P. Seidel, E. Dingeldein, E. Domann, R. Schettler: In Vitro Testing of Antimicrobial Activity of

Bone Cement, in: Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 2004, 48: 4084-4088.

Mikrotiterplatten-Proliferationstestverfahren nach

5 Guggenbichler und Alt

Die in den vorliegenden Untersuchungen für Silikonkautschukproben verwendeten Mikrotiterplatten-Proliferationstests beruhen auf einem zum Durchmustern von antimikrobiellen Biomaterialien eingeführten Testverfahren (1 und 2).
10 Für den Test wurden bei jedem Material 24 Stücke (5 mm lang, 5 mm breit, 2 bis 3 mm hoch) der Probe und die gleiche Menge an Kontrollstücken jeweils mit 5×10^6 Bakterien-CFU (Stamm DSM 799 von *Staphylococcus aureus*, frisch hergestellte Animpfkulturbrühe) in jeweils 200 PBS (Phosphate-Buffered Saline, pH 7,4),
15 supplementiert mit 10% TSB (Tryptic Soy Broth), pro Nöpfchen (Well) einer 96-Well-Mikrotiterplatte bei 37°C 1 h inkubiert, um die Bakterien an die Silikonkautschukoberfläche haften zu lassen.
20 Nach der Inkubation wurden in zwei Schritten, in denen die Kautschukproben mit 300 µl PBS gespült wurden, lose anhaftende Zellen von den Silikonoberflächen entfernt. Im ersten Spülschritt wurden die zu testenden Stücke in eine neue Mikrotiterplatte überführt, in der jeweils 300 µl PBS pro Well vorgelegt
25 waren. Zunächst wurde gespült, indem das PBS 10mal auf und ab pipettiert wurde. Danach wurden die Teststücke in eine dritte sterile Mikrotiterplatte, wieder mit 300 µl sterilem PBS, überführt, wobei bei jedem Stück sterile Pinzetten verwendet wurden. Nach 10 Minuten starkem Schütteln der Platte im
30 Mikrotiterplatten-Lesegerät wurden die Proben wiederum in eine vierte Mikrotiterplatte, in der 200 µl steriles PBS supplementiert mit 1% frischem TSB vorgelegt waren, überführt,

wobei bei jedem Stück zur Probenüberführung wieder sterile Pinzetten verwendet wurden.

Durch 18 bis 20 h Inkubieren der 96-Well-Mikrotiterplatte bei 37°C konnten verbliebene adhärente Zellen auf den Oberflächen proliferieren und klonale Gegenstücke in das Well freisetzen oder wurden durch die antimikrobielle Oberfläche abgetötet. Nach Abtrennen der Proben wurden die freigesetzten Bakterien durch Zugabe von jeweils 50 µl TSB-Medium pro Welle 48 h amplifiziert. Die Proliferation der freigesetzten Tochterzellen wurde bei einer Wellenlänge von 578 nm online mit einem Mikrotiterplatten-Lesegerät (Synergy 2, BioTek Instruments, Inc., Winooski, VT 05404, USA) beobachtet, wobei eine Zeit-Proliferations-Kurve als Testergebnis für jedes Well der Mikrotiterplatte erhalten wurde.

Bei jeder Wachstumskurve wurde die Zeit, um eine optische Dichte (OD) von 0,2 zu erreichen, als Onset-OD-Zeit definiert. Je mehr lebende Zellen auf der Kautschukoberfläche verblieben, desto mehr klonale Bakterien wurden in das umgebende Medium freigesetzt, was zu schnellerem exponentiellem Wachstum und kurzen Onset-OD-Zeiten führte. Lange Onset-Zeiten korrelieren mit einer starken antibakteriellen und antiadhärenten Wirkung eines Kautschukmaterials.

