

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-511582

(P2004-511582A)

(43) 公表日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 18/65	C08G 18/65	4C081
AO1N 25/10	AO1N 25/10	4H011
AO1N 37/20	AO1N 37/20	4J027
AO1N 43/40	AO1N 43/40	4J034
AO1N 61/00	AO1N 61/00	D
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 96 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-515971 (P2002-515971)	(71) 出願人	500467390
(86) (22) 出願日	平成13年7月9日 (2001.7.9)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成15年1月27日 (2003.1.27)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/021666		アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-
(87) 国際公開番号	W02002/010244		3427, セント ポール, ピー. オー.
(87) 国際公開日	平成14年2月7日 (2002.2.7)		ボックス 33427, スリーエム セン
(31) 優先権主張番号	09/626, 026		ター
(32) 優先日	平成12年7月27日 (2000.7.27)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100087871
			弁理士 福本 積
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 殺生物性ポリウレタン組成物および使用方法

(57) 【要約】

ポリウレタンポリマーを含むポリマー性組成物はポリイソシアネート化合物およびポリ活性水素化合物から誘導された。ポリウレタン化合物は少なくとも1つの抗微生物性四級アンモニウム化合物を含む基により少なくとも部分的にエンドキャップされている。本発明のポリマー性組成物は自己支持型フィルムを形成することができる。ポリマー性組成物は、細菌類、糸状菌類、白カビ、藻類、真菌類等のような微生物を有効に死滅させるかまたは成育を防止するために、基材をコーティングするのに適切である。湿性、戸外環境で使用される構造材料を微生物からの変色または壊変保護するために、そして病原体の蔓延を軽減するために医療設備の表面用に、ポリマー性組成物は特に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

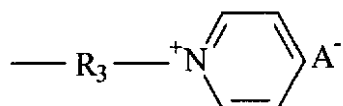
ポリイソシアネート化合物およびポリ活性水素化合物から誘導されたポリウレタンポリマーを含むポリマー組成物であって、前記ポリウレタンポリマーが、少なくとも 1 つの抗微生物性四級アンモニウム基を含む基で少なくとも部分的にエンドキャップされ、自己支持型フィルムを形成することができるポリマー組成物。

【請求項 2】

前記抗微生物性四級アンモニウム基が、 $-N^+(R_1)_2R_2A^-$ 、 $-N^+(R_2)_2R_1A^-$ 、

【化 1】

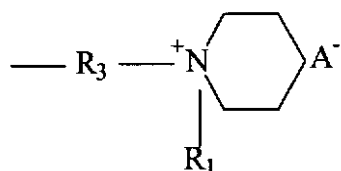
10



または

【化 2】

20



(式中、各 R_1 は独立して、任意に鎖中または鎖上で N、O および S により置換された C_{1-4} アルキル、ベンジル、 C_{1-4} 置換ベンジル、および $Ph-O-CH_2CH_2-$ であり、 Ph はフェニルであり、 R_2 は、任意に鎖中または鎖上で N、O および S により置換された C_{8-26} 直鎖もしくは分枝鎖アルキルまたは C_{8-30} アルアルキルであり、 R_3 は、 C_{8-26} アルキルが任意に鎖中または鎖上で N、O および S により置換された架橋基であり、そして A はアニオン系対イオンであり、ハロゲン、アルキルスルフェート、カルボキシレート、スルホネート、スルフェート、ホスホネートまたはホスフェートから選択される) から選択される、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

30

【請求項 3】

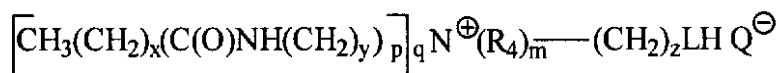
前記抗微生物性四級アンモニウム基が活性水素化合物から誘導され、ウレタン、尿素、チオ尿素またはチオウレタン官能基を通して前記ポリウレタンポリマーの末端位置に付加している、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

前記抗微生物性四級アンモニウム基が次式：

40

【化 3】



(式中、 m は 1 または 2 であり、 p は 0 または 1 であり、そして $m + p = 3$ という条件で $q = 1$ または 2 であり、 x は 6 ~ 20 であり、 y は 2 ~ 8 であり、 z は 2 ~ 10 であり、 L は O、S、 NR_5 または NH であり、 R_5 は C_{1-4} アルキルまたはベンジルであり、各 R_4 は独立して C_{1-4} アルキル、フェニルまたは C_{6-8} アルアルキルであり、そし

50

てQ⁺はハロゲン、アルキルスルフェートまたはカルボキシレート、スルホネート、スルフェート、ホスホネートまたはホスフェートである)の化合物に含まれる、請求項3に記載のポリマー組成物。

【請求項5】

前記抗微生物性四級アンモニウム基がアルキルアミドプロピルジメチルヒドロキシアルキルアンモニウム塩である、請求項3に記載のポリマー組成物。

【請求項6】

前記ポリウレタンポリマーがカチオン系安定化部分を含む、請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項7】

前記ポリマー組成物が水に分散されている、請求項6に記載のポリマー組成物。

10

【請求項8】

前記カチオン系安定化部分が約250～約5000gポリマー/当量の濃度で存在する、請求項6に記載のポリマー組成物。

【請求項9】

前記分散系が23～25で少なくとも4週間の期間、安定である、請求項7に記載のポリマー組成物。

【請求項10】

前記ポリウレタンポリマーが、

a. 前記ポリウレタンポリマーと前記ポリ活性水素化合物の反応により形成されるイソシアネート末端を有するプレポリマー、および

b. ポリ活性水素基を有する鎖延長剤

の反応生成物である、請求項1に記載のポリマー組成物。

20

【請求項11】

前記イソシアネート末端を有するプレポリマーの前記多官能性活性水素化合物がポリオール化合物であり、イソシアネート基と前記ポリオール化合物の活性水素基のモル比が少なくとも1.6である、請求項10に記載のポリマー組成物。

【請求項12】

前記抗微生物性四級アンモニウム基が活性水素化合物から誘導され、ウレタン、尿素、チオ尿素またはチオウレタン官能基を通して前記ポリマーの末端位置に付加している、請求項10に記載のポリマー組成物。

30

【請求項13】

前記鎖延長剤がアルキレンポリアミン、アリーレンポリアミン、アルアルキレンポリアミン、ジカルボン酸ジヒドラド、またはそれらの混合物から選択される、請求項10に記載のポリマー組成物。

【請求項14】

前記鎖延長剤上のポリ活性水素基と前記イソシアネート末端を有するプレポリマー上のイソシアネート基の比率が0.8～1.2である、請求項10に記載のポリマー組成物。

【請求項15】

前記ポリウレタンポリマーが水に分散されたカチオン系安定化部分を含む、請求項10に記載のポリマー組成物。

40

【請求項16】

前記ポリイソシアネート化合物がイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット誘導体、4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート、トルエン2,4-ジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、3,5-トリイソシアナトシクロヘキサン-s-トリオンまたはそれらの混合物から選択される、請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項17】

少なくとも1つの抗微生物性四級アンモニウム基が付加重合基上に位置し、前記ポリウレ

50

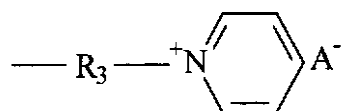
タンポリマーがモノオールビニル系化合物から誘導され、前記ポリウレタンポリマーを形成するために使用されるイソシアネートの全当量が、前記ポリウレタンポリマーおよび前記モノオールまたはポリオールビニル系化合物を形成するために使用される前記ポリ活性水素化合物により寄与される活性水素基の当量より大きく、付加重合基が前記モノオールまたはポリオールビニル系化合物と少なくとも 1 つの抗微生物性四級アンモニウム基を有するビニル系化合物の反応により形成される、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 18】

前記ビニル系化合物の 1 つの抗微生物性四級アンモニウム基が、 $-N^+(R_1)_2 R_2 A^-$ 、 $-N^+(R_2)_2 R_1 A^-$ 、

【化 4】

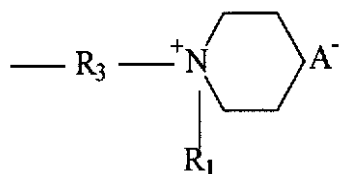
10



または

【化 5】

20



(式中、各 R_1 は独立して、任意に鎖中または鎖上で N、O および S により置換された C 1 ~ C 4 アルキル (例えば、ヒドロキシエチル)、ベンジル、C 1 ~ C 4 置換ベンジル、および $Ph-O-CH_2CH_2-$ であり、Ph はフェニルであり、 R_2 は、任意に鎖中または鎖上で N、O および S により置換された C 8 ~ C 26 直鎖もしくは分枝鎖アルキルまたは C 8 ~ C 30 アルアルキルであり、 R_3 は、C 8 ~ C 26 アルキルが任意に鎖中または鎖上で N、O および S により置換された架橋基であり、そして A はアニオン系対イオンであり、ハロゲン、アルキルスルフェート、カルボキシレート、スルホネート、スルフェート、ホスホネートまたはホスフェートから選択される) から選択される、請求項 17 に記載のポリマー組成物。

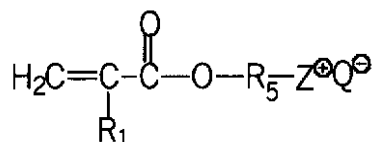
30

【請求項 19】

前記抗微生物性四級アンモニウム基を有するビニル系化合物が次式：

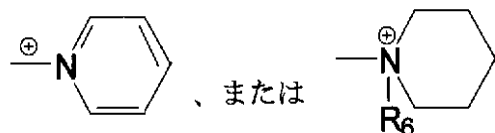
【化 6】

40



(式中、 R_1 は H または CH_3 であり、 R_5 は C 2 ~ 8 アルキレンであり、 Q^- はハロゲン、アルキルスルフェート、アルキルスルホネートまたはカルボキシレートであり、 Z^+ は $-N^+(R_4)_2 R_3$ 、 $-N^+R_4(R_3)_2$ 、

【化 7】



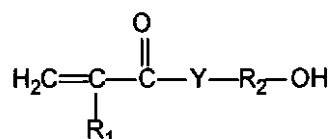
であり、 R_3 は C_{8-20} アルキル、ベンジルまたは置換ベンジルであり、 R_6 は H または C_{1-4} アルキルである) のアルキルアミノアクリレートである、請求項 17 に記載のポリマー組成物。

【請求項 20】

10

前記モノオールビニル系化合物が、アリルアルコール、アリルアミンまたは次式：

【化 8】



(式中、

20

Y は O または NH であり、

R_1 は H または CH_3 であり、

R_2 は C_{2-8} アルキレンである) のヒドロキシアルキルアクリル系化合物あるいはそれらの混合物である、請求項 17 に記載のポリマー組成物。

【請求項 21】

前記モノオールビニル系化合物がヒドロキシエチルメタクリレートまたはヒドロキシエチルアクリレートである、請求項 20 に記載のポリマー組成物。

【請求項 22】

前記アルキルアミノアクリレートが N, N - ジメチル - N - ヘキサデシル - N - プロピルメタクリレートアンモニウム塩またはアルキルアミドプロピルジアルキル四級アンモニウム - アルキル - o - カルバマト N - エチルメタクリレートである、請求項 19 に記載のポリマー組成物。

30

【請求項 23】

前記ポリイソシアネート化合物がイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット誘導体、4, 4' - メチレンジフェニルジイソシアネート、トルエン 2, 4 - ジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 3, 5 - トリイソシアナトシクロヘキサン - s - トリオンまたはそれらの混合物から選択される、請求項 17 に記載のポリマー組成物。

【請求項 24】

40

前記ポリイソシアネート化合物の少なくとも 1 つのイソシアネート基が、殺生物性四級アンモニウム基を有するモノオールと結合されている、請求項 17 に記載のポリマー組成物。

【請求項 25】

前記モノオールがアルキルアミドプロピルジメチルヒドロキシアルキルアンモニウム塩である、請求項 24 に記載のポリマー組成物。

【請求項 26】

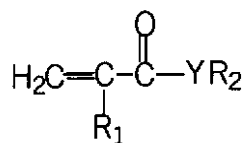
前記多官能性水素化合物が少なくとも 1 つのポリオールビニル系化合物である、請求項 17 に記載のポリマー組成物。

【請求項 27】

50

前記ポリオールビニル系化合物が、グリセロールモノアリエーテル、N,Nジメチルオール-1ブテン、4(N,N-ジヒドロキシアルキルアミノメチル)スチレン、または一般式：

【化9】



10

(式中、

YはOまたはNHであり、

R₁はHまたはCH₃であり、

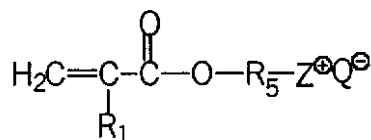
R₂は-CH₂CH₂N(CH₂CH₂X)₂、-(CH₂CH(OR₃)CH₂O)_n-CH₂CH(OR₃)CH₂OR₃であり、XはOH、NH₂またはOHもしくはNH₂のアルコキシ化誘導体であり、各R₃は独立して-(C(O))_LR₄またはHであり、R₄はC₁-₁₈アルキルであり、少なくとも2つのR₃基がHであり、そしてnが0~10である)のアクリル系化合物、あるいはそれらの混合物から選択される、請求項26に記載のポリマー組成物。

20

【請求項28】

前記抗微生物性四級アンモニウム基を有するビニル系化合物が次式：

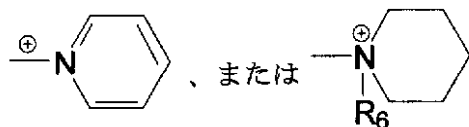
【化10】



(式中、R₁はHまたはCH₃であり、R₅はC₂-₈アルキレンであり、Q⁻はハロゲン、アルキルスルフェート、アルキルスルホネートまたはカルボキシレートであり、Z⁺は-N⁺(R₄)₂R₃、-N⁺R₄(R₃)₂、

30

【化11】



であり、

R₃はC₈-₂₀アルキル、ベンジルまたは置換ベンジルであり、

40

R₆はHまたはC₁-₄アルキルである。)のアルキルアミノアルキルアクリレートである、請求項27に記載のポリマー組成物。

【請求項29】

前記ポリマー組成物が水溶性である、請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項30】

前記ポリマー組成物が非水溶性である、請求項1に記載のポリマー組成物。

【請求項31】

ポリイソシアネート化合物、ポリ活性水素化合物から誘導され、ペンダント付加ポリマー鎖を有するポリウレタンポリマーを含むポリマー組成物であって、前記ポリウレタンポリマーが、ポリイソシアネートおよびポリ活性水素化合物から誘導され、前記ポリ活性水素

