

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 1692/2005** (51) Int. Cl.⁸: **C08F 32/08** (2006.01),
(22) Anmeldetag: **17.10.2005** **A01N 25/10** (2006.01),
(43) Veröffentlicht am: **15.05.2007** **C02F 1/00** (2006.01)

(73) Patentanmelder:

KE KELIT KUNSTSTOFFWERK GESMBH
A-4020 LINZ (AT)

(72) Erfinder:

GSTREIN XAVER NORBERT DIPL.ING.
GLOGGNITZ (AT)
KERN WOLFGANG DR.
SEIERSBERG (AT)
RAMETSTEINER KARL
LINZ (AT)
STELZER FRANZ DR.
GRAZ (AT)
SEYFRIEDSBERGER GERHARD
DIPL.ING.
TIMELKAM (AT)

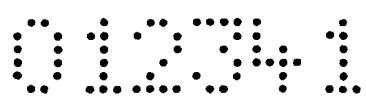
(54) **BIOZIDE POLYMERE**

(57) Biozide Polymere auf Norbornenbasis mit primären, sekundären oder tertiären Amin- oder Phosphin-Endgruppen, die zugrunde liegenden Monomeren, Verfahren zur Herstellung der Monomeren und Polymeren, sowie deren Verwendung.

AT 502 765 A1 2007-05-15

Zusammenfassung

Biozide Polymere auf Norbornenbasis mit primären, sekundären oder tertiären Amin- oder Phosphin-Endgruppen, die zugrunde liegenden Monomeren, Verfahren zur Herstellung der Monomeren und Polymeren, sowie deren Verwendung.



Biozide Polymere

Die Erfindung betrifft biozide Polymere, die auf einfach ungesättigten bicyclischen oder quadricyclischen Monomeren mit Stickstoff-Funktionalitäten oder Phosphor-Funktionalitäten basieren, Verfahren zu deren Herstellung, und deren Verwendung.

Es gibt eine Vielzahl von Mikroorganismen, die sich an Oberflächen ansiedeln und zu Biofilmen vermehren. Eine derartige Besiedlung kann aus vielerlei Gründen unerwünscht sein, wie beispielsweise hygienische Bedenken im Fall von medizinischen Artikeln oder Transport- und Verpackungsmaterialien für Nahrungsmittel und Lebensmittel, oder aus wirtschaftlichen Überlegungen im Fall von Schiffsrümpfen.

Eine Möglichkeit zur Vermeidung einer Besiedlung durch Mikroorganismen besteht in der regelmäßigen Behandlung gefährdeter Oberflächen mit äußerlich aufzutragenden Desinfektionsmitteln. Nachteile einer derartigen Vorgehensweise bestehen u. a. in der notwendigen oftmaligen Wiederholung der Behandlung, in der schwierigen Abschätzung der notwendigen Mengen und in den oft gesundheitlich bedenklichen Eigenschaften der Desinfektionsmittel.

Eine andere Möglichkeit zur Vermeidung einer Besiedlung durch Mikroorganismen besteht darin, Materialien zu verwenden, deren Oberflächen biozid wirksam sind. Derartige Materialien können etwa durch Einarbeitung von biozid wirksamen Substanzen in ein Trägermaterial hergestellt werden.

Bekanntermaßen wirken metallorganische Verbindungen, Metallsalze von bspw. Zinn, Silber oder Kupfer, oder spezielle organische Verbindungen als Biozide. Werden derartige Verbindungen einem Kunststoff oder einem Lackanstrich beigesetzt, wird eine fäulnishemmende bzw. biozide Wirkung erhalten. Laut US 4532269 kann beispielsweise ein Terpolymer aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-

Butylaminoethylmethacrylat als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet werden.

Nachteile solcher Materialien bestehen in der Abnahme ihre bioziden Wirkung mit der Zeit, da die Konzentration der bioziden Substanzen im Trägermaterial durch Diffusion und Auswaschung kontinuierlich schwindet, und in der mit dieser Freisetzung der bioziden Substanzen verbundenen Umweltbelastung.

Weiters können Polymermaterialien mit bioziden Eigenschaften dadurch erhalten werden, dass man zu ihrer Herstellung mit biozid wirksamen Gruppen substituierte Monomere verwendet. In diesem Fall ist die biozide Wirkung dauerhaft und wird nicht durch allmähliches Auswaschen und Diffusion vermindert.

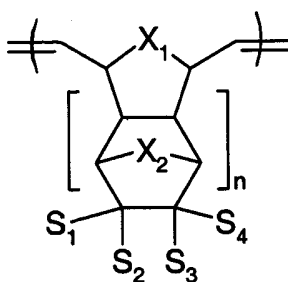
Entsprechend wird in EP0862858 ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat und aliphatisch ungesättigten Monomeren beschrieben. WO0118077 offenbart ein Homopolymer aus Acryloxyalkylaminen oder Methacryloxyalkylaminen.

Aus Ilker et al., *Macromolecules* 2004, 37, 694-700, sind antibakterielle Polymere aus cyclischen Anhydriden oder Imiden auf Norbornenbasis bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, weitere biozid wirksame Polymere zu entwickeln, deren Anwesenheit zur Abtötung von Mikroorganismen führt und die eine Ansiedlung von Mikroorganismen auf Oberflächen verhindern.

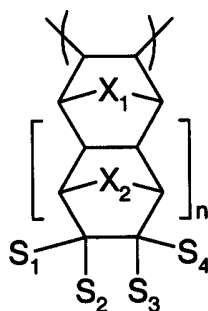
Unerwarteterweise wurde gefunden, dass durch Polymerisation von bestimmten Norbornenderivaten Polymere mit ausgezeichneter biozider Wirksamkeit gewonnen werden können.

Gegenstand der Anmeldung sind daher biozide Polymere enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten nach mindestens einer der Formeln 1 und 2



$n = 0, 1$

Formel 1



$n = 0, 1$

Formel 2

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O-, -S-, -N(R1)-,

-P(R1)-, =(C=C(R2)R3),

mit R1, R2, R3 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀

Alkyl, wobei R2 und R3 gleich oder verschieden sein können,

und wobei die Substituenten S1, S2, S3, S4 gleich oder verschieden sein können

mit S1, S2, S3, S4 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-

C₂₀ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl,

-a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d,

wobei mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4

-a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d ist,

und wobei a sein kann

ein geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₂₀-Alkyl, ein

bevorzugt C₂-C₆-Alkyl

das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen,

oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20

Wiederholungseinheiten,

oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen -(O-CH₂)_k- mit

k= 1-20,

oder ein C₂-C₄-Alkylenglykol oder C₂-C₄-Polyalkylenglykol

mit 1-20 Wiederholungseinheiten,

oder ein Cycloalkyl, ein

oder ein Aralkyl, ein

oder ein Alkylaryl, ein

oder ein Aryl, ein

und wobei b sein kann

-O-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-, -CO-NH-, -NH-CO-,

-S-, -SO₂-, -SO-, -O-CS-O-,

-N(R6)- mit R6= H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-

Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkylaryl, ein

-O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -O-CS-NH-, -NH-CS-NH-,

-NH-C(NH)-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CS-O-,

und wobei c sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkylen,
 bevorzugt C_1 - C_6 -Alkylen
 das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren
 Halogen-Gruppen,
 oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20
 Wiederholungseinheiten,
 oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_k$ - mit
 $k = 1-20$,
 oder ein C_2 - C_4 -Alkylenglykol oder C_2 - C_4 -Polyalkylenglykol
 mit 1-20 Wiederholungseinheiten
 oder ein Cycloalkylen,
 oder ein Aralkylen,
 oder ein Alkylarylen,
 oder ein Arylen,

und wobei d sein kann

$-e(R_4)R_5$ mit $e = N$ oder P ,

wobei die Gruppe $-e(R_4)R_5$ sein kann ein Guanidiny-Rest $-NH-C(NH)-NH_2$, ein
 N-substituierter Guanidiny-Rest, ein Biguanidiny-Rest, ein Hydraziny-Rest $-NH-$
 NH_2 oder ein N-substituierter Hydraziny-Rest,

und wobei in der Gruppe $-e(R_4)R_5$

die Reste R_4 und R_5 gleich oder verschieden sein können
 mit $R_4, R_5 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, Aralkyl,
 Alkylaryl, Aryl, Cycloalkyl, Heteroaryl,

oder die Reste R_4 und R_5

gemeinsam mit N der Gruppe $-N(R_4)R_5$
 einen Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyridin-,
 Azepin- oder Azepan- Ring bilden können, wobei der Stickstoff der Gruppe
 $-N(R_4)R_5$ in derartigen ungesättigten Ringen gegebenenfalls eine

Doppelbindung zu einem der Substituenten R4, R5 ausbilden und somit in der Gruppe $-N(R4)R5$ quaterniert vorliegen kann,

oder gemeinsam mit N der Gruppe $-N(R4)R5$ und mit einem oder mehreren weiteren unsubstituierten oder substituierten Heteroatomen aus der Gruppe $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R7)-$ mit $R7 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Cycloalkyl, einen Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierten Piperazin-Ring bilden können, wobei der Stickstoff der Gruppe $-N(R4)R5$ in derartigen ungesättigten Ringen gegebenenfalls eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R4, R5 ausbilden und somit in der Gruppe $-N(R4)R5$ quaterniert vorliegen kann,

oder wobei d sein kann

ein 3-7 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Stickstoff- Heterocyclus, dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt, bevorzugt ein Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan-Heterocyclus,

oder ein 5-8 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus enthaltend N und eines oder mehrere weitere unsubstituierte oder substituierte Heteroatome aus der Gruppe $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R7)-$ mit $R7 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Cycloalkyl, dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt, bevorzugt ein Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierter Piperazin- Heterocyclus,

und wobei die Substituenten S1 oder S2 gemeinsam mit den Substituenten S3 oder S4 die Gruppe $-CO-N(R8)-CO-$ bilden können

mit R8 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl, -f-d, -f-b-d, -f-c-d, -f-b-c-d,

wobei b, c, d die oben angeführten Bedeutungen haben,

und f sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₂₀-Alkylen,
bevorzugt C₃-C₆-Alkylen

das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen,

oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20 Wiederholungseinheiten,

oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen -(O-CH₂)_k- mit k= 1-20,

oder ein C₂-C₄-Alkylenglykol oder C₂-C₄-Polyalkylenglykol mit 1-20 Wiederholungseinheiten,

oder ein Cycloalkylen,

oder ein Aralkylen,

oder ein Alkylarylen,

oder ein Arylen,

sowie kationische Derivate und gesättigte Derivate dieser Polymere.

Die Formeln 1 und 2 umfassen alle stereoisomeren Formen der gezeigten Struktureinheiten.

In Formel 1 ist der das Ring-Glied X1 aufweisende Ring ein Ring aus der Gruppe bestehend aus Cyclopentan-, Cyclohexan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydrothiophen-, Pyrrolidin-, N-substituierter Pyrrolidin-Ring, exocyclisch substituierter oder unsubstituierter endocyclisch gesättigter Fulven-Ring, Phospholan-Ring, P-substituierter Phospholan-Ring.

Für n=0 trägt der das Ring-Glied X1 aufweisende Ring die Substituenten S1, S2, S3, S4.

Für n=1 gilt, dass X1 und X2 gleich oder verschieden sein können, und dass an den das Ring-Glied X1 tragenden Ring entweder ein 7-gliedriger Norbornenring, ein Norbornenderivat oder, im Fall dass X2 -CH₂-CH₂- bedeutet, ein 8-gliedriger Bicyclus

anneliert ist. Dieser das Ring Glied X2 aufweisende Bicyclus trägt die Substituenten S1, S2, S3, S4.

In Formel 2 ist der das Ring-Glied X1 aufweisende Ring Teil eines 7-gliedrigen Norbornenrings, eines Norbornenderivats oder, im Fall dass X2 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ bedeutet, Teil eines 8-gliedrigen Bicyclus.

Für $n=0$ trägt der das Ring-Glied X1 aufweisende Ring die Substituenten S1, S2, S3, S4. Für $n=1$ gilt, dass X1 und X2 gleich oder verschieden sein können, und dass an den das Ring-Glied X1 tragenden Bicyclus entweder ein 7-gliedriger Norbornenring, ein Norbornenderivat oder, im Fall dass X2 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ bedeutet, ein 8-gliedriger Bicyclus anneliert ist. Dieser das Ring Glied X2 aufweisende Bicyclus trägt die Substituenten S1, S2, S3, S4.

Mit dem Begriff Norbornenderivat sind auch 7-gliedrige Kohlenstoff-Bicyclen mit zwei 2-gliedrigen Brücken und einer eingliedrigen Brücke umfasst, in denen die 1-gliedrige Brücke durch ein Heteroatom gebildet wird.

Für Formel 1 und Formel 2 gilt, dass $n=0$ bevorzugt ist. Falls $n=1$ ist, gilt in Formel 1 und Formel 2 bevorzugterweise $X1 = X2$.

In Formel 1 und Formel 2 sind unter den geradkettigen oder verzweigten $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ Alkyl-Substituenten R1, R2, R3 zu verstehen beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Isoheptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Iso-Nonyl, Decyl, 2-Propylheptyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Butyloctyl, Tridecyl, Tetradecyl, 2-Pentylnonyl, Pentadecyl, Hexadecyl, 2-Hexyldecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Heptylundecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Octyldodecyl.

Mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4 ist -a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d.

Die in den Substituenten S1, S2, S3, S4 auftretenden Teilstrukturen -a-d, -a-b-d, -b-c-d, oder -a-b-c-d weisen mit -a-, -a-b-, -b-c- oder -a-b-c- einen Spacer sowie mit -d eine endständige funktionelle Gruppe auf. Länge, Art und Substitutionsmuster des Spacers können in einem großen Bereich variieren. Ebenso ist eine Variation des Substitutionsmusters der endständigen funktionellen Gruppe möglich. Dadurch lassen sich die Substituenten S1, S2, S3, S4 maßgeschneidert an

unterschiedliche Anwendungszwecke anpassen. Um die Struktur von S1, S2, S3, S4 für eine bestimmte Anwendung zu optimieren, kann beispielsweise bei gegebener Struktur des Spacers eine sekundäre oder tertiäre endständige Aminogruppe mit lang- oder kurzkettigen Substituenten verwendet werden. Ebenso kann je nach Art und Struktur der endständigen Aminogruppe der Spacer eine längere oder kürzere Kettenlänge aufweisen, um einem gewünschten Anwendungszweck optimal zu entsprechen.

Unter den geradkettigen oder verzweigten C_2 - C_{20} -Alkylenen der Teilstruktur a ist zu verstehen beispielsweise Ethylen, Propylen, Isopropylen, Butylen, Isobutylen, tert.-Butylen, Pentylen, Isopentylen, Neopentylen, Hexylen, Isohexylen, 2-Methylpentylen, Heptylen, Isoheptylen, Octylen, 2-Ethylhexylen, Nonylen, Iso-Nonylen, Decylen, 2-Propylheptylen, Undecylen, Dodecylen, 2-Butyloctylen, Tridecylen, Tetradecylen, 2-Pentyl-nonylen, Pentadecylen, Hexadecylen, 2-Hexyldodecylen, Heptadecylen, Octadecylen, 2-Heptylundecylen, Nonadecylen, Eicosylen, 2-Octyldodecylen.

Unter den geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_{20} -Alkylenen der Teilstruktur c ist zu verstehen beispielsweise Methylen sowie die bei Teilstruktur a genannten Alkylen. Bei den Substituenten der Alkylengruppen der Teilstrukturen a und c ist unter Halogen beispielsweise F und Cl zu verstehen. Die Alkylengruppen können teilweise oder vollständig halogeniert sein.

Unter Oxymethylen oder Polyoxymethylen der Teilstrukturen a und c ist beispielsweise zu verstehen $-O-CH_2-$, $-O-CH_2-O-CH_2-$, $-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-$, und allgemein $-(O-CH_2)_k-$ mit $k = 1-20$.

Unter C_2 - C_4 -Alkylenglykol oder C_2 - C_4 -Polyalkylenglykol der Teilstrukturen a und c ist beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol zu verstehen.