Zur statistischen Auswertung wurden alle Messungen 24mal durchgeführt, wobei für jedes Material und die Negativkontrolle Mittelwerte für die Onset-OD-Zeit und Standardabweichungen berechnet wurden. Statistische Signifikanz eines antibakteriellen Effekts wurde erreicht, wenn der P-Wert eines nicht parametrischen Mann-Whitney-Tests, bei dem die Medianwerte der Onset-OD-Zeit-Verteilungen von Negativkontrollen und Proben verglichen wurden, als kleiner oder gleich 5% berechnet wurde. Für die Quantifizierung des antibakteriellen Effekts wird der Unterschied zwischen den mittleren Onset-OD-Zeiten der Proben und der Kontrollen als $\Delta t_{\text{onset OD}}$ berechnet.

1. a) Quellung additionsvernetzender Siliconkautschuk Wacker LSR3003/40 mit Aminöl A (lineares Polydimethylsiloxan mit 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyl-methylsiloxyl-Einheiten in der Kette und einer Aminkonzentration von 2,6 mmol Amin/g) und
5 Extraktion mit Wasser

*Dieses Beispiel zeigt auf, dass mittels Aza-Michael-Addition eine Fixierung des wirksamen aminofunktionellen Polysiloxans ohne Zusatz von Katalysatoren oder
10 Initiatoren, ohne Erhitzen und ohne Bestrahlung an der Vulkanisatoberfläche erzielt werden kann.*

Mischungen aus 97 Gewichtsteilen Aminöl A und 3
15 Gewichtsteilen 1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA) zeigen bei 22°C eine Gelzeit von 53 Minuten.

48 Plättchen vernetzter Silicon Flüssigkautschuk Wacker LR 3003/40 mit den Abmessungen 5mm*5mm*2mm werden 15 Minuten
20 in einer Mischung aus 40 g n-Heptan, 0,3 g 1,6-Hexandioldiacrylat (1,3 mmol, Sigma-Aldrich) und 9,7 g Aminöl A (25 mmol Amin) gerührt. Anschließend werden die Plättchen mit Hilfe eines Siebes von der flüssigen Phase abgetrennt und mit n-Heptan nachgewaschen. Man lässt bis
25 zur Gewichtskonstanz im Abzug flüchtige Bestandteile abdampfen. Die abschließende Wägung ergibt eine Gewichtszunahme der Plättchen um 1,2 Gew.-%.

Mit 24 Plättchen wird ein Proliferationstest mit dem grampositiven *Staphylococcus aureus* durchgeführt.

30 Ergebnis: im Vergleich zu einer unbehandelten Siliconkautschukplatte aus Wacker LSR3003/40 als Referenz beträgt der Zeitunterschied zum Erreichen einer OD_{578nm} von

0,2 ermittelt aus den gemittelten Latenzzeiten von jeweils echten 24 Einzelmessungen: $\Delta t > 42,94$ h bei einer Signifikanz P von 0,00% und einer Standardabweichung von 0,01h. Der gemessene Δt -Wert liegt real höher als angegeben, da die Gesamtlaufzeit des Assays auf 48h begrenzt ist. De facto werden alle Bakterienzellen auf den ausgestatteten Proben abgetötet.

Die restlichen 24 Plättchen werden in 100g Trinkwasser 24h bei Raumtemperatur gerührt, um eine wässrige Umgebung zu simulieren. Nach Trocknung bis zur Gewichtskonstanz werden auch diese Plättchen einem Adhärenz-Proliferationstest mit *Staphylococcus aureus* als Testkeim unterzogen. Das Ergebnis entspricht dem des behandelten aber nicht mit Wasser extrahierten Siliconkautschuks (Werte s. Tabelle 1).

2. a) Quellung LSR3003/40 mit Aminöl B (Polydimethylsiloxan) und b) anschließende Extraktion mit Wasser

Dieses Beispiel zeigt auf, dass ein feuchtigkeitsvernetzbares Aminöl bequem an der Vulkanisatoberfläche fixiert werden kann.

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden 10 g Aminöl B anstelle der Mischung aus Aminöl A und 1,6-Hexandioldiacrylat eingesetzt.