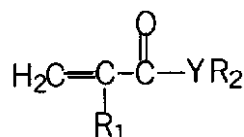
50

化合物が前記ポリオールビニル系化合物を含み、そして前記ペンダント付加ポリマー鎖が前記ポリオールビニル系化合物と少なくとも1つの抗微生物性四級アンモニウム基を有するビニル系化合物との反応から誘導されるポリマー組成物。

【請求項32】

前記ポリオールビニル系化合物が、グリセロールモノアリエーテル、N,Nジメチルオール-1ブテン、4(N,N-ジヒドロキシアルキルアミノメチル)スチレン、または一般式：

【化12】



10

(式中、

YはOまたはNHであり、

R₁はHまたはCH₃であり、

R₂は-CH₂CH₂N(CH₂CH₂X)₂、-(CH₂CH(OR₃)CH₂O)_n-CH₂CH(OR₃)CH₂OR₃であり、XはOH、NH₂またはOHもしくはNH₂のアルコキシル化誘導体であり、各R₃は独立して-(C(O))_LR₄またはHであり、R₄はC₁₋₁₈アルキルであり、少なくとも2つのR₃基がHであり、L=0または1であり、そしてnが0~10である)のアクリル系化合物、から選択される、請求項31に記載のポリマー組成物。

20

【請求項33】

前記抗微生物性四級アンモニウム基が約1000~20,000gポリマー/抗微生物性四級アンモニウム基当量の濃度で存在する、請求項31に記載のポリマー組成物。

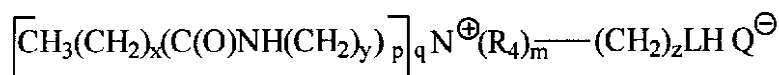
【請求項34】

モノ活性水素化合物から誘導された前記ポリウレタンポリマーに共有結合した殺生物性四級アンモニウム基を有する、請求項31に記載のポリマー組成物。

【請求項35】

前記モノ活性水素化合物が次式：

【化13】



30

(式中、mは1または2であり、pは0または1であり、そしてm+q=3という条件でq=1または2であり、xは6~20であり、yは2~8であり、zは2~10であり、LはO、S、NR₅またはNHであり、R₅はC₁₋₄アルキルまたはベンジルであり、各R₄は独立してC₁₋₄アルキル、フェニルまたはC₆₋₈アルアルキルであり、そしてQ⁻はハロゲン、アルキルスルフェートまたはカルボキシレート、スルホネート、スルフェート、ホスホネートまたはホスフェートである)の化合物を含む、請求項34に記載のポリマー組成物。

40

【請求項36】

前記モノ活性水素化合物がアルキルアミドプロピルジメチルヒドロキシアルキルアンモニウム塩である、請求項34に記載のポリマー組成物。

【請求項37】

前記ポリウレタンポリマーが水に分散されているカチオン系安定化部分を含む、請求項31に記載のポリマー組成物。

50

【請求項 38】

前記カチオン系安定化部分が約 250 ~ 約 5000 g ポリマー / カチオン系安定化部分当量の濃度で存在する、請求項 37 に記載のポリマー組成物。

【請求項 39】

前記多官能性活性水素化合物が、ポリオレフィンポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、イソフタル酸および / またはテレフタル酸をベースとするポリエステルポリオール、ポリジメチルシロキサンをベースとするポリオール、ポリエーテルポリオールおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 31 に記載のポリマー組成物。

【請求項 40】

前記抗微生物性活性が浸出性ではなく、従って永続的である、請求項 31 に記載のポリマー組成物。 10

【請求項 41】

請求項 1 に記載のポリウレタン組成物を含む殺生物性ポリウレタンポリマーの水性分散系で基材をコーティングすることを含む、基材における微生物の成育を抑制する方法。

【請求項 42】

請求項 1 に記載のポリマー組成物でコートされた基材を含む物品。

【請求項 43】

前記基材がルーフィングフェルト、ルーフィングシングル、ルーフィング粒剤、タイル、コンクリート、金属、ポリマー、布、繊維または木材である、請求項 42 に記載の物品。

【請求項 44】

前記基材が医薬用物品である、請求項 42 に記載の物品。 20

【請求項 45】

ポリイソシアネート化合物およびポリ活性水素化合物から誘導されたポリウレタンポリマーを含むポリマー組成物であって、前記ポリウレタンポリマーが、少なくとも 1 つの抗微生物性四級アンモニウム基を含む基で少なくとも部分的にエンドキャップされ、そして前記ポリマー組成物が水溶性であるポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、表面に適用することができ、組成物中に組み入れることができ、またはグラム陽性およびグラム陰性の両方の細菌類、真菌類および藻類のような微生物の成育を抑制するためのペンダント四級アンモニウム塩を有する殺生物活性ポリウレタンポリマーに関する。 30

【0002】

発明の背景

湿潤環境または湿性表面における細菌類、糸状菌類、白カビおよび藻類のような微生物の制御は、長い間、重要問題であった。フェノール、ヨウ素、または四級アンモニウム化合物ならびにスズおよび水銀のような重金属を含有する殺生物性組成物が使用されてきたが、これらは永続性に欠けるという欠点を被り、保護を維持するためには定期的に再適用されなければならない。加えて、これらの化合物の多くは高等生物に有毒である。湿潤およびコート表面上でゆっくりと放出される殺生物剤を包括するポリマーコーティングは、Oakesらの米国特許第 5,061,485 号および Patelらの米国特許第 5,585,407 号による特許文献に記載されている。このコーティングは一般的に、コーティングの品質を改良するか、その除去を容易にする官能基を有するアクリレートコポリマーである。保護の持続性は延長されたものの、この殺生物剤はこれらのコーティングから浸出し、コーティングはその殺生物特性を維持するために定期的に更新されなければならない。さらに、放出性抗微生物性化合物を有するコーティングが、ルーフィングフェルトまたはランバーのような戸外表面で使用される場合、抗微生物性物質は、所望の植物相および動物相に潜在的悪影響を伴って環境に放出され得る。 40

【0003】

活性抗微生物性基材とポリマーコーティングを化学的に結合させることにより、これらの 50

欠損を克服するために様々な試みがなされてきた。ペンダント四級アンモニウム塩を有するポリシロキサンポリマーは、N o h rらの米国特許第5,569,732号およびG e t t i n g sらの米国特許第5,013,459号により開示されている。これらの特許に開示されたポリマーは、繊維、不織布およびガラスまたはセラミック表面に適用されている。四級アンモニウム塩基を有するビニルベンゼンからのポリマーおよびコポリマーは、S h e l d o nらの米国特許第4,532,128号により、様々な医薬用およびパーソナルケア製品での使用に関して開示されている。

【0004】

殺生物特性を有するポリウレタンコーティングは、N u r d i nら、J o u r n a l o f A p p l i e d P o l y m e r S c i e n c e、50巻、651(1993)により報告された。このポリウレタンはジヒドロキシテレキレックポリブタジエンから製造され、その四級アンモニウムテトラメチルジシロキサンはウレタンポリマーを形成する前にグラフト化される。N u r d i nらのポリウレタンはより高官能性であり、架橋された熱硬化性物質を形成する。同様に、W a n gおよびL i n、J o u r n a l o f P o l y m e r R e s e a r c h、5巻、177(1998)は、ポリウレタンから製造された抗微生物性布仕上を報告し、その四級アンモニウムシロキサンは、グラフト化されたエピクロロヒドリンを通してポリマー鎖へと付加される。W a n gおよびL i nは、それらのポリウレタンを表面に適用するための溶液を形成するためにジメチルホルムアミドを使用する。これらの参考文献においては、四級アンモニウム基をポリウレタンポリマーに付加するために、むしろ複雑かつ比較的高価な化学が使用されている。

10

20

【0005】

ペンダント四級アンモニウム基を有する、アクリレートモノマーを有する重合性組成物は、I m a z a t oらの米国特許第5,408,022および第5,494,987号に記載されている。I m a z a t oの組成物は、一般的に、医薬用物品の表面に適用するのに、特に歯科用カリエス用の修復材料として有用な非放出性抗微生物性ポリマーを提供する。様々な架橋性コポリマー組成物が記載されている。各分子末端にアクリレート基を有するポリウレタンは、アクリレートポリマーの二官能性架橋剤として使用され、そして抗微生物性ポリマーの硬度、強度および熱抵抗性のようなアクリレートポリマーの特性が意図された使用の要求条件により変化することを可能にする。これらの物質は完全にエンドキャップされている。開示された化学に基づき、これらの組成物は水性分散系を形成せず、そしてコーティングとして適用された場合、表面にて硬化されるか、または重合される。

30

【0006】

ペンダント四級アンモニウム基を有する殺生物活性コーティング組成物は、海水に浸水された表面の処理用に、戸外使用を意図された構造材料として、ヘルスケア設備の環境表面として、そしてHVAC系ダクトの処理用に、S t o v i c e kの米国特許第5,084,096号に記載されている。アルキレン基により直接結合されたアルキルまたはアリールアルキル四級アンモニウム基を有するジオールモノマーの繰り返し単位をポリエステル、ポリエーテルおよびポリウレタンポリマーの骨格鎖に組み入れるコーティング組成物が開示されている。このジオールモノマーはポリマー形成に関して限定的効用を有し、同様に、ポリマーコーティングの特性を変化させる能力を制限する。

40

【0007】

本発明のポリマーは、低濃度の残留抽出性物質を伴う、好ましくは残留抽出性物質を伴わない純粋な形態で、比較的容易に製造される。先行技術は、特定用途にコーティングの特性を適合させるためにポリマー構造を変化させる付加的能力を有する固定化または結合された殺生物性四級基を有するポリウレタンコーティング組成物を教示することに関して不足している。加えて先行技術は、少なくとも部分的に殺生物性四級アンモニウム基を含むビニル系モノマーの重合から誘導された共有結合ポリマー基を有するフィルム形成ポリウレタンポリマーを教示することに関して不足している。さらに、従来技術は、水性分散系または溶液を形成でき、従って、潜在的に可燃性および有毒な溶媒を使用する必要を排除する、結合された殺生物性四級アンモニウム基を有するポリウレタンコーティング組成物

50

を教示していない。

【0008】

発明の概要

発明の態様の記載において、ある用語はここに定義される意味を有するだろう。

【0009】

「活性水素」は、WollerによりJournal of the American Chemical Society、49巻、3181(1927)において記載されたZerewitnof試験により、著しい活性を示す部分(化合物または官能基)を指す。かかる活性水素部分の例としては、ヒドロキシル基、一級および二級アミン、メルカプタン等がある。1つの化合物が、同一または異なる官能基の多数の活性水素を有し得る。

10

【0010】

本明細書で使用される場合、「鎖延長剤」は、約2~4、より好ましくは2~3、そして最も好ましくは約2の官能性を有し、そして一般的に約30~2000、好ましくは30~1000の分子量を有するポリ活性水素化合物を意味する。好ましい鎖延長剤は、多官能性アルコール、アミンまたはカルボン酸ヒドラジドである。鎖延長(chain extending)は鎖伸長(chain lengthening)と同義である。

【0011】

「ポリオール」および「ポリ活性水素化合物」は、イソシアネート部分との反応が可能な1以上の活性水素部分を有する多官能性化合物を指す。

20

【0012】

「モノオール」は、ウレタン、尿素、チオウレタン、チオ尿素または同様の部分をイソシアネート部分と反応できる単一の活性水素部分を有する化合物を指す。イソシアネートに対する反応性に関して、この化合物が「一官能性」であることが特記されるべきである。従って、2つの反応基(ビニルおよびヒドロキシル)を有し、その1つのみがイソシアネートと反応性であるかかるヒドロキシエチルアクリレートも、一官能性と称される。

【0013】

「ポリウレタン」は一般的に、ポリイソシアネートおよびポリオールの反応生成物を指す。

【0014】

本明細書で使用される場合、「分散された、または分散系」は一般的に、バルク基材である第二相中に1つの相が分散された微細に分配された粒子を含む二相系を意味する。粒子は分散または内部相であり、バルク基材は連続または外部相である。本発明において、連続相は水または水性混合物である。「分散系」は、必ずしも全体的にポリウレタンポリマーが非水溶性である必要がなく、少なくともいくつかのポリマーが連続相に可溶性であり得ることも意味する。

30

【0015】

「殺生物性」および「抗微生物性」は、制限なしに細菌類、真菌類、白カビ、糸状菌類および藻類のような微生物の成育を制御するか、または死滅させることができる、本発明により熟考されたいずれかの組成物の能力を指す。

40

【0016】

本発明で使用される場合、「溶液」は、それらが均質な単一相を形成するように溶媒相に可溶性である物質を指す。

【0017】

「基材」は、本発明により熟考された組成物が適用されるいずれかの表面を指す。

【0018】

「ペンダント」は、本発明により熟考されたいずれかのポリウレタンポリマーに共有結合した部分を指す。

【0019】

本明細書で使用される場合、「ポリオールビニル系化合物」は、ビニルおよび少なくとも

50

2つの活性水素官能基の両方を有する単一化合物を指す。

【0020】

本明細書で使用される場合、「モノオールビニル系化合物」は、単一活性水素基および少なくとも1つのビニル基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)を有する単一化合物を指す。

【0021】

「自己支持型フィルム」は、適切に低い表面エネルギーのリリースライナー上に組成物が乾燥された場合、そのように形成されて一度リリースライナーから取外されたフィルムがそれ自体の重量を支持することができることを意味する。

【0022】

本発明は、ポリイソシアネート化合物およびポリ活性水素化合物から誘導されたポリウレタンポリマーを含むポリマー組成物を提供する。ポリウレタン化合物は、少なくとも1つの抗微生物性四級アンモニウム化合物を含む基で少なくとも部分的にエンドキャップされている。本発明の好ましいポリマー非水溶性組成物は、自己支持型フィルムを形成できる。