Unter Cycloalkylen ist in den Teilstrukturen a und c beispielsweise zu verstehen Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cycloheptylen.

Unter Aralkylen ist in den Teilstrukturen a und c beispielsweise zu verstehen Benzyl, Phenylethylen.

Unter Alkylarylen ist in den Teilstrukturen a und c beispielsweise zu verstehen Nonylphenyl.

Unter Arylen ist in den Teilstrukturen a und c beispielsweise zu verstehen Phenyl, Naphthyl.

Die Teilstruktur b dient in den Teilstrukturen -a-b-d und -a-b-c-d als Brücke zur Verknüpfung der Spacerteile a, c oder d untereinander und in der Teilstruktur -b-c-d als Brücke zur Verknüpfung der gesamten Substituenten S1, S2, S3, S4 mit dem das Ring-Glied X1 oder X2 aufweisenden Ring der Formeln 1 und 2.

Dazu kommen bspw. Ester-, Ether-, Thioether-, Sulfon-, Sulfoxid-, substituierte Amino-, Kohlensäurediester-, Thiokohlensäurediester-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Urethan-, Thiourethan-, Guanidin-Brücken zum Einsatz, wobei die Art der Brücken je nach dem gewünschten Anwendungsgebiet des bioziden Polymers gewählt werden kann.

Bei dem Substituenten R6 des Stickstoffatoms einer Aminobrücke ist unter geradkettigem oder verzweigtem C₁-C₆-Alkyl zu verstehen beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, 2-Methylpentyl, oder Neoheptyl. Unter Aryl ist bei R6 beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Toluyl, Xylyl, unter Aralkyl beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, und unter Alkylaryl beispielsweise Nonylphenyl zu verstehen.

In der Gruppe -e(R4)R5 steht e für N oder P, wodurch mit dieser Gruppe primäre, sekundäre und tertiäre Amine und Phosphine mit umfasst werden.

Bei den Substituenten R4, R5 der Gruppe -e(R4)R5 ist zu verstehen unter geradkettigem oder verzweigtem C₁-C₂₀-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Isoheptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Iso-Nonyl, Decyl, 2-Propylheptyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Butyloctyl, Tridecyl, Tetradecyl, 2-Pentylnonyl, Pentadecyl, Hexadecyl, 2-Hexyldecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Heptylundecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Octyldodecyl, unter Aryl beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Toluyl, Xylyl, unter Aralkyl beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, und unter Alkylaryl beispielsweise Nonylphenyl, unter Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, und unter Heteroaryl beispielsweise Furyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Pyridinyl.

In den mit dem N der Gruppe -N(R4)R5 gebildeten Ringen sowie den mit dem N der Gruppe -N(R4)R5 sowie einem oder mehreren weiteren substituierten oder unsubstituierten Heteroatomen gebildeten ungesättigten Ringen kann der Stickstoff eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R4, R5 ausbilden und somit in der Gruppe

–N(R4)R5 quaterniert vorliegen, beispielsweise in einem Pyridinium-Ring.

Unter den von den Resten R4 und R5 gemeinsam mit dem N der Gruppe –N(R4)R5 gebildeten Ringen sind zu verstehen der Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyridin-, Azepin-, Azepan- Ring.

Bei den mit dem N der Gruppe –N(R4)R5 und einem oder mehreren weiteren unsubstituierten oder substituierten Heteroatomen aus der Gruppe –O-, -S-, -NH-, -N(R7)- gebildeten gesättigten oder ungesättigten Ringen handelt es sich um Imidazolidin, Pyrazol, Pyrazolidin, Dihydrothiazol, Thiazolidin, Isothiazol, Dihydroisothiazol, Isothiazolidin, Oxazol, Dihydroxazol, Oxazolidin, Isoxazol, Dihydroisoxazol, Isoxazolidin, Diazinan, Diazepin, Diazepan, bevorzugt um Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierten Piperazin-Ringe.

Bei den Heterocyclen, die über einen Ring-Kohlenstoff mit den Komponenten a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 verbunden sind, kann es sich beispielsweise um Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin sowie um die gleichen Verbindungen handeln, die in den beiden vorherigen Abschnitten genannt wurden. Derartige Heterocyclen werden bevorzugterweise in Substituenten des Typs -a-d eingesetzt.

Alle in den drei vorherigen Abschnitten genannten Heterocyclen können an den Heteroatomen oder an den Ring-Kohlenstoffatomen weitere Substituenten tragen, beispielsweise C₁-C₄-Alkyle wie Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl. Ein Beispiel für eine derartige Verbindung ist der 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-4-oxyl- Rest.

Die in den vier vorherigen Abschnitten genannten Heterocyclen können auch Teil eines kondensierten Ringsystems sein. Beispiele für derartige Verbindungen sind Purin, Indol, Isoindol, Indazol, Dihydroindol, Dihydroisoindol, Chinolin, Isochinolin, Carbazol, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Pterin, Pteridin, Benzazepin, sowie deren hydrierte und teilhydrierte Derivate.

Bei dem Substituenten R7 des weiteren Heteroatoms N ist zu verstehen unter geradkettigem oder verzweigtem C₁-C₂₀-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Isoheptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Iso-Nonyl, Decyl, 2-Propylheptyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Butyloctyl, Tridecyl, Tetradecyl, 2-Pentyl-nonyl, Pentadecyl, Hexadecyl, 2-Hexyldecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Heptylundecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Octyldodecyl, unter Aralkyl beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, unter Alkylaryl beispielsweise Nonylphenyl, und unter Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl.

Die Substituenten S1 oder S2 können gemeinsam mit S3 oder S4 ein unsubstituiertes oder N-substituiertes 5-gliedriges cyclisches Imid der Struktur -CO-N(R8)-CO- bilden. Bei dem Rest R8 sind unter den geradkettigen oder verzweigten C₁-C₂₀-Alkylen beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Isoheptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Iso-Nonyl, Decyl, 2-Propylheptyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Butyloctyl, Tridecyl, Tetradecyl, 2-Pentyl-nonyl, Pentadecyl, Hexadecyl, 2-Hexyldecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Heptylundecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Octyldodecyl, unter Aryl beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Toluyl, Xyl, unter Aralkyl beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, und unter Alkylaryl beispielsweise Nonylphenyl, unter Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl zu verstehen. In -f-d, -f-b-d, -f-c-d, -f-b-c-d haben die Teilstrukturen b, c, d die gleichen Bedeutungen wie oben ausgeführt. Die Bedeutung der Teilstruktur f entspricht mit Ausnahme der Ethylengruppe der Bedeutung der oben beschriebenen Teilstruktur a.

Durch Modifizierung der bioziden Polymere können kationische Derivate und gesättigte Derivate der bioziden Polymere erhalten werden.

Bei den kationischen Derivaten der bioziden Polymere kann es sich um die protonierten Verbindungen oder auch um Verbindungen mit quaterniertem Stickstoff oder Phosphor handeln. Die bei der Quaternierung angebrachten Substituenten können beispielsweise C₁-C₂₀-Alkyle wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl,

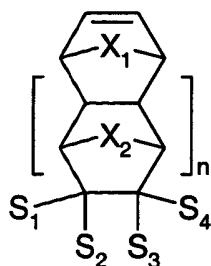
Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Isoheptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Iso-Nonyl, Decyl, 2-Propylheptyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Butyloctyl, Tridecyl, Tetradecyl, 2-Pentylononyl, Pentadecyl, Hexadecyl, 2-Hexyldecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Heptylundecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Octyldodecyl, Aryle wie beispielsweise Phenyl, Toluyl, Xylyl, Naphthyl, Aralkyle wie beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, oder Alkylaryle wie Nonylphenyl sein. Die kationischen Derivate können beispielsweise durch polymeranaloge Reaktion mit Dialkylsulfaten, Alkylhalogeniden oder Aralkylhalogeniden hergestellt werden.

Biozide Polymere können auch als Salze von Mineralsäuren wie beispielsweise HCl oder HBr oder als Salze organischer Säuren wie beispielsweise CF_3COOH vorliegen.

Die gesättigten Derivate der bioziden Polymere können erhalten werden durch Nachbehandlung der Doppelbindungen in der Polymerkette wie beispielsweise durch Hydrierung, Additionsreaktionen wie beispielsweise Epoxidierung, Chlorierung, Anlagerung von Ammoniak, vernetzende Copolymerisation mit Vinylmonomeren (z.B. Styrol, Acrylnitril) oder mit Olefinen (z.B. Buten) oder mit Acrylaten und Methacrylaten (z.B. Butylacrylat und Methylmethacrylat), Hydrosilylierung, Thiol-En-Additionsreaktion.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter dem Begriff Polymer auch Oligomere mit mehr als 3 Wiederholungseinheiten umfasst.

Die bioziden Polymere nach Anspruch 1 basieren auf Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel 3. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der allgemeinen Formel 3,



$$n = 0,1$$

Formel 3

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O-, -S-, -N(R1)-,

-P(R1)-, =(C=C(R2)R3),

mit R1,R2,R3 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀

Alkyl, wobei R2 und R3 gleich oder verschieden sein

können,

und wobei die Substituenten S1, S2, S3, S4 gleich oder verschieden sein können

mit S1, S2, S3, S4 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-

C₂₀ Alkyl, Cycloalkyl, Alkylaryl, Aralkyl, Aryl,

-CO-O-(R9)-NH(tert.Butyl), wobei R9 ein unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkylen ist, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen, bevorzugt ein C₁-C₆-Alkylen,

-CO-O-(CH₂)₂-NH(n-Butyl),

-CO-O-(CH₂)₃-NH(n-Butyl),

-CO-O-(CH₂)₄-NH(n-Butyl),

-CO-O-(3-(dimethylamino)-phenyl),

-CO-O-(CH₂)₂-(4-(dimethylamino)-phenyl),

-CO-O-(CH₂)₂-(1-piperazinyl),

-CO-O-(2-pyridyl),

-CO-O-(3-pyridyl),

-CO-O-(4-pyridyl),

-CO-O-(2-piperidyl),

-CO-O-(3-piperidyl),

-CO-O-(4-piperidyl),

-CO-O-(CH₂)₂-(3-indolyl),

-CO-O-(4-(2,2,6,6-tetramethyl)piperidyl),

-a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d,

wobei mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4

nicht H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀ Alkyl,

Cycloalkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl, ist,

- und wobei a sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C_3 - C_{20} -Alkyl, dessen beide freien Valenzen sich an den beiden Enden einer Kette von mindestens 3 C-Atomen befinden, bevorzugt ein C_3 - C_6 -Alkyl, und das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen, oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20 Wiederholungseinheiten, oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_k-$ mit $k= 1-20$, oder ein C_2 - C_4 -Alkylenglykol oder C_2 - C_4 -Polyalkylenglykol mit 1-20 Wiederholungseinheiten, oder ein Cycloalkyl, oder ein Aralkyl, dessen beide freien Valenzen sich an den beiden Enden einer Kette von mindestens 3 C-Atomen befinden, oder ein Alkylaryl, oder ein Aryl,
- und wobei b sein kann -O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-, -NH-CO-, -S-, -SO₂-, -SO-, -O-CS-O-, -N(R₆)- mit R₆= H, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl, Aryl, Aralkyl, -O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -O-CS-NH-, -NH-CS-NH-, -NH-C(NH)-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CS-O-,
- und wobei c sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen, oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20 Wiederholungseinheiten, oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_k-$ mit $k= 1-20$, oder ein C_2 - C_4 -Alkylenglykol oder C_2 - C_4 -Polyalkylenglykol

mit 1-20 Wiederholungseinheiten

oder ein Cycloalkylen,
oder ein Aralkylen,
oder ein Alkylarylen,
oder ein Arylen,

und wobei d sein kann

-e(R4)R5 mit e = N oder P,

wobei die Gruppe -e(R4)R5 sein kann ein Guanidiny-Rest -NH-C(NH)-NH₂, ein N-substituierter Guanidiny-Rest, ein Biguanidiny-Rest, ein Hydraziny-Rest -NH-NH₂ oder ein N-substituierter Hydraziny-Rest,

und wobei in der Gruppe -e(R4)R5

die Reste R4 und R5 gleich oder verschieden sein können
mit R4, R5 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, Aralkyl,
Alkylaryl, Aryl, Cycloalkyl, Heteroaryl,

oder die Reste R4 und R5

gemeinsam mit N der Gruppe -N(R4)R5
einen 3-7 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können,
bevorzugt einen Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-,
Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Ring,

oder gemeinsam mit N der Gruppe -N(R4)R5 und mit einem oder mehreren weiteren unsubstituierten oder substituierten Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -S-, -NH-, -N(R7)-, mit R7 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, einen 5-8 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring, bevorzugt einen Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-,

Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierten Piperazin-Ring bilden können,

wobei der Stickstoff der Gruppe $-N(R_4)R_5$ in derartigen 3-7 gliedrigen und 5-8 gliedrigen ungesättigten Ringen gegebenenfalls eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R_4 , R_5 ausbilden und somit in der Gruppe $-N(R_4)R_5$ quaterniert vorliegen kann ,

oder wobei d sein kann

ein 3-7 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Stickstoff- Heterocyclus, dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S_1 , S_2 , S_3 oder S_4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt, bevorzugt ein Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Heterocyclus,

oder ein 5-8 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus enthaltend N und eines oder mehrere weitere unsubstituierte oder substituierte Heteroatome aus der Gruppe $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R_7)-$ mit $R_7 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl , Aralkyl, Aryl, Alkylaryl, Cycloalkyl, dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S_1 , S_2 , S_3 oder S_4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt, bevorzugt ein Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierter Piperazin- Heterocyclus,

und wobei die Substituenten S_1 oder S_2 gemeinsam mit den Substituenten S_3 oder S_4 die Gruppe $-CO-N(R_8)-CO-$ bilden können

mit $R_8 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} Alkyl, Cycloalkyl, Alkylaryl, Aralkyl, Aryl,

$-CO-O-(R_9)-NH(tert. Butyl)$, wobei R_9 ein unverzweigtes oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkylen ist, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen, bevorzugt ein C_1-C_6 -Alkylen,

-CO-O-(CH₂)₂-NH(n-Butyl),
 -CO-O-(CH₂)₃-NH(n-Butyl),
 -CO-O-(CH₂)₄-NH(n-Butyl),
 -CO-O-(3-(dimethylamino)-phenyl),
 -CO-O-(CH₂)₂-(4-(dimethylamino)-phenyl),
 -CO-O-(CH₂)₂-(1-piperaziny),
 -CO-O-(2-pyridyl),
 -CO-O-(3-pyridyl),
 -CO-O-(4-pyridyl),
 -CO-O-(2-piperidyl),
 -CO-O-(3-piperidyl),
 -CO-O-(4-piperidyl),
 -CO-O-(CH₂)₂-(3-indolyl),
 -CO-O-(4-(2,2,6,6-tetramethyl)piperidyl),
 -a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d,

wobei a, b, c, d die oben angeführten Bedeutungen haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel 3,

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O-, -S-, -N(R1)-;

-P(R1)-, =(C=C(R2)R3),

mit R1, R2, R3 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀

Alkyl, wobei R2 und R3 gleich oder verschieden sein können,

und wobei die Substituenten S1, S2, S3, S4 gleich oder verschieden sein können

mit S1, S2, S3, S4 = H, -b-c-NH-tert.-Butyl,

wobei mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4

-b-c-NH-tert.-Butyl ist,

und wobei b sein kann

-O-, -O-CO-, -O-(CH₂)_n- mit n=1-6,

und wobei c sein kann

ein geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl,

das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen.

Die Formel 3 umfasst alle stereoisomeren Formen der gezeigten Struktur.

In Formel 3 ist der das Ring-Glied X1 aufweisende Ring Teil eines 7-gliedrigen Norbornenrings, eines Norbornenderivats oder, im Fall dass X2 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ bedeutet, eines 8-gliedrigen Bicyclus.