Aminöl B ist ein lineares Polydimethylsiloxan mit 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyl-methoxysiloxy-Einheiten in der Kette und 3-(2-Aminoethyl)-aminopropyl-dimethoxysiloxy-Einheiten am Kettenende und einer Aminkonzentration von 2,5 mmol Amin/g. Die Wägung nach Erreichen der Gewichtskonstanz ergibt eine Gewichtszunahme der Plättchen um 2,2 Gew.-%.

Sowohl die so behandelten Plättchen als auch die nachträglich mit Wasser extrahierten Plättchen zeigen im Proliferationstest mit *Staphylococcus aureus* i.Vgl. zum unbehandelten Siliconkautschuk LSR3003/40 eine sehr starke antibakterielle Aktivität (Werte s. Tabelle 1).

3. Vergleichsversuch: a) Quellung LSR3003/40 mit Aminöl A und b) Extraktion mit Wasser

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren werden 10 g Aminöl A anstelle der Mischung aus Aminöl A und 1,6-Hexandioldiacrylat eingesetzt. Die Wägung nach Erreichen der Gewichtskonstanz ergibt eine Gewichtszunahme der Plättchen um 1 Gew.-%.

Die Hälfte der behandelten Plättchen (69,5g) wird 24 Stunden mit vollentsalztem Wasser (434,4 g) extrahiert. Der Extraktionsverlust beträgt 0,3 Gewichts-%. Im wässrigen Extrakt sind mittels ¹H-NMR-Spektroskopie 178 ppm(w) Dimethylsiloxyeinheiten und 21 ppm(w) 3-(2-Aminoethyl)aminopropylmethylsilandiol nachweisbar.

Die nachträglich mit Wasser extrahierten behandelten Plättchen zeigen demnach auch im Gegensatz zu den behandelten Plättchen im Proliferationstest mit *Staphylococcus aureus* eine etwas abgeschwächte aber immer noch starke antibakterielle Aktivität (Werte s. Tabelle 1).

Die Materialien zeigen eine antibakterielle antiadhärente Wirkung. Der antibakterielle Effekt ist umso größer, je größer der Wert Δt ist.

Tabelle 1: Ergebnisse der Adhärenz-Proliferationstests mit *Staphylococcus aureus* (DSM 799)

| Beispiel | Material | Behandlungs- methode ¹⁾ | Standard- abweichung [%] | Δt [h] |
|----------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|----------------|
| 1a | LSR3003/40 + Aminöl A + HDDA | Q/15' | 0,03 | > 48 |
| 1b | 1a | W/24h | 0,01 | > 48 |
| 2a | LSR3003/40 + Aminöl B | Q/15' | 0,03 | > 48 |
| 2b | 2a | W/24h | 0,01 | > 48 |
| 3a | LSR3003/40 + Aminöl A | Q/15' | 4,16 | > 48 |
| 3b* | 3a | W/24h | 3,07 | 4,01 |

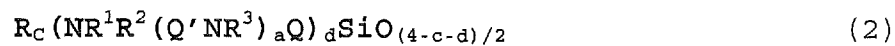
* nicht erfindungsgemäß

1) Q = Quellung/Zeitdauer in Minuten

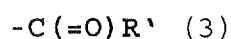
W = Wasserextraktion/Zeitdauer in Stunden

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines interpenetrierenden Netzwerks aus vernetztem Siliconpolymer S und vernetztem Aminosiloxan N, bei dem aminofunktionelles Siloxan in das Siliconpolymer S eingebracht wird und das aminofunktionelle Siloxan im vernetzten Siliconpolymer S kovalent vernetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Siliconpolymer S ein reines Silicon oder ein Copolymer mit Einheiten aus organischen Polymeren ist.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei dem das aminofunktionelle Siloxan die allgemeine Formel (2)