10

【0023】

細菌類、糸状菌類、白カビ、真菌類および藻類のような微生物の成育からの長期間の保護を提供するために、本発明のポリウレタンポリマーを基材に適用することができる。好ましい抗微生物性ポリウレタンポリマーは水分散性または水溶性であり、水溶液または好ましくは水性分散系として適用され得る。あるいは、それらは分散系または溶液の形態で純粋な、または混合された溶媒系から適用されてもよい。本発明のある非水溶性組成物が基材に適用されてもよく、そして乾燥時には保護接着性ポリマーフィルムを形成するだろう。本発明からの分散系は、周囲温度でフィルムを形成することができる。フィルムの不粘着時間(すなわち、その後はフィルムがいずれの質量も移動せず、そして手で軽く触れた時にも粘着感を示さない)は、温度、湿度およびフィルムの厚さに依存する。25において約50%の湿度では、約0.14mmの厚いフィルムを形成するコーティングは1時間半、不粘着であるのに対し、乾燥して約0.06mmの薄さのフィルムを形成するコーティングは1時間以内は不粘着である。非水溶性ポリマーフィルムは耐磨耗性であり、外観を損ねることなく、木材、金属、セラミック、繊維および布を含む広範囲の基材に優れた粘着性を示す。

20

【0024】

ポリマー鎖または骨格鎖に沿って末端または中間位置のいずれかで、ポリウレタンポリマーにペンダントした共有結合抗微生物活性四級アンモニウム基の有効量から、ポリウレタンポリマーは抗微生物特性を誘導する。1つの実施形態において、ペンダント殺微生物性四級アンモニウム基は、ポリウレタンポリマー骨格鎖に沿って側鎖として生じ得る。もう1つの実施形態において、ペンダント四級アンモニウム基は末端位にあってよい。さらにもう1つの実施形態において、抗微生物性四級アンモニウム基は、ポリウレタンポリマー骨格鎖に沿って側鎖として、そしてまた末端位において生じ得る。ポリマーは直鎖であっても分枝鎖であってもよく、耐加水分解性および粘着性を改良するために芳香族ポリオール、アルカンポリオール、ポリシロキサンプリオールのような付加的官能基を有してよい。水性分散性を促進するために、カチオン系または非イオン系の基およびそれらの組み合わせをポリウレタンポリマー中に組み入れることができる。水性分散系は、空気の品質および本発明を使用する個人に悪影響を及ぼす揮発性物質を寄与する有機溶媒を殆どまたは全く含まないので好ましい。

30

【0025】

ある実施形態において、四級アンモニウム基は非水溶性ポリマー骨格鎖に共有結合されており、抗微生物性が非浸出性となり、従って、それが適用される表面に持続性の抗微生物特性の保護が提供される。これは、コーティングの寿命に関して抗微生物活性物質を定期的に補充する必要を排除する。さらに、コーティングの一部として抗微生物性物質を固定化することにより、使用の間、潜在的に有害な物質の環境への放出がなくなる。コーティングが戸外で使用されるか、または特にその使用がヒトまたは他の高等動物に接触を生じ

50

るような場合、これは特に望ましい。

【0026】

最も都合よい本発明のポリウレタンポリマーは、ポリイソシアネートおよびポリ活性水素化合物からのポリウレタンプレポリマーの形成により調製され、これは分子量増加のために鎖延長される。活性水素化合物としては、1以上のヒドロキシル基、ビニル系モノオールまたはビニル系ポリオールを有する四級アンモニウム化合物が含まれてよい。ペンダントビニル系基を有するプレポリマーはさらに、抗微生物性四級アンモニウム官能性を有するビニル系モノマーならびに他の非四級アンモニウム含有ビニル系モノマーと重合されてよい。好ましい実施形態において、ポリウレタンプレポリマーは、抗微生物性四級アンモニウム基を含む化合物との反応により部分的にエンドキャップ（すなわち、鎖末端処理）されている。適切な抗微生物性四級アンモニウム基とは、（例えば、遊離ラジカル重合により）ビニル系基および抗微生物性四級アンモニウム基を含む化合物と後続反応する、モノ活性水素官能性四級抗微生物性化合物またはビニル系モノオールを含む。残りのイソシアネート基と鎖延長剤との反応により、ポリウレタンプレポリマーの分子量は増加する。四級アンモニウム基の組み入れの後、前または同時に鎖延長が生じ得る。好ましい鎖延長剤としては、ジヒドラジドジカルボン酸、ポリオールおよびポリアミンのようなポリ活性水素化合物を含む。

10

【0027】

本発明は、本明細書に記載されているように、ポリマーに共有結合およびペンダントされた殺生物性四級アンモニウム基を含む殺生物性ポリウレタンポリマーの水性分散系を基材に適用することを含む、基材上での微生物の成育を制御する方法も熟考する。

20

【0028】

発明の詳細な説明

発明の好ましい実施形態を、ポリマー組成物の成分に関して以下に詳細に記載する。ポリマーはしばしば、それらの重合方法により、段階成長型または付加型のいずれかとして分類される。付加重合は、不飽和モノマーの連鎖付加反応により続行し、重合の位置は比較的少数の成長ポリマー鎖に位置する活性伝搬性中心である。成長ポリマー鎖が特定の重合反応の分子量特性を達成したら、その鎖の重合は終了し、そして新しい鎖が開始する。ビニル系化合物は通常、付加重合によりポリマーを形成する。一方、段階成長重合は段階的反応により続行し、全ての成長ポリマー鎖が同時に関係する。二量体、三量体、四量体等が形成され、そして反応の終わりのみに高分子量が達成される。ポリウレタンポリマーは典型的に、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物間の段階的重合により形成される。この特性は、モノマーの選択およびそれらの付加順序にかなりの柔軟性を提供し、最終ポリマーに所望の特性を付与する。水溶性から極めて非水溶性に変化するポリマーはもちろん、非常に耐磨耗性の硬質物質から柔軟かつ弾性な製品まで広範囲に変化する特性を有するポリマーを形成することができる。

30

【0029】

請求された発明は、ポリマーに共有結合した抗微生物性四級アンモニウム基を有するポリウレタン組成物を提供する。抗微生物性四級アンモニウム基は、四級アンモニウム基を含むモノオールの使用を通して末端位置で、さらに重合性不飽和基および抗微生物性四級アンモニウム基の両方を含む化合物と付加重合された末端位置上に反応したビニル系モノオールの使用を通して末端位置で、重合性不飽和基および抗微生物性四級アンモニウム基の両方を含む化合物と付加重合されたポリウレタン骨格鎖中に反応したビニル系ポリオールの使用を通してポリウレタン骨格鎖に沿う側鎖として、またはそれらの組み合わせで、ポリウレタン骨格鎖に結合している。ポリマーコーティングの物理特性を変化させるために、当業者は重合の方法または機構を選択することができる。従って、重合の方法または機構を選択して、殺生物性効能を保持しながら特定の最終用途の要求条件にポリウレタンの特性を上げることができる。

40

【0030】

理論に拘束されることを意図せずに、本発明は現在、ポリウレタン骨格鎖の少なくとも一

50

部にペンダント結合した四級アンモニウム基の配置が本発明の驚くべき高いレベルの抗微生物活性の要因であると考えられる。

【0031】

例えば、請求された発明により熟考される1つの反応スキームにおいて、末端イソシアネート基を有する従来のプレポリマーは、イソシアネートおよびポリオールから形成される。イソシアネートの当量と活性水素の当量の比は一般的に、1.6より大きく、好ましくは1.8より大きく、そして最も好ましくは1.9より大きい。ある用途は、2.0~3.0程度の高さ、またはそれ以上のイソシアネート対活性水素当量比を有し得る。より低い弾性率および/またはより高い柔軟性および伸長が望まれる用途に関しては、当量比は一般的に、より低く保たれ、例えば2.5未満、より好ましくは約2.2未満、そして最も好ましくは約2.0未満に保たれる。非常に柔軟で高伸長性材料に関しては、この比率は1.8程度の低さまたはそれ未満であってよい。より硬質なコーティングが望まれる用途に関しては、約2.5より高い比率が好ましい。ある実施形態において、殺生物性四級アンモニウム基を含有するモノオール化合物は、プレポリマーの反応性イソシアネート基の少なくとも一部と反応し、イソシアネート基とモノオール基の当量比は1より大きい。ペンダント結合した殺生物性四級アンモニウム基を有するプレポリマーを鎖伸長化合物と組み合わせて、表面コーティングを形成できるポリウレタンポリマーを提供することができる。

10

【0032】

請求された発明により熟考されたもう1つの反応スキームにおいて、プレポリマーは再度、従来の方法に従って製造される。ビニル系官能性を有するポリオール化合物は、プレポリマーの過剰イソシアネート基との反応を受けてポリマー骨格鎖に沿うビニル基ペンダントを提供し、これは殺生物性四級アンモニウム基を有するビニル系モノマーとさらに反応することができる。得られたポリウレタンを鎖伸長して、殺生物特性を有するポリウレタンポリマーを提供することができる。

20

【0033】

請求された発明により熟考されるさらにもう1つの反応スキームにおいて、上記イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーは、ビニル系官能性を有するモノオール化合物との反応を受ける。ビニル系モノオールはポリウレタン骨格鎖の末端で付加され(すなわち、エンドキャップ)、抗微生物性四級アンモニウム基を有するビニルモノマーのようなビニル系モノマーとさらに反応することができる。二官能性鎖延長剤とともに二官能性イソシアネートおよびジオールが使用される場合、モノオールの量はモノオールの活性水素とイソシアネート官能性プレポリマーのイソシアネートの比率として都合よく表わされる(鎖延長は除く)。この場合、モノオールの量は、イソシアネート官能性プレポリマーの存在の40モル%未満、好ましくは25モル%未満、そして最も好ましくは20モル%未満である。しかしながら、抗微生物性四級アンモニウム基の付加に十分なビニル系基を確実にするために、ビニルモノオールの量は、イソシアネート官能性プレポリマーの好ましくは2.5モル%より高く、より好ましくは5モル%より高く、そして最も好ましくは約10モル%より高い。

30

【0034】

請求された発明により熟考されたさらなる反応スキームにおいて、ビニル系官能性を有するポリオール化合物はポリイソシアネートとの反応を受け、過剰のイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを形成する。四級アンモニウム基を有するモノオールは、残りのイソシアネート基の少なくとも一部に付加してよい。この中間体ポリマーはビニル系官能性を有し、これは付加重合によりビニル系官能性を有する四級アンモニウム化合物と組み合わせることができる。得られたイソシアネート官能性ポリウレタンを鎖伸長して、殺生物特性を有するポリウレタンポリマーを提供することができる。ビニル重合の前または後に鎖伸長(すなわち、鎖延長)段階を行うことができることは特記されるべきである。本発明は現在、むしろビニル重合反応に続いて鎖延長段階を行うことが好ましい。

40

【0035】

50

本発明の組成物、機能および利益の数多くの他の変化は、次の材料の説明、実施例および請求項から容易に明白となるであろう。

【0036】

ポリウレタンポリマー

ポリウレタンポリマーは、ポリオールまたはポリオールのブレンドとポリイソシアネートまたはポリイソシアネートのブレンドとの反応生成物である。1以上の段階でポリウレタンポリマーを形成することができる。複数段階を使用する場合、イソシアネート官能性プレポリマーが最初に形成され、これは同一または異なるポリオールとのさらなる反応を受けて保護コーティングとして適切なポリウレタンポリマーを形成できる。発明者らは、ポリウレタンポリマーを形成するための同一または異なるイソシアネートとの反応に続いて 10
活性水素官能性プレポリマーを形成する可能性も認識する。プレポリマー中に組み入れられたポリオールおよびモノオールは、抗微生物性四級アンモニウム基またはさらなる反応に適切なビニル系基のような付加的感応性を有することができる。次の材料の説明は、本発明のポリウレタンプレポリマーおよびポリマーを製造するための適切な材料の代表であり、かかる使用が可能な材料の列挙ではない。

【0037】

適切なポリイソシアネートとしては、少なくとも2つの遊離イソシアネート基を含有する有機化合物が含まれる。式 $D(NCO)_2$ のジイソシアネートが好ましく使用され、式中、Dは4~20の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、6~20の炭素原子を有する脂環族炭化水素基、6~20の炭素原子を有する芳香族炭化水素基または7~20の炭素原子 20
を有する非脂肪族炭化水素基を表わす。最終ポリマー配合物が乾燥時にフィルムを形成できることを確実にするため、ジイソシアネート（ならびに二官能性ポリ活性水素化合物）が好ましい。架橋密度が非常に高い場合、フィルム形成は不可能である。好ましいポリマー溶液または分散系組成物は乾燥（溶媒の除去）時に、50 未満の温度、好ましくは約30 未満の温度で自己形成性フィルムを形成するのに十分に凝結する。最も好ましいポリマー組成物は、室内周囲温度（23~25 ）で自己支持型フィルムを形成することができる。特質上、これらの好ましい材料は一般的に熱可塑性ポリマーである。本明細書で使用される場合、「自己支持型」は、組成物が適切な低表面エネルギーのリリースライナー上に乾燥された場合、そのようにして一度形成されリリースライナーから除去されたフィルムがその重量を支持することができることを意味する。 30

【0038】

好ましいジイソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5イソシアナトメチルシクロヘキサン（IPDI）、4,4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタン（H12MDI）、4,4'-ジイソシアナト-2,2-ジシクロヘキシル-プロパン、1,4-ジイソシアナトベンゼン、2,4-ジイソシアナトトルエン（TDI）、2,6-ジイソシアナトトルエン、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン（MDI）、m-およびp-キシレンジイソシアネート、 , , ' - , ' -テトラメチルm-およびp-キシレンジイソシアネートならびにこれらの混合物が含まれる。特に好ましいジイソシアネートとしては、IPDI、 40
H12MDI、HDI、TDIおよびMDIが含まれる。最も好ましいジイソシアネートとしては、IPDIおよびH12MDIが含まれる。

【0039】

適切なポリイソシアネートとしては、1,3,5-トリイソシアナトシクロヘキサン-s-トリオンのようなトリイソシアネート、HDIおよびH12MDIのイソシアヌレートおよびビウレット誘導体、ならびにDow Chemical、Midland、MIからのPAPI（登録商標）材料のようなポリマー芳香族イソシアネートも含まれる。

【0040】

ポリウレタンプレポリマーを形成するポリイソシアネートとの反応に適切なポリオールは、モノマー性またはポリマー性ポリ活性水素化合物である。好ましいポリオールは多官能 50