Für $n=0$ trägt der das Ring-Glied X1 aufweisende Ring die Substituenten S1, S2, S3, S4. Für $n=1$ gilt, dass X1 und X2 gleich oder verschieden sein können, und dass an den das Ring-Glied X1 tragenden Bicyclus entweder ein 7-gliedriger Norbornenring, ein Norbornenderivat oder, im Fall dass X2 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ bedeutet, ein 8-gliedriger Bicyclus anneliert ist. Dieser das Ring Glied X2 aufweisende Bicyclus trägt die Substituenten S1, S2, S3, S4.

Mit dem Begriff Norbornenderivat sind auch 7-gliedrige Kohlenstoff-Bicyclen mit zwei 2-gliedrigen Brücken und einer eingliedrigen Brücke umfasst, in denen die 1-gliedrige Brücke durch ein Heteroatom gebildet wird.

Für Formel 3 gilt, dass $n=0$ bevorzugt ist. Falls $n=1$ ist, gilt in Formel 3 bevorzugterweise $X1 = X2$.

In Formel 3 sind unter den geradkettigen oder verzweigten $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ Alkyl-Substituenten R1, R2, R3 an N, P oder der exocyclischen Doppelbindung des endocyclisch gesättigten Fulven-Ringes zu verstehen beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Isoheptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Iso-Nonyl, Decyl, 2-Propylheptyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Butyloctyl, Tridecyl, Tetradecyl, 2-Pentylononyl, Pentadecyl, Hexadecyl, 2-Hexyldecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Heptylundecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Octyldodecyl.

In Formel 3 ist unter den geradkettigen oder verzweigten $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylenen des Restes R9 zu verstehen beispielsweise Methylen, Ethylen, Propylen, Isopropylen, Butylen, Isobutylen, tert.-Butylen, Pentylen, Isopentylen, Neopentylen, Hexylen, Isohexylen, 2-Methylpentylen, Heptylen, Isoheptylen, Octylen, 2-Ethylhexylen, Nonylen, Iso-Nonylen, Decylen, 2-Propylheptylen, Undecylen, Dodecylen, 2-Butyloctylen, Tridecylen,

Tetradecylen, 2-Pentylonylen, Pentadecylen, Hexadecylen, 2-Hexyldecylen, Heptadecylen, Octadecylen, 2-Heptylundecylen, Nonadecylen, Eicosylen, 2-Octyldodecylen.

Mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4 ist nicht H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl.

Die Substituenten S1, S2, S3, S4 weisen einen Spacer sowie eine endständige funktionelle Gruppe auf.

Beispielsweise weisen die Teilstrukturen -a-d, -a-b-d, -b-c-d, oder -a-b-c-d mit -a-, -a-b-, -b-c- oder -a-b-c- einen Spacer sowie mit -d eine endständige funktionelle Gruppe auf. Länge, Art und Substitutionsmuster des Spacers können in einem großen Bereich variieren. Ebenso ist eine Variation des Substitutionsmusters der endständigen funktionellen Gruppe möglich.

Dadurch lassen sich die Substituenten S1, S2, S3, S4 maßgeschneidert an unterschiedliche Anwendungszwecke anpassen. Um die Struktur von S1, S2, S3, S4 für eine bestimmte Anwendung zu optimieren, kann beispielsweise bei gegebener Struktur des Spacers eine sekundäre oder tertiäre endständige Aminogruppe mit lang- oder kurzkettigen Substituenten verwendet werden. Ebenso kann je nach Art und Struktur der endständigen Aminogruppe der Spacer eine längere oder kürzere Kettenlänge aufweisen, um einem gewünschten Anwendungszweck optimal zu entsprechen.

Unter den geradkettigen oder verzweigten C₃-C₂₀-Alkylenen der Teilstruktur a ist zu verstehen beispielsweise Propylen, Butylen, Isobutylen, Pentylen, Isopentylen, Neopentylen, Hexylen, Isohexylen, 2-Methylpentylen, Heptylen, Isoheptylen, Octylen, 2-Ethylhexylen, Nonylen, Iso-Nonylen, Decylen, 2-Propylheptylen, Undecylen, Dodecylen, 2-Butyloctylen, Tridecylen, Tetradecylen, 2-Pentylonylen, Pentadecylen, Hexadecylen, 2-Hexyldecylen, Heptadecylen, Octadecylen, 2-Heptylundecylen, Nonadecylen, Eicosylen, 2-Octyldodecylen.

Unter den geradkettigen oder verzweigten C₁-C₂₀-Alkylenen der Teilstruktur c ist zu verstehen beispielsweise Methylen, Ethylen, Isopropylen, tert.-Butylen sowie die bei Teilstruktur a genannten Alkylene.

Bei den Substituenten der Alkylengruppen der Teilstrukturen a und c ist unter Halogen beispielsweise F und Cl zu verstehen. Die Alkylengruppen können teilweise oder vollständig halogeniert sein.

Unter Oxymethylen oder Polyoxymethylen der Teilstrukturen a und c ist beispielsweise zu verstehen $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, und allgemein $-(\text{O}-\text{CH}_2)_k-$ mit $k = 1-20$.

Unter C_2 - C_4 -Alkylenglykol oder C_2 - C_4 -Polyalkylenglykol der Teilstrukturen a und c ist beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol zu verstehen.

Unter Cycloalkylen ist in den Teilstrukturen a und c beispielsweise zu verstehen Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl.

Unter Aralkylen ist in der Teilstruktur a beispielsweise Phenyl-Propyl zu verstehen.

Unter Aralkylen ist in der Teilstruktur c beispielsweise zu verstehen Benzyl, Phenylethyl.

Unter Alkylarylen ist in den Teilstrukturen a und c beispielsweise zu verstehen Nonylphenyl.

Unter Arylen ist in den Teilstrukturen a und c beispielsweise zu verstehen Phenyl, Naphthyl.

Die Teilstruktur b dient in den Teilstrukturen -a-b-d und -a-b-c-d als Brücke zur Verknüpfung der Spacerteile a, c oder d untereinander und in der Teilstruktur -b-c-d als Brücke zur Verknüpfung der gesamten Substituenten S1, S2, S3, S4 mit dem das Ring-Glied X1 oder X2 aufweisenden Ring der Formel 3.

Dazu kommen bspw. Ester-, Ether-, Thioether-, Sulfon-, Sulfoxid-, substituierte Amino-, Kohlensäurediester-, Thiokohlensäurediester-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Urethan-, Thiourethan-, Guanidin-Brücken zum Einsatz, wobei die Art der Brücken je nach dem gewünschten Anwendungsgebiet des bioziden Polymers gewählt werden kann.

Bei dem Substituenten R6 des Stickstoffatoms einer Aminobrücke ist unter geradkettigem oder verzweigtem C_1 - C_6 -Alkyl zu verstehen beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, 2-Methylpentyl, oder Neohexyl. Unter Aryl ist bei R6 beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Toluyl, Xylyl, unter Aralkyl beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, und unter Alkylaryl beispielsweise Nonylphenyl zu verstehen.

In der Gruppe $-(\text{R}_4)\text{R}_5$ steht e für N oder P, wodurch mit dieser Gruppe primäre, sekundäre und tertiäre Amine und Phosphine mit umfasst werden.

Bei den Substituenten R₄, R₅ der Gruppen –P(R₄)R₅ und –N(R₄)R₅ ist zu verstehen unter geradkettigem oder verzweigtem C₁-C₂₀-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Isoheptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Iso-Nonyl, Decyl, 2-Propylheptyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Butyloctyl, Tridecyl, Tetradecyl, 2-Pentylnonyl, Pentadecyl, Hexadecyl, 2-Hexyldecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Heptylundecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Octyldodecyl, unter Aryl beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Toluy, Xyl, unter Aralkyl beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, und unter Alkylaryl beispielsweise Nonylphenyl, unter Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, und unter Heteroaryl beispielsweise Furyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Pyridinyl.

In den mit dem N der Gruppe –N(R₄)R₅ gebildeten 3-7 gliedrigen ungesättigten Ringen sowie den mit dem N der Gruppe –N(R₄)R₅ sowie einem weiteren Heteroatom gebildeten 5-8 gliedrigen ungesättigten Ringen kann der Stickstoff eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R₄, R₅ ausbilden und somit in der Gruppe –N(R₄)R₅ quaterniert vorliegen, beispielsweise in einem Pyridinium-Ring.

Unter den mit dem N der Gruppe –N(R₄)R₅ gebildeten 3-7 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclen sind bevorzugt der Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Ring.

Bei den mit dem N der Gruppe –N(R₄)R₅ und einem oder mehreren weiteren unsubstituierten oder substituierten Heteroatomen aus der Gruppe –O-, -S-, -NH-, -N(R₇)- gebildeten 5-8 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclen kann es sich beispielsweise um Imidazolidin, Pyrazol, Pyrazolidin, Dihydrothiazol, Thiazolidin, Isothiazol, Dihydroisothiazol, Isothiazolidin, Oxazol, Dihydroxazol, Oxazolidin, Isoxazol, Dihydroisoxazol, Isoxazolidin, Diazinan, Diazepin, Diazepan, bevorzugt um Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierten Piperazin-Ringe handeln.

Bei den Heterocyclen, die über einen Ring-Kohlenstoff mit den Komponenten a, b oder c des Substituenten S₁, S₂, S₃ oder S₄ verbunden sind, kann es sich beispielsweise um

die selben Verbindungen handeln, die in den beiden vorherigen Abschnitten genannt wurden. Derartige Heterocyclen werden bevorzugterweise in Substituenten des Typs –a-d eingesetzt.

Alle in den drei vorherigen Abschnitten genannten Heterocyclen können an den Heteroatomen oder an den Ring-Kohlenstoffatomen weitere Substituenten tragen, beispielsweise C₁-C₄-Alkyle wie Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl. Ein Beispiel für eine derartige Verbindung ist der 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-4-oxyl-Rest.

Die in den in den vier vorherigen Abschnitten genannten Heterocyclen können auch Teil eines kondensierten Ringsystems sein. Beispiele für derartige Verbindungen sind Purin, Indol, Isoindol, Indazol, Dihydroindol, Dihydroisoindol, Chinolin, Isochinolin, Carbazol, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Pterin, Pteridin, Benzazepin, sowie deren hydrierte und teilhydrierte Derivate.

Bei dem Substituenten R7 des weiteren Heteroatoms N in einem 5-8-gliedrigen Ring ist zu verstehen

unter den geradkettigen oder verzweigten C₁-C₂₀-Alkylen beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Isoheptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Iso-Nonyl, Decyl, 2-Propylheptyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Butyloctyl, Tridecyl, Tetradecyl, 2-Pentylononyl, Pentadecyl, Hexadecyl, 2-Hexyldecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Heptylundecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Octyldodecyl,
 unter Aralkyl beispielsweise Benzyl, Phenylethyl,
 unter Alkylaryl beispielsweise Nonylphenyl,
 und unter Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl.

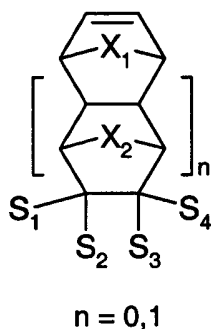
Die Substituenten S1 oder S2 können gemeinsam mit S3 oder S4 ein unsubstituiertes oder N-substituiertes 5-gliedriges cyclisches Imid der Struktur -CO-N(R8)-CO- bilden, wobei für die Struktur von R8 die selben Auswahlmöglichkeiten bestehen wie für die Substituenten S1, S2, S3, S4.

Besonders bevorzugte Verbindungen sind

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure (2-tert-butylamino-ethyl)ester sowie
(+/-)exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis(2-tert-butylamino-ethyl)ester.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel 3 sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von bioziden Polymeren nach Anspruch 1.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel 3



Formel 3

zur Herstellung von bioziden Polymeren,

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

$-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}1)-$,

$-\text{P}(\text{R}1)-$, $=(\text{C}=\text{C}(\text{R}2)\text{R}3)$,

mit $\text{R}1, \text{R}2, \text{R}3 = \text{H}$, geradkettiges oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ Alkyl, wobei $\text{R}2$ und $\text{R}3$ gleich oder verschieden sein können,

und wobei die Substituenten $\text{S}1, \text{S}2, \text{S}3, \text{S}4$ gleich oder verschieden sein können

mit $\text{S}1, \text{S}2, \text{S}3, \text{S}4 = \text{H}$, geradkettiges oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ Alkyl, Cycloalkyl, Aalkyl, Alkylaryl, Aryl,

$-\text{a}-\text{d}$, $-\text{a-b-d}$, $-\text{b-c-d}$, $-\text{a-b-c-d}$,

wobei mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4
-a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d ist,

und wobei a sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₂₀-Alkylen,
bevorzugt C₃-C₆-Alkylen
das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren
Halogen-Gruppen,
oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20
Wiederholungseinheiten,
oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen -(O-CH₂)_k- mit
k= 1-20,
oder ein C₂-C₄-Alkylenglykol oder C₂-C₄-Polyalkylenglykol
mit 1-20 Wiederholungseinheiten,
oder ein Cycloalkylen,
oder ein Aralkylen,
oder ein Alkylarylen,
oder ein Arylen,

und wobei b sein kann -O-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-, -CO-NH-, -NH-CO-,
-S-, -SO₂-, -SO-, -O-CS-O-,
-N(R₆)- mit R₆= H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-
Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkylaryl,
-O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -O-CS-NH-, -NH-CS-NH-,
-NH-C(NH)-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CS-O-,

und wobei c sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkylen,
bevorzugt C₁-C₆-Alkylen,
das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren
Halogen-Gruppen,
oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20
Wiederholungseinheiten,
oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen -(O-CH₂)_k- mit
k= 1-20,
oder ein C₂-C₄-Alkylenglykol oder C₂-C₄-Polyalkylenglykol
mit 1-20 Wiederholungseinheiten,

oder ein Cycloalkylen,
 oder ein Aralkylen,
 oder ein Alkylarylen,
 oder ein Arylen,

und wobei d sein kann

-e(R4)R5 mit e = N oder P,

wobei die Gruppe -e(R4)R5 sein kann ein Guanidiny-Rest -NH-C(NH)-NH₂, ein N-substituierter Guanidiny-Rest, ein Biguanidiny-Rest, ein Hydraziny-Rest -NH-NH₂ oder ein N-substituierter Hydraziny-Rest,

und wobei in der Gruppe -e(R4)R5

die Reste R4 und R5 gleich oder verschieden sein können
 mit R4, R5 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, Aralkyl,
 Alkylaryl, Aryl, Cycloalkyl, Heteroaryl,

oder die Reste R4 und R5

gemeinsam mit N der Gruppe -N(R4)R5
 einen 3-7 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können,
 bevorzugt einen Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-,
 Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Ring,

oder gemeinsam mit N der Gruppe -N(R4)R5 und mit einem oder mehreren weiteren unsubstituierten oder substituierten Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -S-, -NH-, -N(R7)-
 mit R7 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl,
 einen 5-8 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring,
 bevorzugt einen Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierten Piperazin-Ring bilden können,

wobei der Stickstoff der Gruppe $-N(R_4)R_5$ in derartigen 3-7 gliedrigen und 5-8 gliedrigen ungesättigten Ringen gegebenenfalls eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R_4 , R_5 ausbilden und somit in der Gruppe $-N(R_4)R_5$ quaterniert vorliegen kann,

oder wobei d sein kann

ein 3-7 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Stickstoff- Heterocyclus, dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S_1 , S_2 , S_3 oder S_4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt, bevorzugt ein Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Heterocyclus,

oder ein 5-8 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus enthaltend N und eines oder mehrere weitere unsubstituierte oder substituierte Heteroatome aus der Gruppe

$-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R_7)-$ mit $R_7 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Cycloalkyl,

dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S_1 , S_2 , S_3 oder S_4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt,

bevorzugt ein Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierter Piperazin- Heterocyclus,

und wobei die Substituenten S_1 oder S_2 gemeinsam mit den Substituenten S_3 oder S_4 die Gruppe $-CO-N(R_8)-CO-$ bilden können

mit $R_8 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl, $-a-d$, $-a-b-d$, $-b-c-d$, $-a-b-c-d$,

wobei a, b, c, d die oben angeführten Bedeutungen haben.

Bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel 3 zur Herstellung von bioziden Polymeren,

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O-, -S-, -N(R₁)-,

-P(R₁)-, =(C=C(R₂)R₃),

mit R₁, R₂, R₃ = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀
Alkyl, wobei R₂ und R₃ gleich oder verschieden sein
können,

und wobei die Substituenten S₁, S₂, S₃, S₄ gleich oder verschieden sein können

mit S₁, S₂, S₃, S₄ = H, -b-c-NH-tert.-Butyl,

wobei mindestens einer der Substituenten S₁, S₂, S₃, S₄
-b-c-NH-tert.-Butyl ist,

und wobei b sein kann -O-, -O-CO-, -CO-O-, -O-(CH₂)_n- mit n=1-6,

und wobei c sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkylen,
bevorzugt C₁-C₆-Alkylen,

das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren
Halogen-Gruppen.

Die Formel 3 umfasst alle stereoisomeren Formen der gezeigten Struktur.

In Formel 3 ist der das Ring-Glied X₁ aufweisende Ring Teil eines 7-gliedrigen
Norbornenrings, eines Norbornenderivats oder, im Fall dass X₂ -CH₂-CH₂- bedeutet,
eines 8-gliedrigen Bicyclus.

Für n=0 trägt der das Ring-Glied X₁ aufweisende Ring die Substituenten S₁, S₂, S₃, S₄.
Für n=1 gilt, dass X₁ und X₂ gleich oder verschieden sein können, und dass an den das
Ring-Glied X₁ tragenden Bicyclus entweder ein 7-gliedriger Norbornenring, ein
Norbornenderivat oder, im Fall dass X₂ -CH₂-CH₂- bedeutet, ein 8-gliedriger Bicyclus
anneliert ist. Dieser das Ring Glied X₂ aufweisende Bicyclus trägt die Substituenten S₁,
S₂, S₃, S₄.

Mit dem Begriff Norbornenderivat sind auch 7-gliedrige Kohlenstoff-Bicyclen mit zwei 2-
gliedrigen Brücken und einer eingliedrigen Brücke umfasst, in denen die 1-gliedrige
Brücke durch ein Heteroatom gebildet wird.

Für Formel 3 gilt, dass $n=0$ bevorzugt ist. Falls $n=1$ ist, gilt in Formel 3 bevorzugterweise $X1 = X2$.

Die Bedeutung der Teilstruktur a der Substituenten S1, S2, S3, S4 entspricht mit Ausnahme der Ethylengruppe der Bedeutung der Teilstruktur a der Substituenten S1, S2, S3, S4 in den Formeln 1 und 2 des Anspruchs 1.

Die Bedeutung der Teilstrukturen b und c der Substituenten S1, S2, S3, S4 ist die selbe wie die Bedeutung der Teilstrukturen b und c der Substituenten S1, S2, S3, S4 in den Formeln 1 und 2 des Anspruchs 1.

In der Teilstruktur d der Substituenten S1, S2, S3, S4 steht e in der Gruppe $-e(R4)R5$ für N oder P, wodurch mit dieser Gruppe primäre, sekundäre und tertiäre Amine und Phosphine mit umfasst werden.

Bei den Substituenten R4, R5 der Gruppen $-P(R4)R5$ und $-N(R4)R5$ ist zu verstehen unter geradkettigem oder verzweigtem C_1 - C_{20} -Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Isoheptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Iso-Nonyl, Decyl, 2-Propylheptyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Butyloctyl, Tridecyl, Tetradecyl, 2-Pentylononyl, Pentadecyl, Hexadecyl, 2-Hexyldecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Heptylundecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Octyldodecyl, unter Aryl beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Toluyl, Xylyl, unter Aralkyl beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, und unter Alkylaryl beispielsweise Nonylphenyl, unter Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, und unter Heteroaryl beispielsweise Furyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Pyridinyl.

In den mit dem N der Gruppe $-N(R4)R5$ gebildeten 3-7 gliedrigen ungesättigten Ringen sowie den mit dem N der Gruppe $-N(R4)R5$ sowie einem weiteren Heteroatom gebildeten 5-8 gliedrigen ungesättigten Ringen kann der Stickstoff eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R4, R5 ausbilden und somit in der Gruppe $-N(R4)R5$ quaterniert vorliegen, beispielsweise in einem Pyridinium-Ring.

Unter den mit dem N der Gruppe $-N(R_4)R_5$ gebildeten 3-7 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclen sind bevorzugt der Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Ring.

Bei den mit dem N der Gruppe $-N(R_4)R_5$ und einem oder mehreren weiteren unsubstituierten oder substituierten Heteroatomen aus der Gruppe $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R_7)-$ gebildeten 5-8 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Heterocyclen kann es sich beispielsweise um Imidazolidin, Pyrazol, Pyrazolidin, Dihydrothiazol, Thiazolidin, Isothiazol, Dihydroisothiazol, Isothiazolidin, Oxazol, Dihydroxazol, Oxazolidin, Isoxazol, Dihydroisoxazol, Isoxazolidin, Diazinan, Diazepin, Diazepan, bevorzugt um Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierten Piperazin-Ringe handeln.

Bei den Heterocyclen, die über einen Ring-Kohlenstoff mit den Komponenten a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 verbunden sind, kann es sich beispielsweise um die gleichen Verbindungen handeln, die in den beiden vorherigen Abschnitten genannt wurden. Derartige Heterocyclen werden bevorzugterweise in Substituenten des Typs $-a-d$ eingesetzt.

Alle in den drei vorherigen Abschnitten genannten Heterocyclen können an den Heteroatomen oder an den Ring-Kohlenstoffatomen weitere Substituenten tragen, beispielsweise C_1-C_4 -Alkyle wie Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl. Ein Beispiel für eine derartige Verbindung ist der 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-4-oxyl-Rest.

Die in den in den vier vorherigen Abschnitten genannten Heterocyclen können auch Teil eines kondensierten Ringsystems sein. Beispiele für derartige Verbindungen sind Purin, Indol, Isoindol, Indazol, Dihydroindol, Dihydroisoindol, Chinolin, Isochinolin, Carbazol, Phenazin, Phenoxazin, Phenothiazin, Pterin, Pteridin, Benzazepin, sowie deren hydrierte und teilhydrierte Derivate.

Bei dem Substituenten R7 des weiteren Heteroatoms N in einem 5-8-gliedrigen Ring ist zu verstehen

unter den geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_{20} -Alkylen beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Isoheptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Iso-Nonyl, Decyl, 2-Propylheptyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Butyloctyl, Tridecyl, Tetradecyl, 2-Pentyl-nonyl, Pentadecyl, Hexadecyl, 2-Hexyldecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Heptylundecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Octyldodecyl,
 unter Aralkyl beispielsweise Benzyl, Phenylethyl,
 unter Alkylaryl beispielsweise Nonylphenyl,
 und unter Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl.

Die Substituenten S1 oder S2 können gemeinsam mit S3 oder S4 ein unsubstituiertes oder N-substituiertes 5-gliedriges cyclisches Imid der Struktur $-CO-N(R_8)-CO-$ bilden, wobei für die Struktur von R_8 die selben Auswahlmöglichkeiten bestehen wie für die Substituenten S1, S2, S3, S4.

Die gewünschten Substituenten S1, S2, S3, S4 in den allgemeinen Formeln 1, 2 und 3 werden entweder schon bei der Synthese der zugrunde liegenden bicyclischen Teilstrukturen durch die Wahl entsprechender Edukte eingeführt, oder sie werden in den fertig gestellten bicyclischen Teilstrukturen oder im Polymer durch Modifikation vorhandener Substituenten erhalten.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel 3 nach den Ansprüchen 3 bis 6 dienen zur Herstellung von bioziden Polymeren nach Anspruch 1. Unter einer bioziden Wirkung ist in diesem Zusammenhang zu verstehen die Abtötung oder Wachstumshemmung von Mikroorganismen wie beispielsweise Bakterien, Algen, Pilzen und Hefen. Die bioziden Polymere sind thermisch stabil.

Die bioziden Polymeren können sowohl Homopolymere als auch Copolymere sein. Die Copolymere können als statistische Copolymere, alternierende Copolymere, Block-Copolymere oder gepfropfte Copolymere (Ppropf-Copolymere, graft copolymers) vorliegen.

In den Copolymeren können unterschiedliche Struktureinheiten gemäß Formel 1 untereinander verknüpft sein, weiters können Struktureinheiten gemäß Formel 1 auch mit

andersartigen Struktureinheiten verknüpft sein. Solche andersartigen Struktureinheiten können beispielsweise durch die Copolymerisation mit unsubstituiertem Norbornen oder substituierten Norbornenderivaten eingeführt werden.

Weiters können in den Copolymeren unterschiedliche Struktureinheiten gemäß Formel 2 untereinander verknüpft sein, weiters können Struktureinheiten gemäß Formel 2 auch mit andersartigen Struktureinheiten verknüpft sein. Solche andersartigen Struktureinheiten können beispielsweise durch die Copolymerisation mit Ethylen, Propylen, Butylen, unsubstituiertem Norbornen, substituierten Norbornenderivaten, Vinylmonomeren wie beispielsweise Styrol und Acrylnitril, Acrylaten oder Methacrylaten, eingeführt werden.

Zur Herstellung von Pfropf-Copolymeren kann nach dem Verfahren des „grafting from“ oder des „grafting to“ vorgegangen werden. Beim „grafting from“ beginnt die Polymerisation des betreffenden Monomeren an einem bereits vorliegenden Substrat-Polymer B, wobei dieses Substrat-Polymer B in Lösung oder in fester Form vorliegt. Beim „grafting to“ wird ein bestehendes Polymer A an ein Substrat-Polymer B angekoppelt, wobei eine kovalente Bindung entsteht. Das Substrat-Polymer B kann hier in Lösung oder in fester Form vorliegen.

Eine besondere Ausführungsform des „grafting from“ besteht darin, die Oberfläche des Substrat-Polymers B vorher zu aktivieren (z.B. durch ionisierende Strahlung, durch UV-Licht, durch Anbinden eines Initiators oder eines Katalysators) und dann an dieser aktivierten Oberfläche die Polymerisation des betreffenden Monomers zu starten.

Auf diese Weise können biozide Polymere an eine andere Oberfläche gekoppelt werden, wodurch diese Oberfläche eine biozide Eigenschaft erhält.

In einer weiteren Ausführungsform („grafting from“) wird eine Polymeroberfläche, welche C=C Doppelbindungen enthält, mit einem Katalysator versehen, der in einem weiteren Schritt Monomere gemäß Formel 3 nach Anspruch 5 an diese Oberfläche aufpolymerisiert. Auch in diesem Fall wird eine modifizierte Oberfläche mit bioziden Eigenschaften erhalten. Beispielsweise können Norbornenderivate unter Verwendung von Ruthenium-Carbenkomplexen ringöffnend auf Oberflächen von EPDM Kautschuk (Terpolymer enthaltend Ethylen, Propylen und ein Dien-Monomer) gepfropft werden.

In beiden dieser Ausführungsformen werden Pfropf-Copolymere (Graft Copolymere) gemäss Anspruch 7 erhalten.

Dadurch werden die Oberflächen von Kunststoffen und anderen Werkstoffen so modifiziert, dass diese Oberflächen biozide Eigenschaften erhalten, ohne dass die Werkstoffe selbst in ihrer Gesamtheit modifiziert werden müssen.

Biozide Polymere können auch als Blends vorliegen, bestehend aus mehreren bioziden Polymeren nach Anspruch 1 oder aus einem oder mehreren bioziden Polymeren nach Anspruch 1 und einem oder mehreren weiteren Polymeren.

Als weitere Polymere sind beispielsweise einsetzbar Polyurethane, Polyolefine, Polyethylene, Polypropylene, Polysiloxane, Polystyrole, Poly(alpha-methylstyrole), Polyacrylate, Polymethylmethacrylate, PVC, Polyamide oder Polyterephthalate. Besonders bevorzugt sind Polyethylene, Polypropylene und PVC.

Die erfindungsgemäßen bioziden Polymere und Polymerblends können auch Additive wie beispielsweise Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Antistatika, Weichmacher, Nukleiermittel, Farbstoffe und Pigmente, Flammenschutzmittel, Antioxidantien enthalten, weiters auch Füllstoffe und Verstärkerstoffe wie beispielsweise Nanopartikel, anorganische Fasern wie beispielsweise Glas- oder Kohlenstoff-Fasern und organische Fasern wie beispielsweise Flachs (Composites).

Zur Gewährleistung einer ausreichenden bioziden Wirkung eines Polymerblends beträgt der Anteil an biozidem Polymer im Blend 0,2-90 Gew.-%, bevorzugt 1-35 Gew.-%, besonders bevorzugt 3-10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Blends. In speziellen Ausführungsformen der Erfindung kann die Mindestmenge an biozidem Polymer auch 1,5 Gew.-%, bevorzugt 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 Gew.-% betragen. Die Obergrenze des Mengenanteils an biozidem Polymer kann auch Werte bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 60 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bis zu 80 Gew.-% annehmen.

Die bioziden Polymere werden aus Verbindungen der allgemeinen Formel 3 nach Anspruch 5 oder 6 hergestellt, wobei eine ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP),

eine Additionspolymerisation über die C=C-Doppelbindung unter Erhalt der Ringstruktur oder auch eine radikalische oder kationische Polymerisation zum Einsatz kommt.

Als Katalysatoren für Metathesepolymerisationen werden beispielsweise homogene Katalysatoren auf Ruthenium-Carben-Komplex und Molybän-Carben-Komplex-Basis eingesetzt (Love et al., *Angew. Chem.*, **2002**, 114(21), 4207-4209).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der bioziden Polymere gemäß Anspruch 1 oder der bioziden Polymerblends gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von biozid wirksamen Erzeugnissen, Beschichtungen, Oberflächenmodifizierungen oder medizinischen oder kosmetischen Formulierungen.

Die biozid wirksamen Erzeugnisse können aus den erfindungsgemäßen Polymeren oder Polymerblends selbst, oder aus Polymermischungen, welche die erfindungsgemäßen Polymere oder Polymerblends enthalten, gefertigt sein.

Sie können beispielsweise Komponenten von Aufbewahrungs- und Leitungssystemen für Trink- und Brauchwasser, Folien, Fasern, Gewebe, Vliese, Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage, Bauteile von Zuluft- und Abluft-Systemen, Bauteile von Innenauskleidungen von Fahrzeugen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten in Wassersystemen, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Bedachungen, Tierkäfige, Bedienelemente von Geräten, medizintechnische Artikel wie Katheter, Schläuche, Folien, Handschuhe, Hauben, Pflaster, Blutbeutel oder Operationsbesteck, Hygieneartikel wie Zahnbürsten, Toilettensitze oder Kämme, und Kontaktlinsen sein.

Sind biozid auszustattende Erzeugnisse aus anderen Materialien gefertigt, können ihnen Beschichtungen aus den erfindungsgemäßen Polymeren oder Polymerblends die gewünschten bioziden Eigenschaften verleihen. Unter derartigen Beschichtungen sind auch Schutzanstriche und Lackierungen zu verstehen, in denen die Polymere oder Polymerblends in dispergierter Form vorliegen.

Anwendungsbereiche für biozide Beschichtungen können z.B. sein der Sanitärbereich, bspw. Toilettenartikel, der Lebensmittelbereich, bspw. Küchenartikel, Trinkwassersysteme, Kosmetik- oder Spielwaren, der häusliche Bereich, bspw.

Holzschutz oder Bedachungen, Kühlschrank-, Spül- oder Waschmaschinenteile, der marine Bereich, bspw. Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Ballastwassertanks oder Bohrplattformen, der Maschinenbau, bspw. Klimaanlage, Ionentauscher, Bioreaktoren oder Brauchwasseranlagen, der medizintechnische Bereich, bspw. Implantate, Kontaktlinsen oder Membranen, oder der Gebrauchsartikelbereich, bspw. Kleidung, Teppichböden, Türgriffe oder Krankenhauseinrichtungen. Biozide Beschichtungen können auch auf Papier und Verpackungsmaterialien wie beispielsweise Karton aufgebracht werden.