- aufweist, in der
- R einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest oder einen Alkoxyrest,
- Q und Q' unabhängig voneinander zweiwertige Kohlenwasserstoffreste,
- a die Werte 0, 1 oder 2,
- c die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten, wobei gilt $3 \geq d > 0$, $c + d = 1$ bis 3,
- R¹, R² und R³ unabhängig voneinander den Wasserstoffrest, einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen oder einen Rest R⁴ bedeuten,
- R⁴ einen Rest der allgemeinen Formel (3)



bedeutet, wobei

R' den Wasserstoffrest oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen bedeutet,
mit der Maßgabe, dass die Aminkonzentration mindestens 0,5 mmol Amin pro Gramm aminofunktionelles Siloxan beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem mindestens 50% aller Reste R einen Methylrest bedeuten.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüchen, bei dem das aminofunktionelle Siloxan in das Siliconpolymer S über eine Quellung in das vernetzte Siliconpolymer S eingebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem während oder nach dem Eindringen des aminofunktionellen Siloxans per Quellung eine Vernetzung an im aminofunktionellen Siloxan vorhandenen Alkoxyresten mit 1 bis 4 C-Atomen erfolgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, bei dem ein Vernetzungsmittel in das Siliconpolymer S eingebracht wird, welches mit dem aminofunktionellen Siloxan unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagiert.

8. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem das Vernetzungsmittel ausgewählt wird aus Acrylsäure- und Methacrylsäure-di-, -tri-, -tetra- und -polyestern und -amiden.

9. Interpenetrierendes Netzwerk aus vernetztem Siliconpolymer S und vernetztem Aminosiloxan N, herstellbar nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche.

10. Verwendung des interpenetrierenden Netzwerks aus vernetztem Siliconpolymer S und Aminosiloxan N gemäß Anspruch 9 als antimikrobiellen Formkörper oder antimikrobielle Beschichtung.

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/060527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J3/24
ADD.
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)
C08J

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | US 5 536 537 A (MIZUSHIMA TAKASHI [JP] ET AL) 16 July 1996 (1996-07-16) claim 1 | 1-10 |
| A | US 8 604 152 B2 (WEBSTER DEAN C [US] ET AL) 10 December 2013 (2013-12-10) column 2, line 5 - column 3, line 20; figures 1-3 | 1-10 |
| A | DE 10 2006 023415 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 22 November 2007 (2007-11-22) paragraphs [0016], [0018] | 1-10 |
| A | US 6 124 490 A (GORMLEY JOHN L [US] ET AL) 26 September 2000 (2000-09-26) claim 1; example 31 | 1,9 |
| | ----- -/-- | |

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 application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search 1 February 2017 | Date of mailing of the international search report 15/02/2017 |
|--|--|

| | |
|--|--|
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Schweissguth, Martin |
|--|--|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/060527

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 6 153 567 A (HUGHES IAIN ALLAN [GB]) 28 November 2000 (2000-11-28) column 1, paragraph 57-67 ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|---|
| International application No PCT/EP2016/060527 |
|---|

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|-------------------------------|
| US 5536537 | A | 16-07-1996 | JP 3384864 B2 10-03-2003 |
| | | | JP H07251124 A 03-10-1995 |
| | | | US 5536537 A 16-07-1996 |
| | | | |
| US 8604152 | B2 | 10-12-2013 | EP 2158241 A2 03-03-2010 |
| | | | KR 20100055383 A 26-05-2010 |
| | | | US 2010280148 A1 04-11-2010 |
| | | | US 2013041099 A1 14-02-2013 |
| | | | WO 2009025924 A2 26-02-2009 |
| | | | |
| DE 102006023415 | A1 | 22-11-2007 | AT 540999 T 15-01-2012 |
| | | | DE 102006023415 A1 22-11-2007 |
| | | | EP 2021400 A1 11-02-2009 |
| | | | US 2009304932 A1 10-12-2009 |
| | | | WO 2007131487 A1 22-11-2007 |
| | | | |
| US 6124490 | A | 26-09-2000 | AR 027874 A1 16-04-2003 |
| | | | AT 240989 T 15-06-2003 |
| | | | AU 774151 B2 17-06-2004 |
| | | | BR 0015226 A 16-07-2002 |
| | | | CA 2387498 A1 03-05-2001 |
| | | | CN 1384857 A 11-12-2002 |
| | | | DE 60002907 D1 26-06-2003 |
| | | | DE 60002907 T2 11-03-2004 |
| | | | EP 1224239 A2 24-07-2002 |
| | | | ES 2199890 T3 01-03-2004 |
| | | | IL 149196 A 24-07-2007 |
| | | | JP 2003513129 A 08-04-2003 |
| | | | MX PA02003918 A 06-12-2004 |
| | | | NZ 518366 A 30-01-2004 |
| | | | TR 200201064 T2 23-09-2002 |
| | | | US 6124490 A 26-09-2000 |
| | | | WO 0130886 A2 03-05-2001 |
| | | | |
| US 6153567 | A | 28-11-2000 | NONE |
| | | | |

| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08J3/24 ADD. | | |
|---|---|---|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE | | |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08J | | |
| 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 | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | US 5 536 537 A (MIZUSHIMA TAKASHI [JP] ET AL) 16. Juli 1996 (1996-07-16) Anspruch 1 ----- | 1-10 |
| A | US 8 604 152 B2 (WEBSTER DEAN C [US] ET AL) 10. Dezember 2013 (2013-12-10) Spalte 2, Zeile 5 - Spalte 3, Zeile 20; Abbildungen 1-3 ----- | 1-10 |
| A | DE 10 2006 023415 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 22. November 2007 (2007-11-22) Absätze [0016], [0018] ----- | 1-10 |
| A | US 6 124 490 A (GORMLEY JOHN L [US] ET AL) 26. September 2000 (2000-09-26) Anspruch 1; Beispiel 31 ----- -/-- | 1,9 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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 | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 1. Februar 2017 | | 15/02/2017 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Schweissguth, Martin |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | US 6 153 567 A (HUGHES IAIN ALLAN [GB]) 28. November 2000 (2000-11-28) Spalte 1, Absatz 57-67 ----- | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/060527

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5536537 | A | 16-07-1996 | JP 3384864 B2 10-03-2003 |
| | | | JP H07251124 A 03-10-1995 |
| | | | US 5536537 A 16-07-1996 |
| ----- | | | |
| US 8604152 | B2 | 10-12-2013 | EP 2158241 A2 03-03-2010 |
| | | | KR 20100055383 A 26-05-2010 |
| | | | US 2010280148 A1 04-11-2010 |
| | | | US 2013041099 A1 14-02-2013 |
| | | | WO 2009025924 A2 26-02-2009 |
| ----- | | | |
| DE 102006023415 | A1 | 22-11-2007 | AT 540999 T 15-01-2012 |
| | | | DE 102006023415 A1 22-11-2007 |
| | | | EP 2021400 A1 11-02-2009 |
| | | | US 2009304932 A1 10-12-2009 |
| | | | WO 2007131487 A1 22-11-2007 |
| ----- | | | |
| US 6124490 | A | 26-09-2000 | AR 027874 A1 16-04-2003 |
| | | | AT 240989 T 15-06-2003 |
| | | | AU 774151 B2 17-06-2004 |
| | | | BR 0015226 A 16-07-2002 |
| | | | CA 2387498 A1 03-05-2001 |
| | | | CN 1384857 A 11-12-2002 |
| | | | DE 60002907 D1 26-06-2003 |
| | | | DE 60002907 T2 11-03-2004 |
| | | | EP 1224239 A2 24-07-2002 |
| | | | ES 2199890 T3 01-03-2004 |
| | | | IL 149196 A 24-07-2007 |
| | | | JP 2003513129 A 08-04-2003 |
| | | | MX PA02003918 A 06-12-2004 |
| | | | NZ 518366 A 30-01-2004 |
| | | | TR 200201064 T2 23-09-2002 |
| | | | US 6124490 A 26-09-2000 |
| WO 0130886 A2 03-05-2001 | | | |
| ----- | | | |
| US 6153567 | A | 28-11-2000 | KEINE |
| ----- | | | |