性アルコールである。本発明のポリウレタンプレポリマーの調製に有用なポリオールは、
62 ~ 10,000、好ましくは200 ~ 5000、そして最も好ましくは400 ~ 3000の分子量範囲を有する。

【0041】

モノマー性ポリオールとしてはジオール、トリオールおよび高級水素アルコールが含まれる。好ましいモノマー性ポリオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン等が含まれる。

10

【0042】

ポリマー性ポリオールとしては、ポリウレタン化学から既知の100 ~ 4000の分子量範囲でのポリヒドロキシポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリラクトンおよびシリコンポリカルビノールが含まれる。好ましくはこの種類のポリエステル化合物は、多塩基酸、特にアジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、二量体酸および/またはヘキサヒドロフタル酸のような二塩基酸と過剰当量の多価アルコール、好ましくは上記種類の二価アルコールとの反応によるか、または水、アンモニアまたはアニリン、または以下に述べる多価アルコールのような適切な出発分子のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドのようなアルキレンオキシドによるアルコキシ化による既知の様式で得ることができる。具体的なポリマー性ポリオールとしては、
from Union Carbide, Corp. から入手可能なCARBOWAXポリグリコールのようなポリオキシアルキレンポリオール、Quaker Oats Companyから入手可能なPOLYMEGポリオールのようなポリ(オキシテトラメチレン)ジオール、Bayer, Corp. から入手可能なMULTRONポリオキシエチレンアジペートのようなポリエステルポリオール、Stahl, MA, USAからのポリカーボネートおよびUnion Carbide, Corp. からのPCPポリオールのようなポリカプロラクトンポリオールが含まれる。本発明での使用に特に好ましいポリエステルポリオールは、Stepan CompanyからのSTEPANPOL PH-56である。特に好ましいポリエーテルは、E. I. du Pont, Corp. から商品名TERATHANEで販売されているポリ(オキシテトラメチレン)グリコールである。

20

30

【0043】

耐加水分解性を提供するために、ポリオールは、ポリエーテルおよびポリシロキサンポリオールならびにポリオレフィン骨格鎖をベースとするポリオールのように加水分解的に安定であるものが選択されるべきである。ポリエステルポリオールは、疎水性サブユニットをベースとするもの(UnichemaからのPriplastポリオール)、イソフタル酸をベースとするもの、ならびにポリカプロラクトンポリオールのように加水分解的に抵抗があるものが利用されてよい。他のポリオールは、水素添加ポリブタジエンポリオール、フッ素化ポリエーテルジオール、シリコンジオールである。

【0044】

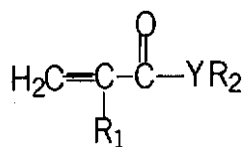
ポリオールはビニル系感応性を有することができる。ビニル系ポリオールおよびポリイソシアネートの反応は、ペンダントビニル系官能基を有するポリウレタンポリマーを生じる。当業者は、ビニル系官能基がアリル系、アクリル系、スチレン系等を含む様々な化学構造を含むことを理解する。アクリル酸、イタコン酸、アコニット酸、ケイ皮酸、クロトン酸、メサコン酸、マレイン酸、フマル酸等のような -、 - 不飽和カルボン酸のグリセロール、トリアミノエチルアミン、トリエタノールアミンからのポリオールエステルおよびアミンは、請求された発明により熟考される。さらに、メタクリル酸エステルおよびメタクリルアミドは同様に請求された発明により熟考される。ビニル系基は後続反応段階で付加重合することが可能であり、なお以下に記載される。ビニル系官能性を有する好ましいポリオールとしては、グリセロールモノアリルエーテル、N,Nジメチロール-1ブテ

40

50

ン、4 (N , N - ジヒドロキシアシルアルキルアミノメチル) スチレンおよび一般式 :

【化 1 4】



(式中、Y は O または NH であり、R₁ は H または CH₃ であり、R₂ は -CH₂CH₂N(CH₂CH₂X)₂、-(CH₂CH(OR₃))_n-CH₂CH(OR₃)CH₂OR₃ であり、X は OH、NH₂ または OH もしくは NH₂ のアルコキシル化誘導体であり、各 R₃ は独立して -(C(O))_LR₄ または H であり、R₄ は C₁₋₁₈ アルキルであり、少なくとも 2 つの R₃ 基が H であり、そして L = 0 または 1 であり、n が 0 ~ 10 である) のアクリル系化合物およびそれらの混合物が含まれる。4 (N , N - ジヒドロキシアシルアルキルアミノメチル) スチレンは好ましくは、4 (N , N - ジヒドロキシエチルアミノメチル) スチレン、4 (N , N - ジヒドロキシプロピルアミノメチル) スチレンおよびそれらの混合物からなる群から選択される。アクリル系ポリオールとしては、ジヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリグリセロールメタクリレート、2,2-ジメチロールプロピルメタクリレート、N,N-ジヒドロキシエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジヒドロキシエチルアミノエチルメタクリレート、1,2-ジヒドロキシプロピルアクリレートおよび 1,2-ジヒドロキシプロピルメタクリレートが含まれる。これらの例はメタクリル系化合物を列挙しているが、相当するアクリル系化合物および上記 -、- 不飽和カルボン酸の化合物が熟考されることは理解される。

10

20

【0045】

ビニル官能性モノオールも、ビニル官能性をポリウレタンポリマーに導入するのに適切である。ビニル系モノオールは、成長ポリウレタン鎖エンドキャップまたは鎖末端のイソシアネート基に付加される。しかしながら、モノオール (ビニル系モノオールおよび / または抗微生物性四級アンモニウム官能性モノオール) は、ポリウレタンの平均官能性が 1.4 未満、好ましくは 1.5 未満、より好ましくは 1.6 未満、そして最も好ましくは 1.65 未満まで減少されないような比較的低レベルで添加される。ここで、平均官能性は次の式 :

30

$$[A \text{ のモル量} \times (F_A) + B \text{ のモル量} \times (F_B) + C \text{ のモル量} \times (F_C) + \dots + N \text{ のモル量} \times (F_N)] / \text{全モル量}$$

(式中、F = 反応後の官能性 (例えば、モノオールに関して F = 1、ジオールに関して F = 2、ジイソシアネートに関して F = 2 等) である) により決定される。

【0046】

例えば、1モルの二官能性イソシアネート末端プレポリマーが 0.25モルのモノオールと反応した場合、反応後、(1 - 0.25) または 0.75モルのジイソシアネート官能性プレポリマーおよび 0.25モルのモノイソシアネート官能性プレポリマーがあるだろう。反応後の平均官能性は、 $[0.75 \times (2) + 0.25 \times (1)] / 1 = 1.75$ である。

40

【0047】

この様式において、鎖延長後のポリウレタンは、良好な物理特性を有するのに十分な分子量を有する。二官能性鎖延長剤とともに二官能性イソシアネートおよびジオールが使用される場合、モノオールの量はモノオールの活性水素とイソシアネート官能性プレポリマーのイソシアネートの比率として都合よく表わされる (鎖延長は除く)。この場合、モノオールの量は、イソシアネート官能性プレポリマーの存在の 40モル%未満、好ましくは 25モル%未満、そして最も好ましくは 20モル%未満である。しかしながら、抗微生物性四級アンモニウム基の付加に十分なビニル系基を確実にするために、ビニルモノオールの量は、好ましくは 2.5モル%より高く、より好ましくは 5モル%より高く、そして最も

50

好ましくは約 10 モル % より高い。

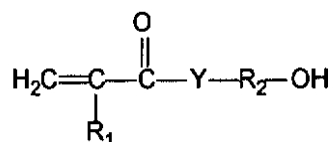
【0048】

モノオールの量は鎖延長ポリマーの十分な分子量を確実にするために制限される。好ましい重量平均分子量は、少なくとも約 15,000 であり、好ましくは少なくとも 25,000 であり、そしてより好ましくは少なくとも 50,000 であり、そして最も好ましくは 100,000 ダルトンである。より高い分子量のポリマーは一般的に、より強靱であり、より高い引張強さを有し、そしてより耐摩耗性のフィルムを形成する。水溶性抗微生物剤のようなこれらの特性が必要ではない、ある実施形態においては、拡散を促進するために、低分子量が好ましい。代表的なビニル系モノオールとしては、モノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートエステル、モノヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド、

10

アリルアルコールおよびアリルアミンが含まれる。好ましいビニル系モノオールは、式：

【化15】



(式中、YはOまたはNHであり、R₁はHまたはCH₃であり、R₂はC₂ - 8 アルキレンである)のヒドロキシアルキルアクリル系化合物あるいはそれらの混合物である。

20

【0049】

モノヒドロキシアルキルアクリレートエステルとしては、エチレングリコール、ジ - 、トリ - 、テトラ - および(ポリ)エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3 - または 1,4 ブチレングリコール、1,6 - ヘキサメチレングリコール等のようなグリコールからのエステルが含まれる。モノヒドロキシアルキルアクリルアミドとしては、エタノールアミン、1,2 - および 1,3 - プロパノールアミン、6 - アミノヘキサノール等のようなアルカノールアミンからのアミドが含まれる。

【0050】

発明者らは、イソシアネート官能性ビニル系基の使用を通してポリウレタンにビニル官能性が付加されてもよいことを熟考する。例えば、イソシアナトエチルメタクリレートを使用することができる。あるいは、1のNCO/OH比でヒドロキシエチルアクリレートを使用することができる。あるいは、1のNCO/OH比でヒドロキシエチルアクリレートを使用することができる。従来手段により、これらの化合物をさらに反応させてポリウレタンにすることができる。同様に、同様の様式でポリイソシアネート官能性ビニル基を組み入れることができる。当業者は多くのイソシアネート官能性ビニル化合物が可能であることを認識するであろう。

30

【0051】

重要な追加的成分としては、完全に形成されたポリウレタンポリマーの分散系の水分散性および安定性を助けるための化合物が含まれる。分散助剤は、分散性および/または分散系安定性を助けるカチオン系、アニオン系または非イオン系基ならびにそれらの組み合わせを有してよい。好ましい分散基含有化合物は、水中で20質量%、好ましくは30質量%、そして最も好ましくは40質量%の水溶性であり、これは化合物と水との単純な混合により決定される。室温で固体である分酸基含有化合物に関しては、水/化合物混合物は化合物の融点以上に加熱されるべきであり、そして冷却されてよい。イオン系基に関しては、分散基含有化合物の溶解性はイオン化型で測定される。

40

【0052】

カチオン系分散基を提供する成分としては、ヒドロキシ官能性および/またはアミノ官能性成分が含まれ、これは88 ~ 約2000、好ましくは90 ~ 1500、そしてより好ましくは100 ~ 1000の分子量範囲の一官能性および特に多官能性ポリ活性水素化合物であり得、これは完全に形成されたポリウレタンポリマーの水性分散性を助けるための三

50

級アミン窒素または四級アミン窒素原子を含むものである。カチオン系安定化基における三級アミン窒素原子は、好ましくは少なくとも一部で、塩酸、臭化水素酸、リン酸、硫酸等のような無機酸、または C_{1-4} アルキルカルボン酸、 C_{1-4} アルキルスルホン酸のような有機酸による中和により、あるいは塩化メチル等のようなハロゲン化アルキル、または硫酸ジメチル等のような硫酸ジアルキルによる四級化により、イソシアネート重付加反応の間または終了後にカチオン系四級アンモニウム基に転換される。そのようにして得られたカチオン系基の濃度は、分散系の粒径、粘度および安定性に影響を及ぼす。例としては、2-(N,N-ジメチルアミノ)-エチルアミン、N-メチル-ジエタノールアミン、N-メチル-ジイソプロパノールアミン、N-エチル-ジエタノールアミン、N-エチル-ジイソプロパノールアミン、N,N'-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-ペルヒドロピラジン、N-メチル-ビス-(3-アミノプロピル)-アミン、N-メチル-ビス-(2-アミノエチル)-アミン、N,N',N''-トリメチル-ジエチレントリアミン、N,N-ジメチル-アミノエタノール、N,N-ジエチル-アミノエタノール、1-(N,N-ジエチルアミノ)-2-アミノエタンおよび1-(N,N-ジエチルアミノ)-3-アミノプロパンが含まれる。これらの長鎖アルキルまたはアルアルキル誘導体も記載され、Witco Corp., Dublin OHから入手可能なVariquat K1215(PEG-15塩化ココモニウム)のような、界面活性剤型化合物およびそれらのポリエトキシ化誘導体も含まれる。他の適切なアルコール官能性四級アンモニウム塩の例としては、The Cosmetic, Toiletory, and Fragrance Associationにより発行されたCTFA Cosmetic Ingredient Handbook 2nd Ed.に、クアテルニウム52(HenkelからDehyquart SPとして入手可能なポリエトキシレート化ステアルトリエタノールアミン)、クアテルニウム80(Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, VirginiaからAbilquat 3270、3272および3474として入手可能な、アルキルジメチルアンモニウムヒドロキシプロピルプロピルエーテル基に末端化されたポリジメチルシロキサン)およびクアテルニウム82(1,1ジプロピロールエート、2,2ジヒドロキシプロピル2メチルエチレンジアミンメソスルフェート)として確認される化合物が含まれる。水分散性を得るために、プレポリマーのイオン当量(イオン安定化カチオン基の当量に対するプレポリマーのグラム)は、250~5000、好ましくは500~3000、そしてより好ましくは600~2000の範囲であるべきである。分散性を補助する、すなわち著しい水溶性を有するカチオン系基のみを言及していること、そして抗微生物性四級アンモニウム基から誘導されたカチオン系基を含まないことを特記するべきである。

10

20

30

40

【0053】

水分散性または水溶性に十分な水溶性を与えるために、各酸素原子に対して炭素原子2.5以下の比率を提供するエーテルまたはエステル官能性のような非イオン系基も使用されてよい。適切な化合物としては、(i)ポリオキシアリキレンジオール、トリオールおよびテトラオール、(ii)ポリオキシアリキレンジアミンおよびトリアミン、ならびに(iii)有機ポリカルボン酸および多価アルコールのポリエステルジオール、トリオールおよびテトラオールであって、106~約15000、好ましくは200~6000、そして最も好ましくは400~2000の分子量を有するものが含まれる。好ましいオリゴマー性ポリオールおよびポリアミンとしては、(i)ポリエチレンオキシドホモポリマー(例えば、Union Carbide, Danbury, CTからのCARBOWAXシリーズ、例えば、Carbowax 600および1000)、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのブロックコポリマー(例えば、BASF Corporation, Mount Olive, NJからのPLURONIC界面活性剤)、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのランダムコポリマー(例えば、Union Carbide, Danbury, CTからのUCON FLUIDS)およびシリコンコポリマーが含まれる。