Die Anwendungsbereiche für biozide Beschichtungen und biozide Erzeugnisse entsprechen einander größtenteils.

Die erfindungsgemäßen Polymere bzw. Polymerblends können weiters als Additive zu kosmetischen oder medizinischen Formulierungen zugesetzt werden, um beispielsweise biozid wirksame Salben oder Pasten zu erhalten.

Als Zusatz in dispergierter Form oder gelöst können die erfindungsgemäßen Polymere bzw. Polymerblends zur Desinfizierung, Entkeimung und Verhinderung von Biofouling in geschlossenen oder offenen Brauchwasser- und Kühlwassersystemen eingesetzt werden. Die dispergierten Polymere und Polymerblends lassen sich durch Abfiltrieren aus den Systemen entfernen.

Beispiele:

Beispiel 1

Herstellung der Monomeren

Monomer 1

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(tert.-butylamino)-ethyl ester.

0,160 mol Acrylsäurechlorid (Fa. Lancaster) wurde in 30 ml Dichlormethan verdünnt vorgelegt. 0,320 mol frisch gecracktes Cyclopentadien (bp =41°C) wurde unter Rühren langsam im Eisbad zutropft. Nach vollendetem Zutropfen liess man die Reaktionslösung 14 h bei Raumtemperatur rühren. Der erhaltenen Reaktionslösung von exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylchlorid wurde eine Lösung von 0,144 mol 2-tert-Butylaminoethanol (Fa. Aldrich) in 30 ml Dichlormethan langsam unter Rühren im Eisbad zutropft. Nach vollendetem Zutropfen wurde die Reaktionslösung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Der hellgelbe Rückstand wurde in Chloroform/n-Heptan umgefällt. Umkristallisation in Aceton ergab einen weißen Feststoff (Hydrochlorid). Dieses Zwischenprodukt wurde in 300 ml Chloroform gelöst, 0,144 mol Na₂CO₃·H₂O zugegeben und die Suspension 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde mit 150 ml destilliertem Wasser extrahiert. Der pH-Wert der wässrigen Phase betrug 8. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt das Produkt als ölige Flüssigkeit in einer Ausbeute von 52%.

NMR (¹H, 500MHz, CDCl₃, ppm): 6.18, 5.92 (CH=CH im Ring), 2.77 (CH₂-NHR)

FTIR (Film auf CaF₂, cm⁻¹) : 3323 (R₂NH), 3062 (=CH- im Ring), 1735 (C=O).

Monomer 2

(+/-) exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(tert-butylamino)-ethyl ester.

0,114 mol Fumarsäurechlorid (Fa. Lancaster) wurde in 30 ml Dichlormethan verdünnt vorgelegt. 0,228 mol frisch gecracktes Cyclopentadien (bp =41°C) wurde unter Rühren langsam im Eisbad zutropft. Nach vollendetem Zutropfen liess man die Reaktionslösung 24 h bei Raumtemperatur rühren. Der erhaltenen Reaktionslösung von

(+/-) *exo,endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxyl dichlorid wurde eine Lösung von 0,210 mol 2-*tert*-Butylaminoethanol (Fa. Aldrich) in 200 ml CH_2Cl_2 langsam unter Rühren im Eisbad zugetropft. Nach vollendetem Zutropfen wurde die Reaktionslösung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen. Der weiße Feststoff wurde mit *n*-Heptan extrahiert. Dieses Zwischenprodukt wurde in 600 ml Chloroform suspendiert, 0,210 mol $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugegeben und die Suspension 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde mit 300 ml destilliertem Wasser extrahiert. Der pH-Wert der wässrigen Phase betrug 9. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt das Produkt als ölige Flüssigkeit in einer Ausbeute von 61%.

NMR (^1H , 500 MHz, CDCl_3): 6.26, 6.04 (CH=CH im Ring), 2.78, 2.75 ($\text{CH}_2\text{-NHR}$)
 FTIR (Film auf CaF_2 , cm^{-1}): 3323 (R_2NH), 3063 (=CH- im Ring), 1731 (C=O).

Auf analoge Weise wurden folgende Verbindungen erhalten:

Monomer 3

Exo, endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(dimethylamino)-ethyl ester.

NMR (^1H , 500MHz, CDCl_3 , ppm): 6.18, 5.92 (CH=CH im Ring), 2.53 ($\text{CH}_2\text{-NR}_2$)
 FTIR (Film auf CaF_2 , cm^{-1}) : 3063 (=CH- im Ring), 1735 (C=O).

Monomer4

(+/-) *exo, endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(dimethylamino)-ethyl ester,

NMR (^1H , 500 MHz, CDCl_3): 6.23, 6.03 (CH=CH im Ring), 2.54, 2.50 ($\text{CH}_2\text{-NR}_2$)
 FTIR (Film auf CaF_2 , cm^{-1}): 3065 (=CH- im Ring), 1732 (C=O).

Ebenso können folgende Ester erhalten werden:

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(butylamino)-ethyl ester

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 3-(dimethylamino)-phenyl ester

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-[4-(dimethylamino)phenyl]-ethyl ester

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(1-piperazino) ethyl ester

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-pyridyl ester

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 3-pyridyl ester

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 4-pyridyl ester

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-piperidyl ester

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 3-piperidyl ester

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 4-piperidyl ester

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(3-indolyl)-ethyl ester

Exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 4-(2,2,6,6-tetramethyl)-piperidyl ester

(+/-)exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(isopropylamino)-ethyl ester

(+/-)exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(diisopropylamino)-ethyl ester

(+/-)exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 3-(dimethylamino)-1-propyl ester

(+/-)exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 4-(dimethylamino)-1-butyl ester

(+/-)exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(isopropylamino)-ethyl ester

(+/-)exo,endo-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(butylamino)-ethyl ester

(+/-)-exo,endo-Bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 3-(dimethylamino)-phenyl ester

(+/-)-exo,endo-Bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-[4-(dimethylamino) phenyl]-ethyl ester

(+/-)-exo,endo-Bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(1-piperazino)-ethyl ester

(+/-)-exo,endo-Bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-pyridyl ester

(+/-)-exo,endo-Bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 3-pyridyl ester

(+/-)-exo,endo-Bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 4-pyridyl ester

(+/-)-exo,endo-Bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-piperidyl ester

(+/-)-exo,endo-Bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 3-piperidyl ester

(+/-)-exo,endo-Bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 4-piperidyl ester

(+/-)-exo,endo-Bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(3-indolyl)-ethyl ester

(+/-)-exo,endo-Bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 4-(2,2,6,6-tetramethyl)-piperidyl ester

Beispiel 2

Herstellung der Polymere mittels ROMP

300 Äquivalente Monomer werden in 6 ml absolutiertem (wasserfreiem) Dichlormethan gelöst und unter Sauerstoffausschluss in ein Argon-gefülltes Schlenkgefäß gefüllt. Dieser Lösung wird als Katalysator 1 Äquivalent "Bispyridin Complex 6" (Love et al., *Angew. Chem.*, **2002**, 114(21), 4207-4209), gelöst in 5 ml absolutiertem Dichlormethan, unter Rühren zugegeben und die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff gerührt. Dann wird die Reaktion durch

Zugabe von 5 Tropfen Ethylvinylether abgebrochen. Die Reaktionslösung wird im Vakuum eingengt. Das entstandene Polymer wird in n-Pentan ausgefällt und anschließend im Vakuum getrocknet.

Polymerisation von Monomer 1 zu Polymer 1

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(tert.-butylamino)-ethyl ester)

Ausbeute 82%.

NMR (^1H , 500 MHz, CDCl_3): 5.33 (CH=CH in Hauptkette), 2.77 ($\text{CH}_2\text{-NHR}$)

FTIR (Film auf CaF_2 , cm^{-1}): 3323 (R_2NH), 971 ($=\text{CH-}$ in Hauptkette), 1729 (C=O)

Polymerisation von Monomer 2 zu Polymer 2

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(tert-butylamino)-ethyl ester)

Ausbeute 23%.

NMR (^1H , 500 MHz, CDCl_3): 5.39, 5.22 (CH=CH in Hauptkette), 2.79 ($\text{CH}_2\text{-NHR}$)

FTIR (Film auf CaF_2 , cm^{-1}): 3308 (R_2NH), 975 ($=\text{CH-}$ in Hauptkette), 1729 (C=O)

Polymerisation von Monomer 3 zu Polymer 3

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(dimethylamino)-ethyl ester)

Ausbeute 68%.

NMR (^1H , 500 MHz, CDCl_3): 5.31 (CH=CH in Hauptkette), 2.55 ($\text{CH}_2\text{-NR}_2$)

FTIR (Film auf CaF_2 , cm^{-1}): 2821, 2770 (N-CH_3), 969 ($=\text{CH-}$ in Hauptkette), 1730 (C=O)

Polymerisation von Monomer 4 zu Polymer 4

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(dimethylamino)-ethyl ester)

Ausbeute 61%.

NMR (^1H , 500 MHz, CDCl_3): 5.39 (CH=CH in Hauptkette), 2.55 ($\text{CH}_2\text{-NR}_2$)

FTIR (Film auf CaF_2 , cm^{-1}): 2821, 2770 (N-CH_3), 970 ($=\text{CH-}$ in Hauptkette), 1729 (C=O)

Auf analoge Weise können folgende Polymere erhalten werden:

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(diethylamino)-ethyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(isopropylamino)-ethyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(diisopropylamino)-ethyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 3-(dimethylamino)-1-propyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 1-(dimethylamino)-2-propyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 4-(dimethylamino)-1-butyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(butylamino)-ethyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 3-(dimethylamino)-phenyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-[4-(dimethylamino)phenyl]-ethyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(4-morpholino) ethyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(1-piperazino) ethyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-pyridyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 3-pyridyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 4-pyridyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-piperidyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 3-piperidyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 4-piperidyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 2-(3-indolyl)-ethyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure 4- (2,2,6,6-tetramethyl)-piperidyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(diethylamino)-ethyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(isopropylamino)-ethyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(diisopropylamino)-ethyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 3-(dimethylamino)-1-propyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 1-(dimethylamino)-2-propyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 4-(dimethylamino)-1-butyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(isopropylamino)-ethyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(butylamino)-ethyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 3-(dimethylamino)-phenyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-[4-(dimethylamino) phenyl]-ethyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(4-morpholino) ethyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(1-piperazino) ethyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-pyridyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 3-pyridyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 4-pyridyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-piperidyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 3-piperidyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 4-piperidyl ester)

Poly (bicylo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 2-(3-indolyl)-ethyl ester)

Poly (bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure bis 4-(2,2,6,6-tetramethyl)-piperidyl ester)

Beispiel 3

Katalytische Pfropfung (Grafting) der Monomere 1, 2, 3 und 4 auf EPDM-Kautschuk mittels ROMP

Vorbereitend wird das Basispolymer EPDM-Kautschuk (Dutral TER 4049; EPDM-Terpolymer aus 55% Ethylen, 40% Propylen und 5% Ethylidennorbornen) in Toluol gelöst und in Methanol mit 0,1 Gewichtsprozent 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxytoluol als Stabilisator umgefällt.

0,2 g gereinigtes EPDM und 0,004g 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (Photoinitiator von Fa. Ciba) wird in 10 ml Toluol gelöst. Diese Lösung wird mittels Rotationsbeschichtung auf ein CaF_2 -Plättchen aufgebracht (Spincoater RC5 der Firma Karl Suess, Rotationsgeschwindigkeit 1000 rpm, Rotationsdauer 45 s, Rotationsbeschleunigung 1000 rpm/s) und unter Stickstoffatmosphäre 15 Minuten mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Alle weiteren Reaktionsschritte erfolgen unter Schutzgasatmosphäre. Der erhaltene Probekörper wird in einen Rundkolben eingelegt, welcher 3 ml einer 0,0015 molaren Lösung des Katalysators "Bispyridin Complex 6" (Love et al., *Angew. Chem.*, **2002**, 114(21), 4207-4209) in absolutiertem Aceton enthält. Nach 2 h bei 40°C wird der Probekörper entnommen und mit absolutiertem Aceton gespült. Der Probekörper wird nun in einen Rundkolben überführt, der 3 ml einer 0,375 molaren Lösung eines der Monomeren 1-4 in absolutiertem Aceton enthält. Nach 24 h Reaktion bei 40°C (Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit) wird die Reaktion durch Zugabe von 5 Tropfen Ethylvinylether gestoppt, und die Probekörper werden entnommen, mehrmals mit Aceton gespült und bei 80°C getrocknet.

Charakterisierung der Pfropf-Copolymeren 1, 2, 3 und 4

Charakteristische FTIR-Banden:

Pfropf-Copolymer 1 (gewonnen aus Monomer 1) : 1729 cm^{-1}

Pfropf-Copolymer 2 (gewonnen aus Monomer 2): 1731 cm^{-1}

Pfropf-Copolymer 3 (gewonnen aus Monomer 3): 1729 cm^{-1}

Pfropf-Copolymer 4 (gewonnen aus Monomer 4): 1732 cm^{-1}

Beispiel 4**Herstellung eines Compounds aus Polyethylen und Polymer 3**

0,2g von Polymer 3 wurden mit 3,8g Polyethylen (HDPE; High Density Polyethylen) mithilfe eines Labor-Compounders (HAAKE Minilab Micro-Compounder) zu Mischungen verarbeitet. Die Compoundierung erfolgte in zwei Stufen (Stufe 1 und Stufe 2), anschließend wurde ein Strang extrudiert. Die Verarbeitungsbedingungen sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

	Stufe 1	Stufe 2	Strangextrusion
Zeit[min]	2	1	1,5
Drehzahl[rpm]	45	35	55
Massetemperatur[°C]	190	190	190

Der erhaltene Polymerstrang wurde mittels einer Vakuumpaltenpresse Collin P 200 PV zu Testplatten der Größe 40x40x1mm umgeformt. Das Temperaturprogramm der Polymerumformung ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Temperatur [°C]	170	170	170	170	40
Zeit [min]	2	2	5	5	15
Druck [bar]	2	10	50	100	100

Beispiel 5**Charakterisierung der Oberflächen der Polymere 1, 2, 3, 4 und der Pfropf-Copolymere 1, 2, 3, 4**

Die Glasübergangstemperaturen (T_g) der Polymere 1, 2, 3 und 4 wurden mit einem DSC-Kalorimeter Pyris Diamond DSC (Perkin Elmer) bestimmt (je 5 mg Probe; 2 Heizläufe von -50 °C bis +150 °C; Heizrate von 20 °C/min; Kühlrate 10 °C/min). Die Glasübergangstemperaturen (T_g) wurden im 1. Kühllauf und im 2. Heizlauf bestimmt, es wird jeweils der midpoint angegeben (siehe Tabelle 3).

Die thermische Beständigkeit der Polymere wurde mit einer Thermogravimier-Anlage (STA 625 der Firma Rheometrics Ltd.) geprüft (je 5 mg Probe; Stickstoffatmosphäre mit 35 ml/min Stickstoffstrom; Heizrate 10 °C/min; Proben von Raumtemperatur bis auf 500 °C erhitzt). Aus der Gewichtsänderung mit der Temperatur wurde der Beginn des thermischen Abbaues der Polymere ermittelt und in °C angegeben (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3

Polymer	T _g [°C] 1. Kühllauf	T _g [°C] 2. Heizlauf	Zersetzungstemperatur [°C]
1	31	33	211
2	33	33	358
3	6	8	221
4	-19	-16	223

Filme der Polymere 1, 2, 3 und 4 wurden auf Glasoberflächen durch Rotationsbeschichtung aus Chloroform-Lösung erzeugt. Der Kontaktwinkel (Prüfflüssigkeiten: Wasser und α -Bromnaphthalin) wurde nach der Methode des liegenden Tropfens (sessile drop) unter Verwendung eines Drop Shape Analysis System DSA100 (Fa. Krüss) bestimmt (Prüfung bei 20-25°C; Tropfenvolumen: ~20 μ L; Ablesung nach 1 s) bestimmt. Aus den Kontaktwinkeldaten wurden die Oberflächenenergien (γ_s , γ_s^d und γ_s^p , in mJ/m²) nach Owens und Wendt (J. Appl. Polymer Sci., 1969, 13, 1741 ff.) errechnet.

Der isoelektrische Punkt der Polymere (als Filme auf Glasplatten vorliegend) wurde durch Strömungspotentialmessungen (Electrokinetic Analyzer EKA von Fa. Anton Paar; Klammerzelle mit PMMA-Gegenplatte; 0,001 molare KCl Elektrolytlösung) bestimmt, die Auswertung der Daten erfolgte nach Fairbrother und Mastin (J. Chem. Soc. 1924, 75, 2318 ff.) (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4

Polymer	Iso elektrischer Punkt [pH]	Kontaktwinkel [°] H ₂ O	Kontaktwinkel [°] α -Brom- naphtalin	γ_s [mJ/m ²]	γ_s^d [mJ/m ²]	γ_s^p [mJ/m ²]
1	7,50	78	38,3	40,63	35,50	5,13
2	6,79	4,3	51,9	30,53	29,13	1,40
3	7,76	89,2	37,2	37,53	35,97	1,56
4	7,62	74,4	50,5	38,25	29,84	8,41

Die Pfropf-Copolymere 1, 2, 3 und 4 besitzen folgende Oberflächen-Eigenschaften, die wie oben beschrieben ermittelt und mit gereinigten EPDM-Oberflächen verglichen wurden (siehe Tabelle 5):

Tabelle 5

Polymer	Kontaktwinkel [°] H ₂ O	Kontaktwinkel [°] α -Brom- naphtalin	γ_s [mJ/m ²]	γ_s^d [mJ/m ²]	γ_s^p [mJ/m ²]
EPDM	108,3	60,4	24,96	24,91	0,05
Pfropf-Copolymer 1	83,5	24,3	42,98	40,73	2,25
Pfropf-Copolymer 2	96,5	43,3	33,84	33,28	0,56
Pfropf-Copolymer 3	88,4	49,2	33,14	30,48	2,66
Pfropf-Copolymer 4	98,8	55,1	28,37	27,58	0,79

Beispiel 6**Bestimmung der antimikrobiellen Wirksamkeit der Polymere 1, 2, 3, 4, des Pfropf-Copolymers 3 und des Compounds aus Polyethylen und Polymer 3****Bestimmung der antimikrobiellen Wirksamkeit der Polymere 1, 2, 3, 4**

Zur mikrobiologischen Prüfung wurden 1%ige Lösungen der Polymere 1, 2, 3 und 4 in Chloroform hergestellt. Aus diesen Lösungen wurden Polymerfilme auf 40 x 40 mm große Glasplättchen aufgebracht (Rotationsbeschichtung). An diesen Plättchen wurde mit den Testkeimen *Staphylococcus aureus* (DSM 346) und *Escherichia coli* (DSM 787) gemäß dem japanischen Industriestandard JIS Z 2801:2000 die antimikrobielle Aktivität der Polymere 1, 2, 3, und 4 geprüft. Als Vergleichsproben wurden Plättchen aus LLDPE (Dowlex 2388; Linear Low Density Polyethylen (enthaltend 1-Octen)) geprüft.

Die Lebendkeimzahlen KBE/ml (Kolonienbildende Einheiten pro Milliliter) wurden direkt nach dem Impfen (Start) bzw. nach 24 Stunden Inkubation für die Polymere 1, 2, 3 und 4 und für die Vergleichsprobe LLDPE bestimmt (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6

	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
Start [KBE/ml]	$1,1 \cdot 10^5$	$1,15 \cdot 10^5$
Vergleichssprobe LLDPE [KBE/ml]	$8,9 \cdot 10^6$	$8,5 \cdot 10^6$
Polymer 1 [KBE/ml]	0	0
Polymer 2 [KBE/ml]	50	0
Polymer 3 [KBE/ml]	0	0
Polymer 4 [KBE/ml]	0	2000

Bestimmung der antimikrobiellen Wirksamkeit des Pfropf-Copolymers 3

Zur mikrobiologische Prüfung des Propf-Copolymers 3 wurde ein 40 x 40 mm große Glas-Plättchen mit EPDM-Kautschuk (Dutral TER 4049; EPDM-Terpolymer aus 55% Ethylen, 40% Propylen und 5% Ethylidenbornen) beschichtet. Der EPDM-Film wurde unter UV-Strahlung mit 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (Photoinitiator von Fa. Ciba) vernetzt, wie in Beispiel 6 beschrieben, vernetzt. Dieser Probekörper wurde in 80 ml einer 0,0015 molaren Lösung des Katalysators "Bispyridin Complex 6" in absolutiertem Aceton eingelegt und der dicht verschlossene Reaktionsansatz unter Schutzgasatmosphäre für 2

h auf 40°C erhitzt. Danach wurde der Probekörper entnommen und unter Stickstoffatmosphäre zur Entfernung nicht gebundenen Initiators mit Aceton gewaschen. Der derart behandelte Probekörper wurde in einen Laborautoklaven überführt, der 80 ml einer 0,375 molaren Lösung eines des Monomeren 3 in absolutiertem Aceton enthält. Das verschlossene Reaktionsgefäß wurde für 24 h auf 40°C erhitzt (Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit). Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von ca. 1 ml Ethylvinylether gestoppt, der Probekörper entnommen und zur Entfernung von restlichem Monomer und von Homopolymer mehrmals mit Aceton gespült, und bei 80°C getrocknet. Die Charakterisierung des Produktes erfolgte mittels NMR, FTIR, UV.

An den derart behandelten Probekörpern wurde mit den Testkeimen *Staphylococcus aureus* (DSM 346) und *Escherichia coli* (DSM 787) gemäß dem japanischen Industriestandard JIS Z 2801:2000 die antimikrobielle Aktivität des Pfropfcopolymers 3 geprüft. Als Vergleichsproben wurden Plättchen aus LLDPE (Dowlex 2388; Linear Low Density Polyethylen (enthaltend 1-Octen)) geprüft.

Die Lebendkeimzahlen KBE/ml (Kolonienbildende Einheiten pro Milliliter) wurden direkt nach dem Impfen (Start) bzw. nach 24 Stunden Inkubation für das Pfropf-Copolymer 3 und für die Vergleichsprobe LLDPE bestimmt (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7

	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
Start [KBE/ml]	$3,5 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$
Vergleichsprobe LLDPE [KBE/ml]	$5,64 \cdot 10^6$	$7,56 \cdot 10^6$
Pfropf-Polymer 3 [KBE/ml]	$4,20 \cdot 10^4$	$5,10 \cdot 10^4$

Bestimmung der antimikrobiellen Wirksamkeit des Compounds aus Polyethylen und Polymer 3

Die gemäß Beispiel 5 erzeugten Testplatten, enthaltend 5 Gewichtsprozent Polymer 3 in HDPE, wurden gemäß dem japanische Industriestandard JIS Z 2801:2000 gegenüber den Bakterien *Staphylococcus aureus* (DSM 346) und *Escherichia coli* (DSM 787) auf antimikrobielle Aktivität geprüft. Als Vergleichsprobe wurden Platten aus reinem HPDE geprüft.

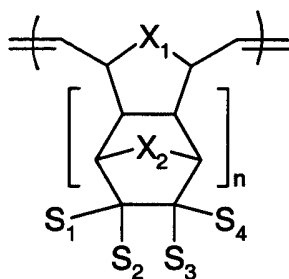
Die Lebendkeimzahlen KBE/ml (Kolonienbildende Einheiten pro Milliliter) wurden direkt nach dem Impfen (Start) bzw. nach 24 Stunden Inkubation für den HDPE / Polymer 3 Compound und für die Vergleichsprobe (reines HDPE) bestimmt (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8

	Staphylococcus aureus	Escherichia coli
Start [KBE/ml]	$3,5 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$
Vergleichsprobe HDPE [KBE/ml]	$5,64 \cdot 10^6$	$7,56 \cdot 10^6$
Compound [KBE/ml]	$3,00 \cdot 10^4$	$3,78 \cdot 10^6$

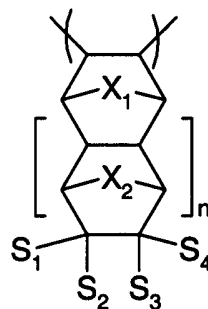
Patentansprüche:

1) Biozide Polymere enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten nach mindestens einer der Formeln 1 und 2



$n = 0, 1$

Formel 1



$n = 0, 1$

Formel 2

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O-, -S-, -N(R1)-,

-P(R1)-, =(C=C(R2)R3),

mit R1,R2,R3 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀

Alkyl, wobei R2 und R3 gleich oder verschieden sein können,

und wobei die Substituenten S1, S2, S3, S4 gleich oder verschieden sein können

mit S1, S2, S3, S4 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀ Alkyl, Cycloalkyl, Aalkyl, Alkylaryl, Aryl,

-a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d,

wobei mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4

-a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d ist,

- und wobei a sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C_2-C_{20} -Alkylen,
bevorzugt C_2-C_6 -Alkylen
das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren
Halogen-Gruppen,
oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20
Wiederholungseinheiten,
oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_k$ mit
 $k= 1-20$,
oder ein C_2-C_4 -Alkylenglykol oder C_2-C_4 -Polyalkylenglykol
mit 1-20 Wiederholungseinheiten,
oder ein Cycloalkylen,
oder ein Aralkylen,
oder ein Alkylarylen,
oder ein Arylen,
- und wobei b sein kann -O-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-, -CO-NH-, -NH-CO-,
-S-, -SO₂-, -SO-, -O-CS-O-,
-N(R₆)- mit R₆= H, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_6 -
Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkylaryl,
-O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -O-CS-NH-, -NH-CS-NH-,
-NH-C(NH)-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CS-O-,
- und wobei c sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkylen,
bevorzugt C_1-C_6 -Alkylen,
das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren
Halogen-Gruppen,
oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20
Wiederholungseinheiten,
oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_k$ mit
 $k= 1-20$,
oder ein C_2-C_4 -Alkylenglykol oder C_2-C_4 -Polyalkylenglykol
mit 1-20 Wiederholungseinheiten
oder ein Cycloalkylen,
oder ein Aralkylen,
oder ein Alkylarylen,

oder ein Arylen,

und wobei d sein kann

-e(R4)R5 mit e = N oder P,

wobei die Gruppe -e(R4)R5 sein kann ein Guanidiny-Rest -NH-C(NH)-NH₂, ein N-substituierter Guanidiny-Rest, ein Biguanidiny-Rest, ein Hydraziny-Rest -NH-NH₂ oder ein N-substituierter Hydraziny-Rest,

und wobei in der Gruppe -e(R4)R5

die Reste R4 und R5 gleich oder verschieden sein können mit R4, R5 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl, Cycloalkyl, Heteroaryl,

oder die Reste R4 und R5

gemeinsam mit N der Gruppe -N(R4)R5

einen Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyridin-, Azepin- oder Azepan- Ring bilden können, wobei der Stickstoff der Gruppe -N(R4)R5 in derartigen ungesättigten Ringen gegebenenfalls eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R4, R5 ausbilden und somit in der Gruppe -N(R4)R5 quaterniert vorliegen kann,

oder gemeinsam mit N der Gruppe -N(R4)R5 und mit einem oder mehreren weiteren unsubstituierten oder substituierten Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -S-, -NH-, -N(R7)- mit R7 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Cycloalkyl,

einen Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierten Piperazin-Ring bilden können, wobei der Stickstoff der Gruppe -N(R4)R5 in derartigen ungesättigten Ringen gegebenenfalls

eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R4, R5 ausbilden und somit in der Gruppe $-N(R4)R5$ quaterniert vorliegen kann ,

oder wobei d sein kann

ein 3-7 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Stickstoff- Heterocyclus, dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt, bevorzugt ein Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Heterocyclus,

oder ein 5-8 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus enthaltend N und eines oder mehrere weitere unsubstituierte oder substituierte Heteroatome aus der Gruppe

$-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R7)-$ mit $R7 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl , Aralkyl, Alkylaryl , Cycloalkyl,

dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt,

bevorzugt ein Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morphin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierter Piperazin- Heterocyclus,

und wobei die Substituenten S1 oder S2 gemeinsam mit den Substituenten S3 oder S4 die Gruppe $-CO-N(R8)-CO-$ bilden können

mit $R8 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl, $-f-d$, $-f-b-d$, $-f-c-d$, $-f-b-c-d$,

wobei b, c, d die oben angeführten Bedeutungen haben,

und f sein kann

ein geradkettiges oder verzweigtes C_3-C_{20} -Alkylen,

bevorzugt C_3-C_6 -Alkylen

das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen,

oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20

Wiederholungseinheiten,

oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_k-$ mit

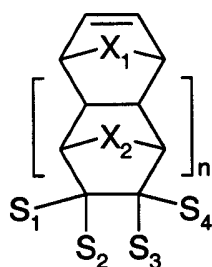
$k = 1-20$,

oder ein C₂-C₄-Alkylenglykol oder C₂-C₄-Polyalkylenglykol
 mit 1-20 Wiederholungseinheiten,
 oder ein Cycloalkylen,
 oder ein Aralkylen,
 oder ein Alkylarylen,
 oder ein Arylen,

sowie kationische Derivate und
 gesättigte Derivate dieser Polymere.

2) Biozide Polymere nach Anspruch 1, wobei n=0 ist.

3) Verbindungen der allgemeinen Formel 3,



n = 0,1

Formel 3

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O-, -S-, -N(R1)-,

-P(R1)-, =(C=C(R2)R3),

mit R1,R2,R3 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀

Alkyl, wobei R2 und R3 gleich oder verschieden sein
 können,

und wobei die Substituenten S1, S2, S3, S4 gleich oder verschieden sein können

mit S1, S2, S3, S4 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-

C₂₀ Alkyl, Cycloalkyl, Alkylaryl, Aralkyl, Aryl,

-CO-O-(R9)-NH(tert.Butyl), wobei R9 ein unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkylen ist, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen, bevorzugt ein C₁-C₆-Alkylen,

-CO-O-(CH₂)₂-NH(n-Butyl),

-CO-O-(CH₂)₃-NH(n-Butyl),

-CO-O-(CH₂)₄-NH(n-Butyl),

-CO-O-(3-(dimethylamino)-phenyl),

-CO-O-(CH₂)₂-(4-(dimethylamino)-phenyl),

-CO-O-(CH₂)₂-(1-piperazinyl),

-CO-O-(2-pyridyl),

-CO-O-(3-pyridyl),

-CO-O-(4-pyridyl),

-CO-O-(2-piperidyl),

-CO-O-(3-piperidyl),

-CO-O-(4-piperidyl),

-CO-O-(CH₂)₂-(3-indolyl),

-CO-O-(4-(2,2,6,6-tetramethyl)piperidyl),

-a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d,

wobei mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4 nicht H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl ist,

und wobei a sein kann

ein geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₂₀-Alkylen, dessen beide freien Valenzen sich an den beiden Enden einer Kette von mindestens 3 C-Atomen befinden, bevorzugt ein C₃-C₆-Alkylen, und das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen, oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20