【0054】

50

上記カチオン系および非イオン系化合物の組み合わせにより、分散性も達成され得る。可溶化基の濃度が高い場合、ポリマーは水溶液で溶解可能となり得る。化粧品、局所用防腐剤、硬質表面防腐剤、消毒または、コンタクトレンズのような物品の保存のような、ある用途に関して、水溶性ポリマーが好ましい。比較的高い分子量および低レベルの抽出物のため、本発明のポリマーは非常に低い毒性を有すると予期される。

【0055】

耐水性は戸外用途に重要な特性である。従って、これらの用途に関しては、ポリマーは好ましくは非水溶性である。本明細書で使用される場合、水溶性は、乾燥されたコーティングまたはフィルム（例えば、約0.001~0.002インチ厚のフィルムを形成するために75で2時間乾燥されたもの）が撈拌せずに4時間、室温で水中に置かれ、除去され、そして75で2時間乾燥された場合、10%未満、好ましくは5%未満、より好ましくは2%未満、そして最も好ましくは1%未満の質量が損失することを意味する。長期間持続性の戸外用途での水取込みを減少するために、カチオン系安定化部分の濃度は最小に保たれるべきである。戸外耐候性ならびにある種の基材への粘着性を改良するために、そして表面エネルギーに関するコーティングの表面特性、例えば接触角を変えるために、本発明のポリウレタン組成物中にポリシロキサンポリオールを任意に組み入れてもよい。例えば、Chisso Corporation, Tokyo, Japanから、1000~10,000の分子量を有する商品名FM DA11、FM DA21、FM DA25として入手可能な、ジヒドロキシ官能性ポリジメチルシロキサンジオールが有用である。他の使用可能なジヒドロキシ官能性PDMSジオールは、Shin-Etsu silicone of America Incから入手可能なKF6002、KF6003、Dow Corning Corporationからの、1000~3000の分子量を有するPDMS idolである。

10

20

【0056】

ポリウレタン技術の熟練者は、ポリイソシアネートおよびポリオールの選択、ならびにそれらの相対量により、殺生物性ポリマーの物理的および化学的特性を変化させることができることを理解する。これは、熟練開業者に、異なる基材上で、および異なる環境においてポリマーの性能を最適化するために殺生物性ポリウレタンポリマーの特性を変えるのを可能にする。変更可能な特性の中に含まれるものは、延性、水吸収性、引張強さ、モジュラス、耐磨耗性、最小フィルム形成温度、ガラス転移温度、耐紫外線性、耐加水分解性および色安定性である。例えば、より長い炭素鎖長を有するポリオールは、より延性で、低いガラス転移温度を有する材料を提供する傾向があるのに対し、より短い鎖のポリオールは高いモジュラス、より大きい引張強さおよびより高いガラス転移温度を有する傾向がある材料を提供する。脂肪族ポリオールは、ヘテロ原子を有するポリオールからの相当するポリマーより少ない水を吸収するポリマーを提供する傾向がある。紫外線への安定性が重要である戸外用途のために、脂肪族イソシアネートとポリオールが好ましい。

30

【0057】

本発明に従って、当該分野で既知の、イソシアネートと活性水素化合物の間の反応を促進するためにさらに利用される、例えば、トリメチルアミン、トリブチルアミンのような第三アミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ココモルホリン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、1,4-ジアザビシクロ-(2,2,2)-オクタンN-メチル-N'-ジメチルアミノエチルピペラジン、N, N-ジメチルベンジルアミン、ビス-(N, N-ジエチルアミノエチル)-アジペート、N, N-ジエチルベンジルアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N, N-ジメチル-ベタフェニルエチルアミン、1,2-ジメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール等のようなアミン触媒があり得る。

40

【0058】

金属化合物および、特に有機スズ化合物を触媒として使用することもできる。適切な有機スズ化合物としては、スズ(II)-アセテート、スズ(II)-オクトエート、スズ(

50

II) - エチルヘキソエートおよびスズ (II) - ラウレートのようなカルボン酸のスズ (II) 塩、およびジブチルスズジアセート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジオクチルスズジアセートのようなカルボン酸のジアルキルスズ塩、ならびに Elf Atochem, Philadelphia, PA から入手可能な Fastcat 4224 のような活性水素を有し、ポリウレタン骨格鎖中に反応できるスズ化合物が含まれる。酸化による変色が生じ得る戸外用途および他の用途に関して、スズ触媒が好ましい。

【0059】

いったんプレポリマーが形成したら、所望の特性を有する組成物が得られるように分子量が増加するべきである。この段階は、プレポリマーを鎖延長剤と反応させることにより完成される。有用なポリアミン鎖延長剤としては、エチレンジアミン、1, 6 - ジアミノヘキサン、ピペラジン、トリス (2 - アミノエチル) アミン、ならびに Huntsman Corporation, Salt Lake City, UT により JEFFAMINE D230 および JEFFAMINE D400 のようなアミン末端ポリエーテルが含まれる。有用なカルボン酸ヒドラジド鎖延長剤としては、アジピン酸ジヒドラジドおよびオキサル酸ジヒドラジドが含まれる。鎖伸長剤として有用なポリヒドロキシ化合物の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロパン - 1, 3 - ジオール、ブタン - 1, 4 - ジオール、ヘキサン - 1, 6 - ジオール、トリメチロールプロパンおよびグリセロールが含まれる。出発成分として、ビス - (ヒドロキシエチル) エステルまたはアジピン酸のような低分子量ポリエステルジオール、あるいはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールまたはテトラプロピレングリコールのような低分子量エーテル基含有ジオールも使用できる。有用なポリチオール鎖延長剤としては、1, 2 - エタンジチオール、1, 4 - ブタンジチオール、2, 2' - オキシトリス (エタンチオール) ならびにポリ (オキシエチレン) ジオールおよびトリオールのジ - およびトリ - メルカプトプロピオネートエステルが含まれる。水もイソシアネートと反応して不安定なカルバミン酸を形成し、それが二酸化炭素を失ってアミンを自由にする場合、鎖延長剤として有用である。次いで、このアミンはもう 1 つのイソシアネートと反応させるために利用可能である。

【0060】

プレポリマーが 2 以下の官能性を有し、そして鎖延長剤が二官能性である場合、鎖延長段階におけるイソシアネートと活性水素の比率は好ましくは 0.6 ~ 1.2 対 1、より好ましくは 0.75 ~ 1.0 対 1、最も好ましくは 0.8 ~ 1.0 対 1 である (水が単独で鎖延長剤として使用される場合を除き、この場合、水は高モル過剰で存在し得る)。2 より高い官能性を有するポリオールまたはポリイソシアネートの使用によりプレポリマーが 2 より高い官能性を有する場合、鎖延長剤に存在するイソシアネートと活性水素の比率は、ゲル化および / または過剰の架橋を防ぐために釣り合いが取れるように調整されるべきである。

【0061】

分散段階の前にポリウレタンプレポリマーに鎖延長剤を添加してもよく、または水性分散媒体に添加してもよい。分散段階の間に添加される最も好ましい鎖伸長または鎖延長化合物は、鎖伸長剤として有用な - NH または - NH₂ 基を含有するものであり、好ましくはエチレンジアミン、ペンタンジアミン、ヘキサメチレンジアミンのような C₂ - ₈ アルキレンジアミン、Huntsman Corp. から市販品として入手可能な JEFFAMINES のようなポリオキシアリキレンアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5 - ジメチルピペラジン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチル - シクロヘキサン (イソホロンジアミン (IPDA))、4, 4' - ジアミノ - ジシクロヘキシルメタン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 2 - ジアミノ - プロパン、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、2 - アミノ酢酸ヒドラジドのようなアミノ酸ヒドラジドが含まれる。

【 0 0 6 2 】

ジカルボン酸ジヒドラジドが特に有用な鎖伸長剤であることが見出されている。好ましいジヒドラジドとしては、オキサル酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジドおよびフマル酸ジヒドラジドが含まれる。

【 0 0 6 3 】

第三窒素原子を含有しないアミンおよびヒドラジド鎖伸長剤は特に、本発明の方法でブロック型、すなわち、相当するケトイミン（DE - AS 2, 725, 589）、ケトアジン（DE - OS 2, 811, 148、米国特許第4, 269, 748号）またはアミン塩（米国特許第4, 292, 226号）の形態に使用されてもよい。例えばDE - OS 2, 732, 131または米国特許第4, 192, 937号で使用する種類のオキサゾリジンも、イソシアネートプレポリマーの鎖伸長のために使用されてよいジアミンをマスクする。かかるマスクされたジアミンが使用される場合、それらは一般的に、水の不在下でイソシアネートプレポリマーと混合され、得られた混合物は実質的に分散系の水または分散系の水の一部と混合され、相当するイアミンは加水分解による中間生成物として放出される。

10

【 0 0 6 4 】

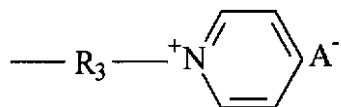
殺生物剤

細菌類、糸状菌類、白カビ、真菌類、藻類等を死滅させるか、それらの生殖を抑制することができる殺生物特性は、請求された発明のポリウレタンポリマーに、1以上の共有結合四級アンモニウム基ペンドントを組み入れることによって成し遂げられる。好ましい抗微生物性四級アンモニウム基としては、次の構造：

20

- N⁺ (R₁)₂ R₂ A⁻、- N⁺ (R₂)₂ R₁ A⁻、

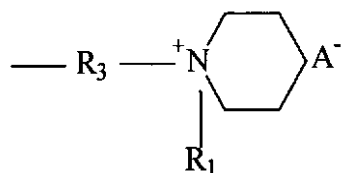
【 化 1 6 】



または

30

【 化 1 7 】



（式中、各R₁は独立して、任意に鎖中または鎖上でN、OおよびSにより置換されたC₁ - 4アルキル（例えば、ヒドロキシエチル）、ベンジル、C₁ - 4置換ベンジル、およびPh - O - CH₂CH₂ - であり、Phはフェニルであり、R₂は、任意に鎖中または鎖上でN、OおよびSにより置換されたC₈ - 26直鎖もしくは分枝鎖アルキルまたはC₈ - 30アルアルキルであり、エステル、エーテル、アミド、ヒドロキシ等のような基を含んでよく、R₃は、C₈ - 26、好ましくはC₁₀ - 22アルキルが任意に鎖中または鎖上でN、OおよびSにより置換された架橋基であり、エステル、エーテル、アミド、ヒドロキシ等のような基を含んでよく、そしてAはアニオン系対イオンであり、ハロゲン、アルキルスルフェート、カルボキシレート、スルホネート、スルフェート、ホスホネートまたはホスフェートから選択されるが好ましくはCl⁻、Br⁻、CH₃(CH₂)_pCOO⁻またはCH₃(CH₂)_pOSO₃⁻であり、p = 0 ~ 6である）が含まれる。

40

【 0 0 6 5 】

50

2以上の種類からの抗微生物基の混合物と同様に、異なる鎖長のアルキル基を有する1つの種類からの抗微生物性基の混合物が使用されてよいことが理解される。

【0066】

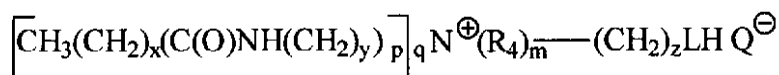
四級アンモニウム基は、ポリウレタンプレポリマーからの過剰なイソシアネートとの反応が可能なモノオールまたはポリオール化合物の一部であり得るか、ポリウレタンポリマーの上に存在するビニル系基の上へ反応することができるビニル系官能性化合物の一部であってよい。例えば、請求された発明により熟考された適切な材料としては、2-ブロモエタノールおよびステアルアミドプロピル-3-ジメチルアミンのようなアルファ、オメガハロアルコールの反応により製造され得るステアルアミドプロピル-3-(2-ヒドロキシエチルジメチル)アンモニウムブロミドが含まれる。ハロアルコールのアルキル部分は、2~16以上の炭素原子、好ましくは2~20の炭素原子を有してよい。代表的なハロアルコールとしては、4-ブロモブタノール、6-ブロモヘキサノール、8-ブロモオクタノール、10-ブロモデカノールおよび12-ブロモデカノールが含まれる。ハロ原子は塩素またはヨウ素でもあり得、または他の適切なアニオンにより置換されていてよい。ステアルアミドプロピルモノオールおよびイソシアネート末端プレポリマーの反応生成物は、ポリウレタン鎖末端で殺生物性四級アンモニウム基を提供する。

10

【0067】

殺生物性四級アンモニウム活性を有する代表的な好ましいモノオールは、式：

【化18】



20

(式中、mは1または2であり、pは0または1であり、そしてm + q = 3という条件でq = 1または2であり、xは6~20であり、yは2~8であり、zは2~10であり、LはO、S、NR₅またはNHであり、R₅はC₁₋₄アルキルまたはベンジルであり、各R₄は独立してC₁₋₄アルキルまたはC₆₋₈アルキルであり、そしてQ⁻はハロゲン、アルキルスルフェートまたはカルボキシレート、スルホネート、スルフェート、ホスホネートまたはホスフェートであるが好ましくはCl⁻、Br⁻、CH₃(CH₂)_pCOO⁻またはCH₃(CH₂)_pOSO₃⁻であり、p = 0~6である)の四級アンモニウム部分から選択される。

30

【0068】

殺生物性四級アンモニウム官能性を有するモノオールの他の非限定的な例としては、ラウリルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、ジデシルメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、ラウリルベンジルメチルヒドロキシエチルアンモニウムクロリド等のようなC₈₋₁₈アルキルジ-C₁₋₄アルキルヒドロキシエチルアンモニウムハライド、C₈₋₁₈ジアルキルC₁₋₄アルキルヒドロキシエチルアンモニウムハライド、C₈₋₁₈アルキルC₁₋₄アルキルベンジルヒドロキシエチルアンモニウムハライドが含まれる。