Wiederholungseinheiten,

oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen -(O-CH₂)_k- mit

k= 1-20,

oder ein C₂-C₄-Alkylenglykol oder C₂-C₄-Polyalkylenglykol

mit 1-20 Wiederholungseinheiten,

oder ein Cycloalkylen,
 oder ein Aralkylen, dessen beide freien Valenzen sich an
 den beiden Enden einer Kette von mindestens 3 C-Atomen
 befinden,
 oder ein Alkylarylen,
 oder ein Arylen,

und wobei b sein kann -O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-, -NH-CO-,
 -S-, -SO₂-, -SO-, -O-CS-O-,
 -N(R₆)- mit R₆= H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-
 Alkyl, Aryl, Aralkyl,
 -O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -O-CS-NH-, -NH-CS-NH-,
 -NH-C(NH)-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CS-O-,

und wobei c sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkylen,
 bevorzugt C₁-C₆-Alkylen,
 das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren
 Halogen-Gruppen,
 oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20
 Wiederholungseinheiten,
 oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen -(O-CH₂)_k- mit
 k= 1-20,
 oder ein C₂-C₄-Alkylenglykol oder C₂-C₄-Polyalkylenglykol
 mit 1-20 Wiederholungseinheiten
 oder ein Cycloalkylen,
 oder ein Aralkylen,
 oder ein Alkylarylen,
 oder ein Arylen,

und wobei d sein kann

-e(R₄)R₅ mit e = N oder P,

wobei die Gruppe $-e(R_4)R_5$ sein kann ein GuanidinyI-Rest $-NH-C(NH)-NH_2$, ein N-substituierter GuanidinyI-Rest, ein BiguanidinyI-Rest, ein HydrazinyI-Rest $-NH-NH_2$ oder ein N-substituierter HydrazinyI-Rest,

und wobei in der Gruppe $-e(R_4)R_5$

die Reste R_4 und R_5 gleich oder verschieden sein können
mit $R_4, R_5 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl, Cycloalkyl, Heteroaryl,

oder die Reste R_4 und R_5

gemeinsam mit N der Gruppe $-N(R_4)R_5$
einen 3-7 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können,
bevorzugt einen Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Ring,

oder gemeinsam mit N der Gruppe $-N(R_4)R_5$ und mit einem oder mehreren weiteren unsubstituierten oder substituierten Heteroatomen aus der Gruppe $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R_7)-$,
mit $R_7 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl,
einen 5-8 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring,
bevorzugt einen Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierten Piperazin-Ring bilden können,

wobei der Stickstoff der Gruppe $-N(R_4)R_5$ in derartigen 3-7 gliedrigen und 5-8 gliedrigen ungesättigten Ringen gegebenenfalls eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R_4, R_5 ausbilden und somit in der Gruppe $-N(R_4)R_5$ quaterniert vorliegen kann,

oder wobei d sein kann

ein 3-7 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Stickstoff- Heterocyclus,

dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt,
bevorzugt ein Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Heterocyclus,

oder ein 5-8 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus enthaltend N und eines oder mehrere weitere unsubstituierte oder substituierte Heteroatome aus der Gruppe

-O-, -S-, -NH-, -N(R7)- mit R7 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkylaryl, Cycloalkyl,

dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt,

bevorzugt ein Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierter Piperazin- Heterocyclus,

und wobei die Substituenten S1 oder S2 gemeinsam mit den Substituenten S3 oder S4 die Gruppe -CO-N(R8)-CO- bilden können

mit R8 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀ Alkyl, Cycloalkyl, Alkylaryl, Aralkyl, Aryl,

-CO-O-(R9)-NH(tert.Butyl), wobei R9 ein unverzweigtes oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkylen ist, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen, bevorzugt ein C₁-C₆-Alkylen,

-CO-O-(CH₂)₂-NH(n-Butyl),

-CO-O-(CH₂)₃-NH(n-Butyl),

-CO-O-(CH₂)₄-NH(n-Butyl),

-CO-O-(3-(dimethylamino)-phenyl),

-CO-O-(CH₂)₂-(4-(dimethylamino)-phenyl),

-CO-O-(CH₂)₂-(1-piperaziny),

-CO-O-(2-pyridyl),

-CO-O-(3-pyridyl),

-CO-O-(4-pyridyl),

-CO-O-(2-piperidyl),

-CO-O-(3-piperidyl),

-CO-O-(4-piperidyl),
 -CO-O-(CH₂)₂-(3-indolyl),
 -CO-O-(4-(2,2,6,6-tetramethyl)piperidyl),
 -a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d,

wobei a, b, c, d die oben angeführten Bedeutungen haben.

4) Verbindungen der allgemeinen Formel 3 nach Anspruch 3,

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O-, -S-, -N(R1)-;

-P(R1)-, =(C=C(R2)R3),

mit R1,R2,R3 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀

Alkyl, wobei R2 und R3 gleich oder verschieden sein können,

und wobei die Substituenten S1, S2, S3, S4 gleich oder verschieden sein können

mit S1, S2, S3, S4 = H, -b-c-NH-tert.-Butyl,

wobei mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4

-b-c-NH-tert.-Butyl ist,

und wobei b sein kann

-O-, -O-CO-, -O-(CH₂)_n- mit n=1-6,

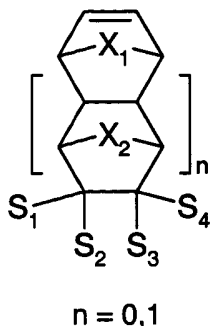
und wobei c sein kann

ein geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkylen,

bevorzugt C₁-C₆-Alkylen,

das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen.

5) Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel 3



Formel 3

zur Herstellung von bioziden Polymeren,

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O-, -S-, -N(R1)-,

-P(R1)-, =(C=C(R2)R3),

mit R1, R2, R3 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀

Alkyl, wobei R2 und R3 gleich oder verschieden sein

können,

und wobei die Substituenten S1, S2, S3, S4 gleich oder verschieden sein können

mit S1, S2, S3, S4 = H, geradkettiges oder verzweigtes

C₁-C₂₀ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl,

-a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d,

wobei mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4

-a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d ist,

und wobei a sein kann

ein geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₂₀-Alkylen,

bevorzugt C₃-C₆-Alkylen

das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren

Halogen-Gruppen,

oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20

Wiederholungseinheiten,

oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen -(O-CH₂)_k- mit

k= 1-20,

oder ein C₂-C₄-Alkylenglykol oder C₂-C₄-Polyalkylenglykol
mit 1-20 Wiederholungseinheiten,

oder ein Cycloalkylen,

oder ein Aralkylen,

oder ein Alkylarylen,

oder ein Arylen,

und wobei b sein kann

-O-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-, -CO-NH-, -NH-CO-,

-S-, -SO₂-, -SO-, -O-CS-O-,

-N(R₆)- mit R₆= H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-
Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkylaryl,

-O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -O-CS-NH-, -NH-CS-NH-,

-NH-C(NH)-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CS-O-,

und wobei c sein kann

ein geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkylen,

bevorzugt C₁-C₆-Alkylen,

das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren
Halogen-Gruppen,

oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20
Wiederholungseinheiten,

oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen -(O-CH₂)_k- mit

k= 1-20,

oder ein C₂-C₄-Alkylenglykol oder C₂-C₄-Polyalkylenglykol
mit 1-20 Wiederholungseinheiten,

oder ein Cycloalkylen,

oder ein Aralkylen,

oder ein Alkylarylen,

oder ein Arylen,

und wobei d sein kann

-e(R₄)R₅ mit e = N oder P,

wobei die Gruppe $-e(R_4)R_5$ sein kann ein Guanidiny-Rest $-NH-C(NH)-NH_2$, ein N-substituierter Guanidiny-Rest, ein Biguanidiny-Rest, ein Hydraziny-Rest $-NH-NH_2$ oder ein N-substituierter Hydraziny-Rest,

und wobei in der Gruppe $-e(R_4)R_5$

die Reste R_4 und R_5 gleich oder verschieden sein können
mit $R_4, R_5 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl, Cycloalkyl, Heteroaryl,

oder die Reste R_4 und R_5

gemeinsam mit N der Gruppe $-N(R_4)R_5$
einen 3-7 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können,
bevorzugt einen Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Ring,

oder gemeinsam mit N der Gruppe $-N(R_4)R_5$ und mit einem oder mehreren weiteren unsubstituierten oder substituierten Heteroatomen aus der Gruppe $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R_7)-$
mit $R_7 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl,
einen 5-8 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring,
bevorzugt einen Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierten Piperazin-Ring bilden können,

wobei der Stickstoff der Gruppe $-N(R_4)R_5$ in derartigen 3-7 gliedrigen und 5-8 gliedrigen ungesättigten Ringen gegebenenfalls eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R_4, R_5 ausbilden und somit in der Gruppe $-N(R_4)R_5$ quaterniert vorliegen kann,

oder wobei d sein kann

ein 3-7 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Stickstoff- Heterocyclus, dessen

Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt, bevorzugt ein Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan-Heterocyclus,

oder ein 5-8 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus enthaltend N und eines oder mehrere weitere unsubstituierte oder substituierte Heteroatome aus der Gruppe

-O-, -S-, -NH-, -N(R7)- mit R7 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Cycloalkyl,

dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt,

bevorzugt ein Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierter Piperazin- Heterocyclus,

und wobei die Substituenten S1 oder S2 gemeinsam mit den Substituenten S3 oder S4 die Gruppe -CO-N(R8)-CO- bilden können

mit R8 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl, -a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d,

wobei a, b, c, d die oben angeführten Bedeutungen haben.

6) Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel 3 nach Anspruch 5 zur Herstellung von bioziden Polymeren,

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O-, -S-, -N(R1)-,

-P(R1)-, =(C=C(R2)R3),

mit R1,R2,R3 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀ Alkyl, wobei R2 und R3 gleich oder verschieden sein können,

und wobei die Substituenten S1, S2, S3, S4 gleich oder verschieden sein können

mit S1, S2, S3, S4 = H, -b-c-NH-tert.-Butyl,

wobei mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4

-b-c-NH-tert.-Butyl ist,

und wobei b sein kann $-O-$, $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-O-(CH_2)_n-$ mit $n=1-6$,

und wobei c sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_1-C_6 -Alkyl, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen.

7) Biozides Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass es ein Homopolymer, ein Copolymer oder ein Pfropf-Copolymer ist.

8) Biozider Polymerblend bestehend aus mehreren bioziden Polymeren nach Anspruch 1 oder aus einem oder mehreren bioziden Polymeren nach Anspruch 1 und einem oder mehreren weiteren Polymeren.

9) Biozider Polymerblend nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Polymere Polyurethane, Polyolefine, Polyethylen, Polypropylen, Polysiloxan, Polystyrol, Polyacrylate, Polymethylmethacrylat, PVC, Polyamid oder Polyterephthalat sind.

10) Verfahren zur Herstellung biozider Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung gemäß Formel 3 nach Anspruch 5 einer ringöffnenden Metathesepolymerisation unterworfen wird.

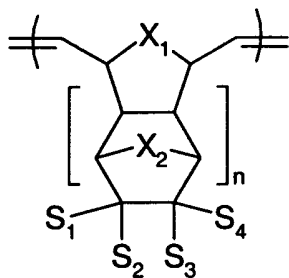
11) Verfahren zur Herstellung biozider Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung gemäß Formel 3 nach Anspruch 5 einer Additionspolymerisation unterworfen wird.

12) Verwendung der bioziden Polymere gemäß Anspruch 1 oder der bioziden Polymerblends gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von biozid wirksamen Erzeugnissen, Beschichtungen, Oberflächenmodifizierungen oder medizinischen oder kosmetischen Formulierungen.

13) Verwendung der bioziden Polymere gemäß Anspruch 1 oder der bioziden Polymerblends gemäß Anspruch 8 in dispergierter oder gelöster Form zur Desinfizierung in Brauch- oder Kühlwassersystemen.

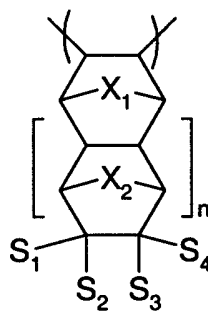
Patentansprüche:

1) Biozide Polymere enthaltend wiederkehrende Struktureinheiten nach mindestens einer der Formeln 1 und 2



$n = 0, 1$

Formel 1



$n = 0, 1$

Formel 2

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

$-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}_1)-$,

$-\text{P}(\text{R}_1)-$, $=(\text{C}=\text{C}(\text{R}_2)\text{R}_3)$,

mit $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$, geradkettiges oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$

Alkyl, wobei R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können,

und wobei die Substituenten $\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_3, \text{S}_4$ gleich oder verschieden sein können

mit $\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_3, \text{S}_4 = \text{H}$, geradkettiges oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$

Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl,

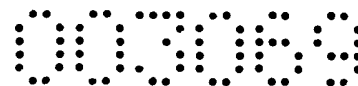
$-\text{a-d}$, $-\text{a-b-d}$, $-\text{b-c-d}$, $-\text{a-b-c-d}$,

wobei mindestens einer der Substituenten $\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_3, \text{S}_4$

$-\text{a-d}$, $-\text{a-b-d}$, $-\text{b-c-d}$, $-\text{a-b-c-d}$ ist,



- und wobei a sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C_2-C_{20} -Alkylen,
bevorzugt C_2-C_6 -Alkylen
das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren
Halogen-Gruppen,
oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20
Wiederholungseinheiten,
oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_k$ mit
 $k= 1-20$,
oder ein C_2-C_4 -Alkylenglykol oder C_2-C_4 -Polyalkylenglykol
mit 1-20 Wiederholungseinheiten,
oder ein Cycloalkylen,
oder ein Aralkylen,
oder ein Alkylarylen,
oder ein Arylen,
- und wobei b sein kann -O-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-, -CO-NH-, -NH-CO-,
-S-, -SO₂-, -SO-, -O-CS-O-,
-N(R₆)- mit R₆= H, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_6 -
Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkylaryl,
-O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -O-CS-NH-, -NH-CS-NH-,
-NH-C(NH)-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CS-O-,
- und wobei c sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkylen,
bevorzugt C_1-C_6 -Alkylen,
das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren
Halogen-Gruppen,
oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20
Wiederholungseinheiten,
oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_k$ mit
 $k= 1-20$,
oder ein C_2-C_4 -Alkylenglykol oder C_2-C_4 -Polyalkylenglykol
mit 1-20 Wiederholungseinheiten
oder ein Cycloalkylen,
oder ein Aralkylen,
oder ein Alkylarylen,



oder ein Arylen,

und wobei d sein kann

-e(R4)R5 mit e = N oder P,

wobei die Gruppe -e(R4)R5 sein kann ein GuanidinyI-Rest -NH-C(NH)-NH₂, ein N-substituierter GuanidinyI-Rest, ein BiguanidinyI-Rest, ein HydrazinyI-Rest -NH-NH₂ oder ein N-substituierter HydrazinyI-Rest,

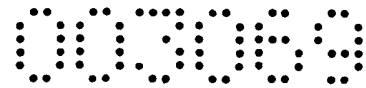
und wobei in der Gruppe -e(R4)R5

die Reste R4 und R5 gleich oder verschieden sein können
mit R4, R5 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl, Cycloalkyl, Heteroaryl,

oder die Reste R4 und R5

gemeinsam mit N der Gruppe -N(R4)R5
einen Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyridin-, Azepin- oder Azepan- Ring bilden können, wobei der Stickstoff der Gruppe -N(R4)R5 in derartigen ungesättigten Ringen gegebenenfalls eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R4, R5 ausbilden und somit in der Gruppe -N(R4)R5 quaterniert vorliegen kann,

oder gemeinsam mit N der Gruppe -N(R4)R5 und mit einem oder mehreren weiteren unsubstituierten oder substituierten Heteroatomen aus der Gruppe -O-, -S-, -NH-, -N(R7)-
mit R7 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Cycloalkyl,
einen Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierten Piperazin-Ring bilden können, wobei der Stickstoff der Gruppe -N(R4)R5 in derartigen ungesättigten Ringen gegebenenfalls



eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R4, R5 ausbilden und somit in der Gruppe $-N(R4)R5$ quaterniert vorliegen kann ,

oder wobei d sein kann

ein 3-7 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Stickstoff- Heterocyclus, dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt, bevorzugt ein Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan-Heterocyclus,

oder ein 5-8 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus enthaltend N und eines oder mehrere weitere unsubstituierte oder substituierte Heteroatome aus der Gruppe

$-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R7)-$ mit $R7 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl , Aralkyl, Alkylaryl , Cycloalkyl,

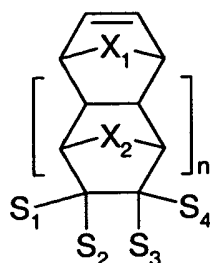
dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt,

bevorzugt ein Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierter Piperazin- Heterocyclus,

sowie kationische Derivate und gesättigte Derivate dieser Polymere.

2) Biozide Polymere nach Anspruch 1, wobei $n=0$ ist.

3) Verbindungen der allgemeinen Formel 3,



$n = 0, 1$

Formel 3

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

$-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}_1)-$,

$-\text{P}(\text{R}_1)-$, $=(\text{C}=\text{C}(\text{R}_2)\text{R}_3)$,

mit $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$, geradkettiges oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$

Alkyl, wobei R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können,

und wobei die Substituenten $\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_3, \text{S}_4$ gleich oder verschieden sein können

mit $\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_3, \text{S}_4 = \text{H}$, geradkettiges oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$

Alkyl, Cycloalkyl, Alkylaryl, Aralkyl, Aryl,

$-\text{CO-O-(R}_9\text{)-NH(tert. Butyl)}$, wobei R_9 ein unverzweigtes oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylen ist, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen, bevorzugt ein $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylen,

$-\text{CO-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH(n-Butyl)}$,

$-\text{CO-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH(n-Butyl)}$,

$-\text{CO-O-(CH}_2\text{)}_4\text{-NH(n-Butyl)}$,

$-\text{CO-O-(3-(dimethylamino)-phenyl)}$,

$-\text{CO-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-(4-(dimethylamino)-phenyl)}$,

$-\text{CO-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-(1-piperaziny)}$,

$-\text{CO-O-(2-pyridyl)}$,

$-\text{CO-O-(3-pyridyl)}$,

$-\text{CO-O-(4-pyridyl)}$,

-CO-O-(2-piperidyl),
 -CO-O-(3-piperidyl),
 -CO-O-(4-piperidyl),
 -CO-O-(CH₂)₂-(3-indolyl),
 -CO-O-(4-(2,2,6,6-tetramethyl)piperidyl),
 -a-d, -a-b-d, -b-c-d, -a-b-c-d,
 wobei mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4
 nicht H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀ Alkyl,
 Cycloalkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl ist,

und wobei a sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₂₀-Alkyl, dessen
 beide freien Valenzen sich an den beiden Enden einer Kette
 von mindestens 3 C-Atomen befinden,
 bevorzugt ein C₃-C₆-Alkyl,
 und das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist
 mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen,
 oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20
 Wiederholungseinheiten,
 oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen -(O-CH₂)_k- mit
 k= 1-20,
 oder ein C₂-C₄-Alkylenglykol oder C₂-C₄-Polyalkylenglykol
 mit 1-20 Wiederholungseinheiten,
 oder ein Cycloalkyl,
 oder ein Aralkyl, dessen beide freien Valenzen sich an
 den beiden Enden einer Kette von mindestens 3 C-Atomen
 befinden,
 oder ein Alkylaryl,
 oder ein Aryl,

und wobei b sein kann -O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-, -NH-CO-,
 -S-, -SO₂-, -SO-, -O-CS-O-,
 -N(R₆)- mit R₆= H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-
 Alkyl, Aryl, Aralkyl,
 -O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -O-CS-NH-, -NH-CS-NH-,
 -NH-C(NH)-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CS-O-,

und wobei c sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkylen,
bevorzugt C_1 - C_6 -Alkylen,
das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren
Halogen-Gruppen,
oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20
Wiederholungseinheiten,
oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_k-$ mit
 $k = 1-20$,
oder ein C_2 - C_4 -Alkylenglykol oder C_2 - C_4 -Polyalkylenglykol
mit 1-20 Wiederholungseinheiten
oder ein Cycloalkylen,
oder ein Aralkylen,
oder ein Alkylarylen,
oder ein Arylen,

und wobei d sein kann

$-e(R_4)R_5$ mit $e = N$ oder P ,

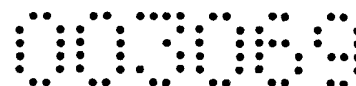
wobei die Gruppe $-e(R_4)R_5$ sein kann ein Guanidiny-Rest $-NH-C(NH)-NH_2$, ein
N-substituierter Guanidiny-Rest, ein Biguanidiny-Rest, ein Hydraziny-Rest $-NH-$
 NH_2 oder ein N-substituierter Hydraziny-Rest,

und wobei in der Gruppe $-e(R_4)R_5$

die Reste R_4 und R_5 gleich oder verschieden sein können
mit $R_4, R_5 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, Aralkyl,
Alkylaryl, Aryl, Cycloalkyl, Heteroaryl,

oder die Reste R_4 und R_5

gemeinsam mit N der Gruppe $-N(R_4)R_5$
einen 3-7 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können,



bevorzugt einen Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Ring,

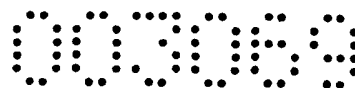
oder gemeinsam mit N der Gruppe $-N(R_4)R_5$ und mit einem oder mehreren weiteren unsubstituierten oder substituierten Heteroatomen aus der Gruppe $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R_7)-$, mit $R_7 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, einen 5-8 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring, bevorzugt einen Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierten Piperazin-Ring bilden können,

wobei der Stickstoff der Gruppe $-N(R_4)R_5$ in derartigen 3-7 gliedrigen und 5-8 gliedrigen ungesättigten Ringen gegebenenfalls eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R_4 , R_5 ausbilden und somit in der Gruppe $-N(R_4)R_5$ quaterniert vorliegen kann,

oder wobei d sein kann

ein 3-7 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Stickstoff- Heterocyclus, dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S_1 , S_2 , S_3 oder S_4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt, bevorzugt ein Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Heterocyclus,

oder ein 5-8 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus enthaltend N und eines oder mehrere weitere unsubstituierte oder substituierte Heteroatome aus der Gruppe $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R_7)-$ mit $R_7 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkylaryl, Cycloalkyl, dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S_1 , S_2 , S_3 oder S_4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt,



bevorzugt ein Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierter Piperazin- Heterocyclus.

4) Verbindungen der allgemeinen Formel 3 nach Anspruch 3,

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O-, -S-, -N(R1)-;

-P(R1)-, =(C=C(R2)R3),

mit R1,R2,R3 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀

Alkyl, wobei R2 und R3 gleich oder verschieden sein können,

und wobei die Substituenten S1, S2, S3, S4 gleich oder verschieden sein können

mit S1, S2, S3, S4 = H, -b-c-NH-tert.-Butyl,

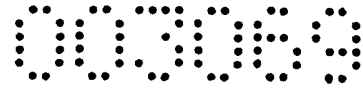
wobei mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4

-b-c-NH-tert.-Butyl ist,

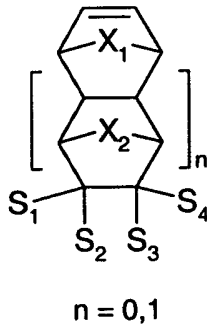
und wobei b sein kann -O-, -O-CO-, -O-(CH₂)_n- mit n=1-6,

und wobei c sein kann ein geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl,

das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen.



5) Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel 3



Formel 3

zur Herstellung von bioziden Polymeren,

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

$-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}(\text{R}_1)-$,

$-\text{P}(\text{R}_1)-$, $=\text{C}=\text{C}(\text{R}_2)\text{R}_3$,

mit $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{H}$, geradkettiges oder verzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$

Alkyl, wobei R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können,

und wobei die Substituenten $\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_3, \text{S}_4$ gleich oder verschieden sein können

mit $\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_3, \text{S}_4 = \text{H}$, geradkettiges oder verzweigtes

$\text{C}_1\text{-C}_{20}$ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl,

$-\text{a-d}$, $-\text{a-b-d}$, $-\text{b-c-d}$, $-\text{a-b-c-d}$,

wobei mindestens einer der Substituenten $\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_3, \text{S}_4$

$-\text{a-d}$, $-\text{a-b-d}$, $-\text{b-c-d}$, $-\text{a-b-c-d}$ ist,

und wobei a sein kann

ein geradkettiges oder verzweigtes $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ -Alkylen,

bevorzugt $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Alkylen

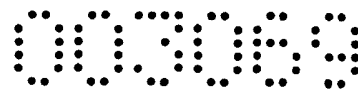
das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen,

oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20

Wiederholungseinheiten,

oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen $-(\text{O-CH}_2)_k-$ mit

NACHGEREICHT



$k = 1-20$,

oder ein C_2-C_4 -Alkylenglykol oder C_2-C_4 -Polyalkylenglykol
mit 1-20 Wiederholungseinheiten,

oder ein Cycloalkylen,

oder ein Aralkylen,

oder ein Alkylarylen,

oder ein Arylen,

und wobei b sein kann

-O-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-, -CO-NH-, -NH-CO-,

-S-, -SO₂-, -SO-, -O-CS-O-,

-N(R₆)- mit R₆ = H, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_6 -
Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkylaryl,

-O-CO-NH-, -NH-CO-NH-, -O-CS-NH-, -NH-CS-NH-,

-NH-C(NH)-NH-, -NH-CO-O-, -NH-CS-O-,

und wobei c sein kann

ein geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkylen,

bevorzugt C_1-C_6 -Alkylen,

das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren
Halogen-Gruppen,

oder ein Siloxan, ein Oligo- oder Polysiloxan mit 1-20

Wiederholungseinheiten,

oder Oxymethylen oder ein Polyoxymethylen $-(O-CH_2)_k-$ mit

$k = 1-20$,

oder ein C_2-C_4 -Alkylenglykol oder C_2-C_4 -Polyalkylenglykol
mit 1-20 Wiederholungseinheiten,

oder ein Cycloalkylen,

oder ein Aralkylen,

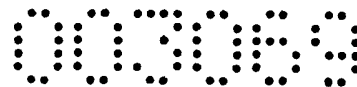
oder ein Alkylarylen,

oder ein Arylen,

und wobei d sein kann

-e(R₄)R₅ mit e = N oder P,

NACHGEREICHT



wobei die Gruppe $-e(R_4)R_5$ sein kann ein Guanidiny-Rest $-NH-C(NH)-NH_2$, ein N-substituierter Guanidiny-Rest, ein Biguanidiny-Rest, ein Hydraziny-Rest $-NH-NH_2$ oder ein N-substituierter Hydraziny-Rest,

und wobei in der Gruppe $-e(R_4)R_5$

die Reste R_4 und R_5 gleich oder verschieden sein können
mit $R_4, R_5 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, Aralkyl, Alkylaryl, Aryl, Cycloalkyl, Heteroaryl,

oder die Reste R_4 und R_5

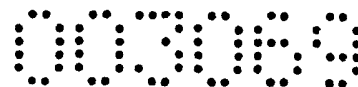
gemeinsam mit N der Gruppe $-N(R_4)R_5$
einen 3-7 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring bilden können,
bevorzugt einen Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan- Ring,

oder gemeinsam mit N der Gruppe $-N(R_4)R_5$ und mit einem oder mehreren weiteren unsubstituierten oder substituierten Heteroatomen aus der Gruppe $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-N(R_7)-$
mit $R_7 = H$, geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_{20} -Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl,
einen 5-8 gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ring,
bevorzugt einen Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierten Piperazin-Ring bilden können,

wobei der Stickstoff der Gruppe $-N(R_4)R_5$ in derartigen 3-7 gliedrigen und 5-8 gliedrigen ungesättigten Ringen gegebenenfalls eine Doppelbindung zu einem der Substituenten R_4, R_5 ausbilden und somit in der Gruppe $-N(R_4)R_5$ quaterniert vorliegen kann,

oder wobei d sein kann

ein 3-7 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Stickstoff- Heterocyclus, dessen



Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt, bevorzugt ein Azirin-, Aziridin-, Azet-, Dihydroazet-, Azetidin-, Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Piperidin-, Azepin, Azepan-Heterocyclus,

oder ein 5-8 gliedriger gesättigter oder ungesättigter Heterocyclus enthaltend N und eines oder mehrere weitere unsubstituierte oder substituierte Heteroatome aus der Gruppe

-O-, -S-, -NH-, -N(R7)- mit R7 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl, Aalkyl, Alkylaryl, Cycloalkyl,

dessen Bindung an die Komponente a, b oder c des Substituenten S1, S2, S3 oder S4 über einen Ring-Kohlenstoff erfolgt,

bevorzugt ein Oxazol-, Triazol-, Tetrazol-, Triazin-, Tetrazin-, Morpholin-, Thiomorpholin-, Imidazol-, Thiazol-, Thiadiazol-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Piperazin- oder N-substituierter Piperazin- Heterocyclus.

6) Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel 3 nach Anspruch 5 zur

Herstellung von bioziden Polymeren,

wobei X1 und X2 gleich oder verschieden sein können und wobei X1 und X2 sein können

-CH₂-, -CH₂-CH₂-, -O-, -S-, -N(R1)-,

-P(R1)-, =(C=C(R2)R3),

mit R1,R2,R3 = H, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀ Alkyl, wobei R2 und R3 gleich oder verschieden sein können,

und wobei die Substituenten S1, S2, S3, S4 gleich oder verschieden sein können

mit S1, S2, S3, S4 = H, -b-c-NH-tert.-Butyl,

wobei mindestens einer der Substituenten S1, S2, S3, S4

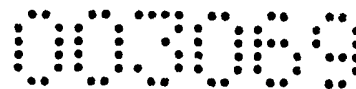
-b-c-NH-tert.-Butyl ist,

und wobei b sein kann

-O-, -O-CO-, -CO-O-, -O-(CH₂)_n- mit n=1-6,

und wobei c sein kann

ein geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkylen, bevorzugt C₁-C₆-Alkylen,



das gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit einer oder mehreren Halogen-Gruppen.

- 7)** Biozides Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass es ein Homopolymer, ein Copolymer oder ein Pfropf-Copolymer ist.
- 8)** Biozider Polymerblend bestehend aus mehreren bioziden Polymeren nach Anspruch 1 oder aus einem oder mehreren bioziden Polymeren nach Anspruch 1 und einem oder mehreren weiteren Polymeren.
- 9)** Biozider Polymerblend nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Polymere Polyurethane, Polyolefine, Polyethylen, Polypropylen, Polysiloxan, Polystyrol, Polyacrylate, Polymethylmethacrylat, PVC, Polyamid oder Polyterephthalat sind.
- 10)** Verfahren zur Herstellung biozider Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung gemäß Formel 3 nach Anspruch 5 einer ringöffnenden Metathesepolymerisation unterworfen wird.
- 11)** Verfahren zur Herstellung biozider Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung gemäß Formel 3 nach Anspruch 5 einer Additionspolymerisation unterworfen wird.
- 12)** Verwendung der bioziden Polymere gemäß Anspruch 1 oder der bioziden Polymerblends gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von biozid wirksamen Erzeugnissen, Beschichtungen, Oberflächenmodifizierungen oder medizinischen oder kosmetischen Formulierungen.
- 13)** Verwendung der bioziden Polymere gemäß Anspruch 1 oder der bioziden Polymerblends gemäß Anspruch 8 in dispergierter oder gelöster Form zur Desinfizierung in Brauch- oder Kühlwassersystemen.



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : C08F 32/08 (2006.1); A01N 25/10 (2006.1); C02F 1/00 (2006.1)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA:		
Recherchierter Prüfstoß (Klassifikation): A 01 N, C 02 F, C 08 F, C 08 G		
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPI, PAJ		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 17. Oktober 2005 eingereichten Ansprüchen 1 bis 13 erstellt.		
Kategorie ⁷⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	IILKER M.F., NÜSSLEIN K. TEW G.N. und COUGHLIN; "Tuning the Hemolytic and Antibacterial Activities of Amphiphilic Polynorbornene Derivatives", Journal of the American Chemical Society, 2004, Bd. 126, Seiten 15870-15875, 13. November 2004 (13.11.2004), [online] [aufgefunden am 2005-12-14]. Aufgefunden durch das Internet: URL: http://www.pse.umass.edu/tew/publications/Tew-JACS-2004-126-15870.pdf. <i>Das gesamte Dokument.</i> ----	1-13
Datum der Beendigung der Recherche: 15. Dezember 2005		☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): Dr. PUSTERER
⁷⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		