40

【0069】

いくつかの方法により、四級アンモニウム官能性を有するモノオールをポリウレタン鎖の内部に組み入れることができる。例えば、1,3,5-トリイソシアナトシクロヘキサン-s-トリオンのようなトリイソシアネートの1つのイソシアネート基にモノオールを付加する。得られた生成物は、ポリオールとともにポリウレタンを形成できる2つの遊離イソシアネート基を有する。

【0070】

以前に論議された通り、モノオールの量は、鎖延長の前のプレポリマーの官能性が1.4以上、好ましくは1.6以上、そして最も好ましくは1.65以上であることを確実にするために制限されなければならない。しかしながら、ポリマーに存在する殺生物性四級ア

50

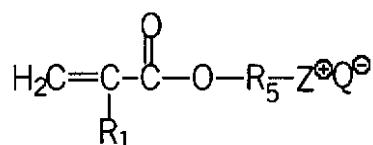
ンモニウム基の量は、殺生物性ポリマーを提供するのに十分でなければならない。抗微生物性四級アンモニウム基の当量が多くても約 22000 g ポリマー / 当量、好ましくは多くても 20,000 g ポリマー / 当量、そして最も好ましくは多くても約 18,000 g ポリマー / 殺生物性四級アンモニウム基当量であることを我々は見出した。逆に、耐水生を必要とするある用途での殺生物性四級アンモニウム基の量は好ましくは制限され、そして抗微生物性四級アンモニウム基の当量は少なくとも 1000 g ポリマー / 当量、好ましくは少なくとも 20,000 g ポリマー / 当量、より好ましくは 4000 g ポリマー / 四級抗微生物性基当量であるべきである。これは、ポリマーに存在する殺生物性四級アンモニウム基の全量であり、そしてモノオール抗微生物性四級アンモニウム含有化合物、ビニル系抗微生物性四級アンモニウム含有化合物または両方から誘導されてよいことが特記される。

10

【0071】

四級アンモニウム基は、ビニル系官能性を有するポリウレタンプレポリマーとの付加重合により重合され得るビニル系モノマーの一部であり得る。好ましいビニル系官能性殺生物性四級アンモニウム化合物は式：

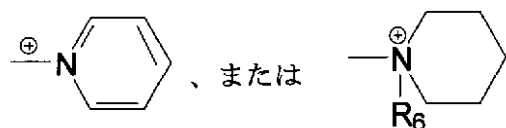
【化19】



20

(式中、 R_1 は H または CH_3 であり、 R_5 は $\text{C}_2 - 8$ アルキレン、好ましくは $\text{C}_2 - 10$ アルキレンであり、 Q^- はハロゲン、アルキルスルフェート、アルキルスルホネートまたはカルボキシレートであり、 Z^+ は $-\text{N}^+(\text{R}_4)_2\text{R}_3$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_4(\text{R}_3)_2$ 、

【化20】



30

であり、 R_3 は $\text{C}_8 - 20$ アルキル、ベンジルまたは置換ベンジルであり、 R_6 は H または $\text{C}_1 - 4$ アルキルである)を有する。

【0072】

代表的なアクリル系化合物は、N, N - ジメチル - N - ドデシル - N - エチルメタクリルクロリド、N, N - ジメチル - N - ヘキサデシル - N - エチルメタクリルクロリド、N, N - ジメチル - N - ベンジル - N - ラウリルメタクリルクロリド、N, N - ジメチル - N - (2, 4 - ジクロロベンジル) - N - エチルメタクリルクロリド、N, N - ジエチル - N - ヘキサデシル - N - エチルメタクリルクロリド等のような N, N - ジメチル - N - アルキル - N - アルキルメタクリルアンモニウム塩である。対イオンが塩素、臭素、ヨウ素、 $\text{C}_1 - 4$ アルキルスルフェートまたはカルボキシレート基であり得ることが理解される。代表的な四級アンモニウム基が記載されているが、殺生物性活性構造を提供する、アンモニウム窒素に付加するアルキル、芳香族、アルキル芳香族またはシクロアルキル基のいずれの組み合わせも請求の熟考された範囲内であることも理解される。

40

【0073】

抗微生物性四級アンモニウム基を含まない広範囲のビニル系モノマーを使用してもよいことが理解される。非限定的な例としては、アクリレート、メタクリレート、(メタ)アクリルアミド、N - ビニルカプロラクタム、スチレン、オレフィン、ビニルアセテート等

50

が含まれる。

【0074】

特定の特性を増強または得るために、それらがコーティングおよびフィルム形成特性に影響を及ぼさないという条件で、他の化合物が添加されてもよい。組成物は脱泡剤を含有してもよく、SurfynolTM DF110L (Air Products & Chemicals, Inc. から市販品として入手可能な高分子量アセチレングリコール非イオン系界面活性剤)、SWS-211 (Wacker Silicone Corp から入手可能なシリコン添加剤)、DehydranTM 1620 (Henkel Corp. から入手可能な変性ポリオール/ポリシロキサン付加物)、Additive 65 (Dow Corning から入手可能なシリコン添加剤) のような特に有用な脱泡剤を使用することができ、分散系は、IgepalTM CO-630 (Rhône-Poulenc Surfactant & Speciality Div. から入手可能なエトキシ化ノニルフェノール非イオン系界面活性剤)、Fluorad FC-171 (3M Company から入手可能な非イオン系界面活性剤)、Fluorad FC-430 (3M Company から入手可能な非イオン系界面活性剤)、および RexolTM 25/9 (Hart Chemical Ltd. から入手可能なアルキルフェノールエトキシ化非イオン系界面活性剤) のようなフローおよび均染剤を含有してもよい。任意に、分散系は、全て Rohm and Haas Company から入手可能な結合濃厚剤 AcrysolTM RM-825、Acrysol TT-935 のようなレオロジー変性剤を含有してもよい。限定されないがポリウレタン、ポリアクリレートおよび他の付加ポリマー、デンプン、セルロースおよび他のゴムおよびそれらの誘導体、ならびにそれらの組み合わせを含む、抗微生物性四級アンモニウム基を有さない付加的可溶性または分散ポリマーを使用してもよい。これらの分散系から生じるコーティングの耐用寿命を増加させるために、両方とも Ciba-Geigy Ltd. から市販品として入手可能な TinuvinTM -400 (ヒンダードアミン光安定剤)、TinuvinTM 292 (ヒンダードアミン光安定剤)、および Ciba-Geigy Ltd. から入手可能な酸化防止剤 Irganox 245、および Uniroyl Chemicals から入手可能な Naugard-445、4,4'-ビス(ジメチルベンジル)ジフェニルアミンのような光安定剤を添加することができる。しばしば強烈なUV暴露を受けるルーフィングシングルのような戸外用途のためには、かかる配合物の黄色化および光分解を抑制および阻止するために、100質量部のポリウレタン分散系に対して少なくとも約0.1質量部、典型的には約0.1~約10部、好ましくは約1部~約10部の紫外線光安定化剤を使用することができる。

【0075】

ある用途においては、着色剤(染料または顔料)を添加することも望ましい。より永続的な用途に関して、ポリウレタンまたはアクリレート骨格鎖中に反応し得る着色剤を添加することが有利となり得る。例えば、Milliken Chemical, Spartanburg, SC から入手可能な、ある反応体染料は、ポリマー結合発色団を生じるためにポリウレタン骨格鎖中に組み入れられ得るヒドロキシル基を有する。同様に、表面処理官能化顔料も有用である。

【0076】

重合反応

ポリウレタンポリマーの形成方法は周知であり、Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press, 1999 のような多数の文献に開示されている。ポリマーは、「プレポリマー」中間体が関係する1段階または2段階で形成され得る。1段階プロセスは、本発明により熟考された殺生物性ポリウレタンポリマーを得ることができるが、2段階プロセスが好ましい。少なくとも1つの、ポリオールまたはポリアミン末端モノマーのようなポリ活性水素化合物と少なくとも1つのポリイソシアネートからプレポリマーが形成され、ここでは活性水素基に関して少なくとも40、好ましくは60、そして最も好ましくは80モル%過剰のポリイソシアネートが存在す

る。ジイソシアネートおよびジオールまたはジアミンポリオールの反応は、直鎖状ポリマーを形成する傾向がある。イソシアネートおよび活性水素化合物の特定の組み合わせに依存して、反応は100未満の温度で続行され得る。しかしながら、重合速度は、上記されたもののような触媒により促進され得る。例えば、脂肪族ジイソシアネートが特に多官能性アルコールとの組み合わせで使用される場合、触媒が必要とされてよい。付加的な官能性の利益を提供するモノマーがプレポリマー中に組み合わされてもよく、または重合の第二工程で添加されてもよい。例えば、ポリシロキサンジオールを、ある基材に、改良された粘着性ならびに改良された耐加水分解性およびUV安定性をもたらす重合のいずれかの工程で添加してもよい。同様に、ジヒドロキシエチルメチルアミンをポリウレタン形成のいずれかの工程でポリマー中に組み入れて、最終的には水における安定性および分散性を改良するために四級塩に変換してよい。

10

【0077】

プレポリマーを形成するためのイソシアネートおよびポリオールの反応は、両者の選択に依存するであろう。芳香族イソシアネートは一般的に、脂肪族イソシアネートよりも反応性であり、加熱の必要なしにポリオールと反応し得る。反応は100%固体(溶媒なし)で行われ得るか、またはアセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メトキシプロパノールアセテート(PMAセテート)、ジメチルアセトアミドテトラヒドロフラン、N-メチル-ピロリジノンおよびそれらの混合物のようなイソシアネートと非反応性の任意の極性有機溶媒中で行われる。好ましい脂肪族イソシアネートを多官能性アルコールとともに使用する場合、モノマーからポリマーへの高い変換が合理的な時間で、例えば8時間、好ましくは3時間で起こるように、高い固体濃度および50~80の高い反応温度が望ましい。ジブチルスズジラウレートおよびジブチルスズジアセテートを含む金属塩、およびトリエチルアミン、DBU(1,8-ジアザビシクロ5.4.0ウンデカ-7-エン)のようなアミンのような触媒を、(イソシアネート試薬に対して)0.01~1.0モル%の有用な濃度で使用してよい。

20

【0078】

上記の通り、プレポリマー形成の間に、ビニル系モノオールまたはポリオール化合物をプレポリマー中に組み入れることにより、ビニル系官能性が導入されてよい。続いて、N,N-ジメチル-N-ヘキサデシル-N-メチルメタクロイルエチルアンモニウムクロリドのようなビニル系四級アンモニウム化合物との付加重合によりプレポリマーのビニル系官能性を重合する。

30

【0079】

ビニル系基の重合は、窒素のような不活性雰囲気下およびアゾビスイソブチロニトリルのようなフリーラジカル触媒の存在下で行われる。ペンダント四級アンモニウム塩を有するポリウレタンプレポリマーは水溶液に分散される。これは、制御された速度で脱イオン水にプレポリマーを添加すること、および約6000rpmでOmni Mixer(Omni Internationalから得られる)に置かれたステンレススチールRotor Stator(直径20mm)を使用して均質化することにより実験室で行われる。ポリマーの完全な添加後、少なくとも5分間、均質化を行う。次いで、鎖延長「ポリオール」を添加し、さらなる時間で混合する。分散系を、反応チャンバー型E-2302および約400psiの圧力を有するMicrofluidicsホモジナイザー(Microfluidics International corporation, MA, USAから得られる)に移し、さらに5分間均質化する。得られた分散系を少なくとも1時間、好ましくは4時間、さらに混合する。

40

【0080】

ポリマーの凝固がないか、または室温で水相から固体ポリマーの完全な分離が、23~25で少なくとも4週間、好ましくは8週間、より好ましくは26週間、そして最も好ましくは少なくとも52週間ある場合、本発明の分散系は安定であると考えられる。ポリマー固体が沈殿した場合でさえ、単純な振盪により、または機械的混合により、沈殿物を再分散することができる。分散系の安定性は、巨大分子中に含有されるイオン系部分の数に

50

依存する。乏しい均質化が、沈殿し得るより大きな粒子を生じるものとして、分散系の粒径は一部分は均質化技術に依存する。本発明の好ましい分散系は室温で少なくとも3ヶ月安定であるか、または分散系は単純な振盪により、または機械的混合により再分散され得る。これらの振盪された分散系は、チーズ布を通してろ過された時、残渣を残さない。

【0081】

本発明のコーティング組成物から製造されたコーティングは、藻類、糸状菌類、真菌類または細菌類のような微生物からの劣化または変色を受けるいずれの表面にも適切である。例えば、ルーフィングフェルトまたはランバーのような構造材料は、湿性環境で使用される場合、時間がたつと変色するか、または壊変する。コーティングは、病原体の蔓延を軽減するための医療設備における無生物表面に適用されてもよい。表面としては、壁、床、家具、食品トレイのような硬質表面、および寝具類、ユニフォームおよびリネン供給品のような「軟質」表面のような表面を含む。生物の成育を防止するために、吸収パッド上または中の創傷被覆材、カテーテルおよび他の留置装置、医療ドレープ、外科スポンジ、おむつ等にコーティングを適用してもよい。

10

【0082】

同様に、腐敗の減少、貯蔵寿命の延長、食物系疾患を引き起こし得る微生物の伝染の軽減のために、本発明のペンダント四級アンモニウム基を有するポリウレタンポリマーで、肉類および食品加工プラントまたは食品サービス業務の内部表面をコーティングしてもよい。抗微生物性効力のある四級アンモニウム基がコーティングから浸出性ではないため、かかるコーティングは、化粧品および医療用包装、ならびに食品調製表面のような食品接触表面、および肉類、酪農品および製品用オーバーラップのような食品包装材、肉類および製品包装のためのトレイおよび吸収パッド等のために考えることができるであろう。

20

【0083】

本発明のポリウレタンポリマーは、リップスティックネイルラッカ、皮膚真菌類トリートメント、ハンドウォッシュ製品、化粧品を適用するために使用される発泡体、ならびに家庭用スポンジのような他の発泡体、リップスティック、マスカラ、ヘア固定剤、抗微生物性ポリマー性濃厚剤のような生活組織に適用される化粧品およびパーソナルケア組成物での使用、繊維品、コーキング組成物における結合剤および仕上げ剤としての使用等も見出されるだろう。本発明のポリマー溶液は、敏感な組織に接触する傾向があるコンタクトレンズのような物品のための非刺激性、非感作性殺菌剤として、またはマスカラ、クリーム、ローション、シャンプー、石鹸等のような化粧品配合物における保恒剤としての使用も見出されるだろう。

30

【0084】

実施例

本発明は多くの変更を受け、次の実施例は本発明の多くの実施形態の例示であるが、それらに限定されるべきではない。

【0085】

代表的な材料の用語

DMPA - ジメチロールプロパン酸。

PDMS - ポリジメチルシロキサジオール、当量1278、Dow Corning, Midland, Michiganから入手可能。

40

TERATHANE 2000 - ポリブチレン(1,4)グリコール、分子量2000、DuPont, Canada, Missauga, Ontarioから入手可能。

NMP - BASF Mount Olive, NJから得られるN-メチル-2-ピロリドン。

MEK - メチルエチルケトン

DESMODUR W - Bayer Corporation, Pittsburgh, PAから入手可能な(ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン)。

EDA - エチレンジアミン。

TONE 0230 - Union Carbide, Danbury, CTから入手可能

50

な分子量 830 のポリカプロラクトンベースのジオール。

TEGO-HSI-2311 - ポリジメチルシロキサンジオール、分子量 2500、Goldschmidt Corporation, McDonald, PA から入手可能。

N-MDEA - N-メチルジエタノールアミン。

HEA - ヒドロキシエチルアクリレート。

DMAEMA-Cx - ジメチルアルキルメタクリロイルオキシエチルアンモニウム (プロミドまたはクロリド) であって、Cx はアルキル鎖長を示し、例えば C₁₆ はヘキサデシルである。

VAZO-52-2, 2' - アゾビス (2, 4-ジメチルペンタンニトリル)、DuPont から得られる。 10

AADH - アジピン酸ジヒドラジド。およその分子量 2000、Unichema International, Chicago, IL から得られる。

PRIPPLAST 3192 - 二量体酸ベースのポリエステルポリオール、およその分子量 2000、Unichema International, Chicago, IL から得られる。

PROPOL-2033 - 二量体ジオール、およその分子量 600、Unichema International から得られる。

STEPANOL PH-56 - ポリエステルベースのポリオール、およその分子量 2000、Stepan Company, Northfield, IL から入手可能。 20

INCROMINE SB - ステアルアミドプロピルジメチルアミン、融点およそ 65、Croda Canada Chemicals, Toronto, Canada から入手可能。

N-メチルピロリドン (NMP)

Xp-7100 - Bayer Corp., Pittsburgh, PA からの三官能性イソシアネート。

PRIPPLAST 3197 - Unichema International からの二量体ジオールダイマーエート。

T-12 - Air Products, Wayne, PA からのジブチルスズジラウレート。 30

Tone 0210 - ポリカプロラクトンベースの idol、分子量 830、Union Carbide から入手可能。

IEMA - イソシアナトエチルメタクリレート、Showa Denko K., specialty Chemicals, Japan から得られる。

T-120: 四価スズ触媒、Air Products から得られる。

A-1170: ビス- (ガンマ-トリメトキシシリルプロピル) アミン、Union Carbide から得られる。

Fastcat 4224; Elf Atochem North America, Philadelphia, PA から得られる活性水素官能性スズ触媒。

【0086】 40

実施例 1

DMAEMA の四級アンモニウム塩の調製

反応フラスコに冷却器、メカニカルスターラー、温度計および付加漏斗を取付けた。このフラスコに、25 部の DMAEMA (ジメチルアミノエチルメタクリレート) および 60 部のアセトンを追加した。この混合物に、滴下漏斗から 30 分間で 48.7 部の 1-プロモヘキサデカンを追加した。この混合物を 35 で 16 時間攪拌した。次いで、反応混合物を室温まで冷却し、そして白色固体が溶液から沈殿した。沈殿固体をろ過し、冷酢酸エチルで洗浄した。固体を真空オーブン中、30 で 4 時間乾燥した。この化合物の ¹H NMR スペクトルは所望の組成物 DMAEMA-C₁₆ モノマーの形成を示した。

【0087】 50

抗微生物性四級アンモニウム塩を有するポリウレタンの調製

分散系を3つの連続的段階で調製した。1) 12.7 gのDESMODUR-W、10 gのTEGO-HSI-2311、3 gのN-メチルピロリドン(BASFから得た)、3 gのメチルエチルケトンおよび1滴のT-12を1.5時間反応させることにより、還流冷却器、攪拌器、温度計およびインレット窒素ガスを備えた樹脂反応器中、80 でイソシアネート末端プレポリマーを調製した。次いで、7.5 gのTerathane(DuPontから入手可能な分子量2000のポリ(テトラメチレン)グリコールベースのポリマー)、0.46 gのPRIPOL-2033(二量体ジオール、分子量400)および16.6 gのPRIPLAST-3192(分子量2000)をもう2時間反応させ、次いで2.04 gのN-メチルジエタノールアミンと10 gのアセトンを添加し、1時間15分反応させた。

10

2) この完全に反応させたプレポリマーに、0.5 gのヒドロキシエチルアクリレートと0.001 gのヒドロキノン(Milwaukee, WIのAldrichから入手可能)とともに添加し、所望の%NCOが得られるまで、1時間45分間反応させた。

3) 続いて、一部分はアクリレート末端となったプレポリマーを通して1時間、窒素をバブリングし、温度を65 まで低下させた。6 gのDMAEMA-C16を10 gのNMP/30 gのMEKと混合し、そして0.12 gのVAZO-52をプレポリマー混合物に添加した。これを3時間反応させた。40 gのアセトンを添加し、調製間の粘度を低下させた。

「Omni Macro homogenizer」(Omni International, VA, U.S.Aから入手可能)を使用して10分間、1.2 gの酢酸を含有する水90 gに、冷却した組成物を分散し、次いで2.0 gのアジピン酸ジヒドラジドを添加し、8時間、40 で混合した。25%固体および平均粒径271 nmを有する乳白色分散系を得た(Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, NYからのBrookhaven「Zeta potential Analyzer」を使用して決定した)。このポリマーは、1362 gポリマー/当量のカチオン系安定化基当量および3860 gポリマー/当量の抗微生物性四級アンモニウム基当量を有した。

20

【0088】

実施例2(比較例)

30

DMAEMA-C₁₆なしで、実施例1におけるものと同様の技術で、12.19 gのTEGO-HSI2311、16.23 gのDESMODUR-W、10 gのN-メチルピロリドン、0.01 gのT-12、7.87 gのTERATHANE-2000、0.5 gのPRIPOL-2033、16.22 gのPRIPLAST3192、3.0 gのN-メチルジエタノールアミンおよび0.5 gのヒドロキシエチルアクリレートによりプレポリマーを調製した。

【0089】

1.2 gの酢酸を含有する90 gの水に、得られたプレポリマーを分散した。2.9 gのアジピン酸ジヒドラジドを40 g熱水に分散し、8時間、40 で混合した。乳白色分散系を得た。

40

【0090】

実施例3

この実施例は、アルキルアミドアルキルジメチルアミンおよびアルカノールアミンから調製されたポリウレタンを説明する。

【0091】

メカニカルスターラー、還流冷却器および滴下漏斗を備えたフラスコ中で、40 gのトルエン中で、温水、アセトンで洗浄され、次いで真空下で乾燥された37.34 gのステアラルアミドプロピルジメチルアミン(INCROMINE SB)を添加することにより、アルキルアミドプロピルジメチルアミンのヒドロキシクワット(quat)を調製し、105 で加熱した。これに、12.66 gの2-ブロモエタノールを滴下し、少なくとも

50

2 時間反応させた。冷却後、ブフナー漏斗を通して塩をろ過し、トルエンで洗浄した。次いで、塩を 35 で 16 時間乾燥した。

【0092】

メカニカルスターラー、温度計および還流冷却器を備えた反応フラスコにおいて 80 で 3 時間 30 分、1.2 g の 1,6 ヘキサン id ol、36 g の P R I P L A S T 3 1 9 6、20 g の S T E P A N O L P H - 5 6、36 g の D E S M O D U R - W、10 g の N - メチルピロリドン、2 滴の T - 1 2 を反応させることにより、プレポリマーを調製した。次いで、4.5 g の N - メチルジエタノールアミンを添加し、さらに 1 時間 30 分間反応させた。このプレポリマーに上記の通り調製した 10 g のヒドロキシ含有モノオール殺生物性四級化合物 I N C R O M I N E - S B を添加し、さらに 2 時間 30 分間反応させた。次いで、Omni homogenizer を使用して、2.27 g の酢酸および 11 g のアジピン酸ジヒドラジドを含有する 200 g の水に反応生成物を分散させた。得られた分散系を 8 時間、40 で加熱した。乳白色分散系を得た。このポリマーは、747 g ポリマー / 当量のカチオン系安定化基当量および 2825 g ポリマー / 当量の抗微生物性四級アンモニウム基当量を有した。

10

【0093】

2 つの異なる共有結合殺生物性四級アンモニウム基を有する実施例 1 および 3 は、それらが藻類を死滅させることができることを説明した。吸光度を監視することにより、ブロス培養液における微生物の濃度を分光光度的に測定することができる。吸光度における増加は細胞密度における増加に関連する。藻類培養液における吸光度は、培養液における細胞外マトリックスおよび他の物質のため、滅多にゼロになることはない。従って、吸光度の値が 0.15 未満である場合、藻類は殺された（すなわち、吸光度の読取りが 0.15 ~ 対照吸光度の間である場合、いくつかの藻類が死滅したため成育が抑制された）と考えられる。これらの試験は以下の通り行われた。

20

【0094】

促進藻類試験手順：各フラスコの下半分コーティングを適用し（C o r n i n g I n c . , C o r n i n g , N Y から得られる組織培養処理ポリスチレン）、47 で 4 時間保ち、次いで一晚爆気し、滅菌水で 3 回すすいで、そして次の媒質を添加後、N e o c h l o r i s 藻類（フロリダのルーフィングシングルから得た）で接種した。

【0095】

30

【表 1】

成分	質量 (g / リットル)
硝酸アンモニウム	0.71
リン酸二水素カリウム	0.68
リン酸水素二ナトリウム	0.71
硫酸マグネシウム七水和物	0.075
炭酸ナトリウム	0.02
塩化カルシウム二水和物	0.027
塩化第二鉄七水和物	0.00054
ミクロストック	1 ml

40

【0096】

ここでは「ミクロストック」は次のものである。

【表 2】

成分	質量 (g / リットル)
ホウ酸	1. 4 3
硫酸亜鉛七水和物	0. 1 1
モリブデン酸ナトリウム二水和物	0. 1 9 5
硫酸銅五水和物	0. 0 4
硝酸	0. 0 2 5
塩化マンガン四水和物	0. 9

10

【 0 0 9 7 】

成育 7 日後、紫外 / 可視分光光度計を使用して 4 8 0 n m で培養液の吸光度を測定し、藻類の成育度を決定した。各実施例にかんして 3 回読み取りをし、次いで平均化した。0 . 1 5 未満の読み取りは完全な死滅と考えられる。結果を表 1 に報告する。

【 0 0 9 8 】

【表 3】

表 1

	吸光度 480nm		結果
	平均	STDEV	
実施例#1	0. 03	0. 015	完全に死滅
実施例#3	0. 07	0. 028	完全に死滅
実施例#2(比較)	0. 633	0. 090	成育

20

【 0 0 9 9 】

実施例 1 および 3 の分散系から得られたフィルムは非常に疎水性であったが、しかし水中でのフィルムの長期浸漬はそれらにいくらかの水の吸収を引き起こした。それにもかかわらず、これらのフィルムは水から取り出された時に、水を迅速に放出した。フィルムの吸水親和性は、低分子量安定化塩の濃度およびプレポリマー鎖における柔軟性セグメントの種類に依存する。次の試験結果はフィルムの吸水性を決定するためのものである。

30

【 0 1 0 0 】

テープ型を使用したポリエステル支持材上の分散系の脱気試料を使用して、実施例 1 および 3 によるフィルムを室温で調製した。すなわち、0 . 0 7 m m 厚のマスキングテープを使用してリリースライナー上で型を製造した。これらのフィルムを一晩、室温で 1 6 時間、続いて 1 日 5 0 で、そして次いで 1 日 6 5 で乾燥させた。ポリエステル支持材から取り除く前に、フィルムを 1 日冷却させた。6 つの試料片 (0 . 5 ' ' × 2 . 0 ' ') を切断した。試料の質量を計量し、室温で脱イオン水に完全に浸漬させた。1 日浸漬後、これらの試料の 3 つを取り出し、キム - ワイプを使用して軽く叩いて乾燥させ、再度、質量を計量した。質量における増加を、吸水による増加率 % として報告した。残りの 3 つの試料に関して 7 日後に、これらの工程を繰り返した。実施例 - 4 の 7 日の吸水性は 1 0 . 5 % である。

40

【 0 1 0 1 】

フィルムの不粘着時間の決定

指で接触時にフィルムがいずれの粘着性も示さない、すなわち、指に物質が移らない場合、実施例 1 の分散系から得られたフィルムを不粘着性と考えた。

【 0 1 0 2 】

この試験のためのフィルムを 2 0 (6 8 ° F) および 5 0 . 5 % 相対湿度において調製した。次の不粘着時間が観測された。

0 . 0 6 3 5 m m のフィルムに関しては 5 3 分。

0 . 1 3 9 7 m m のフィルムに関しては 1 時間 3 8 分。

50

【0103】

実施例 4

実施例 1 に与えられた手順と同様に実施例を調製した。2 時間 30 分間、80 で 1.2 g の 1,6-ヘキサニドール、36 g の Priplast 3196、20 g の STEPANOL PH-56、36 g の DESMODUR-W、2 滴の T-12、5 g の N-メチルピロリドン (NMP) を反応させることにより、イソシアネート末端プレポリマーを最初に調製した。次いで、このイソシアネート末端プレポリマーを、さらに 1.5 時間反応させることにより、3.0 g のヒドロキシエチルアクリレート (HEA) で一部分は鎖末端処理した。次いで、温度を 65 まで低下させ、そして 10 g の DMAEMA-C-8 塩 (実施例 1 と同様の様式で 1-プロモオクタンを使用して調製された) を、0.0647 g の VAZO-52 とともに、5 g の NMP および 20 g の MEK の混合物に添加して溶解させた。さらに 2 バッチの、1 g の NMP に溶解された 0.0650 g の VAZO-52 を 2 時間間隔で添加することにより、全 6 時間で溶液を重合した。

【0104】

この得られた生成物 180 g を、1.94 g の酢酸を含有する 170 g の水に分散した。次いで、40 で 8 時間、8.39 g のアジピン酸ジヒドラジドにより鎖延長した。このポリマーは、1318 g ポリマー / 当量のカチオン系安定化基当量および 4641 g ポリマー / 当量の抗微生物性四級アンモニウム基当量を有した。

【0105】

実施例 5

5 g の DMAEMA-C16 塩を使用したことを除き、実施例 4 と極めて同様に本実施例を調製した。このポリマーは、1324 g ポリマー / 当量のカチオン系安定化基当量および 9,154 g ポリマー / 当量の抗微生物性四級アンモニウム基当量を有した。

【0106】

Instron, model 1123 modified to 4400R (Instron Corporation, Canton, MA) を使用して、200 mm / 分のクロスヘッド速度で実施例 4 および 5 の機械的特性を測定した。試料厚はおおよそ 0.22 mm であり、フィルムの断面積は平均 1.37 mm² であった。

【0107】

【表 4】

	張力 (psi)	延長率 (%)
実施例 4	2310	256
実施例 5	1096	196

【0108】

実施例 6

いずれの四級アンモニウム塩もなしで、実施例 5 と同様に本実施例を調製した。

【0109】

実施例 7

33 g の TEGO-HSI-2311、0.25 g の TMP、26 g の PRIPLAST-3192、26 g の DESMODUR-W からプレポリマーを調製したことを除き、実施例 4 と同様に実施例を調製した。このプレポリマーに 1.5 g の HEA を添加し、次いで、3 g の DMAEMAC-16 塩を Vazo-52 とともに使用し、上記の通り重合した。このポリマーは、1207 g ポリマー / 当量のカチオン系安定化基当量および 15,208 g ポリマー / 当量の抗微生物性四級アンモニウム基当量を有した。

【0110】

実施例 8

この実施例は、殺生物性四級基を末端とするポリウレタンの調製を説明する (アルキルアミドプロピルジアルキル四級アンモニウム-アルキル-O-カルバマト-N-エチルメタ

クリレート (I E M A - I n c r o m i n e - R - B r)) 。

【 0 1 1 1 】

イソシアナトエチルメタクリレートおよびアルキルアミドプロピルジアルキル四級アンモニウムアルカノールの反応から、四級アンモニウム殺生物性ビニル官能性塩を調製した。

【 0 1 1 2 】

第一に、実施例 3 のように、アルキルアミドプロピルジアルキル四級アンモニウムアルカノール (I n c r o m i n e - S B を 2 - ブロモエタノールと反応させてヒドロキシエチル付加物 (I n c r o m i n e S B - O H) を形成した) を調製した。次いで、この殺生物性アクリレート四級アンモニウム塩 (I E M A - I n c r o m i n e -) を次の通り調製した。還流冷却器、攪拌器および温度計を備えた 3 つ口フラスコに、 1 0 g の I n c r o m i n e S B - O H 、 3 0 g のメチルエチルケトン、 1 0 g の N - メチルピロリドン (N M P) および 0 . 0 0 1 3 g のヒドロキノン を添加した。この混合物に、 1 0 g のメチルエチルケトン (M E K) 中 3 . 1 2 g のイソシアナトエチルメタクリレート (I E M A) を室温で 1 時間かけて滴下した。フラスコを 7 0 °C まで加熱し、そしてジブチルスズジラウレートの液滴を添加し、そしてさらに 3 時間 2 0 分間反応させた。赤外線データは、イソシアネートピーク $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ の完全な消滅を示した。

10

【 0 1 1 3 】

続いて、イソシアネート末端プレポリマーを次に与えられた通りに調製した。冷却器、攪拌器および温度計を備えた樹脂反応器中で、 5 1 g の P r i p l a s t - 3 1 9 2 (分子量 2 0 0 0) 、 8 g の T o n e 0 2 1 0 (分子量 8 3 0) 、 0 . 2 5 g のチメチロール (T i m e t h y l o l) プロパン、 1 0 g の N - メチルピロリドンおよび 3 1 g の D e s m o d u r - W を添加した。混合物を 8 0 °C で加熱し、 3 0 分間混合し、そして 2 滴のジブチルスズジラウレートを添加して 2 時間反応させた。次いで、 4 . 5 g の N - メチルジエタノールアミンを添加して、さらに 2 時間反応させた。

20

【 0 1 1 4 】

このイソシアネート末端プレポリマーに 1 . 5 g のヒドロキシエチルアクリレートを添加し、 1 時間 4 5 分間反応させ、イソシアネートの小部分をエンドキャップした。

【 0 1 1 5 】

上記の部分的にエンドキャップされたプレポリマーの温度を 6 0 °C まで低下させ、そしてその中で窒素をバブリングした。 1 g の N M P に溶解された 0 . 0 6 8 9 g の V a z o - 5 2 とともに 4 . 2 4 g の I E M A - I n c r o m i n e S B アクリレート抗微生物性クワット (q u a t) をこのプレポリマーに添加し、 2 時間反応させ、次いで 0 . 0 1 8 0 g の V a z o - 5 2 を添加後、さらに 2 時間、反応を続けた。

30

【 0 1 1 6 】

2 0 分間、回転スターターホモジナイザーを使用して、 3 . 6 1 g のアジピン酸ジヒドライドおよび 1 . 5 2 g の氷酢酸を含有する 1 5 5 g の水中に上記反応生成物 8 0 g を分散させた。次いで、得られた分散系をさらに 1 5 0 0 r p m で 4 0 °C で 6 時間混合した。乳白色分散系が得られた。分散系を金型中に鋳込み、水を蒸発させることによりフィルムを製造した。 7 日浸漬後の硬化フィルムは 1 4 . 8 % の吸水性を示した。このポリマーは、 1 2 7 3 g ポリマー / 当量のカチオン系安定化基当量および 1 4 , 8 0 8 g ポリマー / 当量の抗微生物性四級アンモニウム基当量を有した。

40

【 0 1 1 7 】

抗微生物性試験手順：約 1 0 m l の媒質を保持する組織培養液ウェル「 C o s t a r 」 (C o r n i n g I n c o r p o r a t e d から得られる 6 ウェルの組織培養処理ポリスチレン) で実験を行った。プレートに対して 6 つのウェルが存在する。硬化され、 1 : 1 メタノールおよび次いで完全に殺菌水で洗浄された、厚さがおよそ 0 . 0 5 m m のポリマーコーティングでウェルの底部をコーティングした。次いで、藻類成育のための媒質、鉍物栄養物 (促進藻類試験手順を参照のこと) または細菌類成育のためのトリプシン性ダイズブロス (D i f c o) をウェルに添加した。「インサート」を 3 つのウェルに添加し、そして 3 つのウェルはインセットせずに残した。次いで媒質を藻類 (フロリダのルーフィ

50

ングシングルから得られた *Neochloris* 藻類) または細菌類 (大腸菌 ATCC 25922) で接種した。「インサート」は、ウェル内部に適合したスリーブであり、このスリーブの一端 (底部) を $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の孔径を有するポリカーボネート膜 (Nunc Inc から製品番号で得られる) に適合させた。従って、細胞は全てこの膜を透過することができないが、溶解性のものは全て自由にインサートの内外に移動することができる。

【0118】

インサートを有するウェル (媒質はインサート内部ならびにインサート外部である) において、インサートの外部に藻類または細菌類がないように、藻類または細菌類をインサート内部に接種した。インサートのないウェルにおいては、藻類を直接、ウェル中の媒質中に接種し、これらの藻類または細菌類はコーティングと接触した。実施例 4 ~ 8 の結果を表 2 に示す。実施例 4 ~ 7 は細菌類を検証した。実施例 8 は藻類を検証した。

10

【0119】

【表 5】

表 2

	吸光度 480nm				
	ウェルインサートなし		インサート内部		結果
試料	平均	STDEV	平均	STDEV	
コーティング なし（細菌類）	2.35	0.01	2.53	0.02	成育
実施例 6(対照)	1.03	0.65	2.42	0.05	成育
実施例 7	0.32	0.40	2.50	0.02	死滅、浸出なし
実施例 4	0.65	0.53	2.36	0.03	死滅、浸出なし
実施例 5	0.49	0.41	2.43	0.01	死滅、浸出なし
実施例 8	0.17	0.04	0.69	0.02	死滅、浸出なし
コーティング なし（藻類）	0.79	0.03	0.58	0.05	成育
3 回の読取りの平均					

20

30

【0120】

実施例 9

この実施例は、非水性溶媒に溶解された、ポリマー結合殺生物性四級アンモニウム塩を説明する。

【0121】

攪拌器、窒素インレットおよびアウトレット、ならびに温度計を備えたフラスコ中に、7.5 g の PC-1122 (分子量 2000 のポリカーボネートジオール、Stahl USA, Peabody, MA から得た)、3.74 g の PH-56、0.11 g のネオペンチルグリコール、70 g のアセトン、10 g の NMP、0.22 g の Naugard-445 および 0.1 g の Tinuvin 292 を添加することにより、最初にジイソシアネート末端プレポリマーを製造した。フラスコの内容物を 10 分間、80 で混合し、次いで 7.1 g の Desmodur-W、続いて 0.01 g の T-120 (スズメルカプチド触媒) (Air Products, Allentown, PA) を添加した。混合物を 80 で 2 時間 10 分間反応させた。次いで、0.76 g の N-メチルジエタノールアミンを 46 g のアセトンとともに添加し、1 時間 10 分間反応させた。

40

【0122】

0.65 g のヒドロキシエチルメタクリレートおよび 0.0005 g のヒドロキノンを添加し、さらに 1 時間反応させ、得られたイソシアネート末端プレポリマーを部分的にエンドキャップさせた。次いで、0.73 g の硫酸ジメチルおよび 45 g のアセトンを添加し、45 分間反応させた。これに 0.2 g のシラン A-1170 (Union Carbi

50

d e から得た) を添加し、さらに 30 分間反応させた。

【0123】

フラスコの温度を 60 まで低下させ、続いて、10 g の N - メチルピロリドンおよび 10 g のアセトンの混合物に溶解された 4 g の D M A E M A C - 16 塩 (実施例 1 の通り調製した) を添加した。1 g の N M P 中で 0 . 0349 g の A I B N でアクリレート重合を行った。さらに、25 g のアセトンで反応混合物を希釈した。最初の A I B N の添加から 2 時間後、2 g の N M P 中に溶解した 0 . 0171 g の A I B N を添加し、続いてさらに 2 時間後、20 g のアセトン中 0 . 0181 g の A I B N を添加した。全 6 時間かけて重合を行った。

【0124】

このクワット (q u a t) 官能性プレポリマーを、0 . 3 g のエチレンジアミン含有イソプロパノールアルコールに添加した。良好な混合とともに完全に添加した後、追加の 0 . 3 g の E D A を添加した。透明溶液が得られた。このポリマーは、1555 g ポリマー / 当量のカチオン系安定化基当量および 2309 g ポリマー / 当量の抗微生物性四級アンモニウム基当量を有した。

【0125】

実施例 10

この実施例は 2 つのヒドロキシル基を有するポリオールビニル化合物 (例えば、グリセリルモノメタクリレート) を含有するポリウレタンプレポリマーの調製を説明し、ビニル基はさらに抗微生物性ビニル系四級アンモニウム化合物 N , N - ジメチル N - ヘキサデシル - N エチルメタクリレートアンモニウムブロミド塩で重合される。

【0126】

最初に、80 で攪拌器、冷却器、温度計および窒素インレットおよびアウトレットを備えた反応フラスコ中に 38 . 01 g (0 . 0608 当量) の T o n e 0230、12 g (0 . 0288 当量) の T o n e 0210 (両方とも U n i o n C a r b i d e から入手可能)、および 10 g の N - メチルピロリドン (N M P) (B A S F c o r p o r a t i o n から得た) を添加し、次いで 40 . 2 g (0 . 3068 当量) の D e s m o d u r - W (B a y e r c o r p o r a t i o n から入手可能)、1 滴 (0 . 015 g) の T - 120 触媒 (A i r P r o d u c t s から入手可能) を添加し、1 時間反応させ、さらにもう 1 時間、3 . 99 g (0 . 0670 当量) の N - メチルジエタノールアミンを反応させることにより組成物を調製した。温度を 70 まで低下させ、そして 2 . 0 g (0 . 0212 当量) のグリセリルモノメタクリレート (M o n o m e r - P o l y m e r & D a j e c L a b o r a t o r i e s , I n c . (F e a s t e r v i l l e , P A) から入手可能) を、10 g のメチルエチルケトンに溶解された 0 . 004 g のヒドロキノン (A l d r i c h から入手可能) とともに添加し、反応をさらにもう 1 時間続けた。次いで、1 g (0 . 0029 モル) のシラン A - 1170 (U n i o n C a r b i d e から入手可能) を添加し、そしてもう 1 時間反応させた。各工程において、反応の完了は、過剰のジブチルアミンを使用する標準滴定手順および H C l との反応後の過剰のジブチルアミンの逆滴定による過剰の N C O の決定により決定した。

【0127】

シランでエンドキャップされている、このビニル含有プレポリマーに、10 g の N M P および 50 g の M E K の混合物に溶解された 10 g の N , N - ジメチル N - ヘキサデシル - N エチルメタクリレートアンモニウムブロミド塩を添加し、50 + / - 2 で 5 分間混合し、次いで 1 g の N M P に溶解された 0 . 1 g の V a z o - 52 を添加し、反応を 2 時間、52 で行った。次いで、2 以上の部の V a z o - 52、各 0 . 012 g を 2 時間の間隔で添加し、重合を完了した。この後、4 . 23 g の硫酸ジメチル (A l d r i c h から入手可能) で 1 時間、N - M D E A を四級化した。得られたクワット (q u a t) 含有ポリウレタンプレポリマー 206 . 5 g を同時に分散し、190 g の水中で 3 . 2 g のエチレンジアミンにより鎖延長し、回転スターターホモジナイザーで、O m n i 混合機を使用して 5 分間分散し、さらに 4000 p s i で M i c r o f l u i d i c s ホモジナイザー

10

20

30

40

50

(Microfluidics International Corporation から入手可能) を使用してさらに5分間均質化した。Zeta Plus 電位解析機 (Brookhaven Instruments Corporation) により測定された粒径 458 nm および 22.1% 固体を有する乳白色分散系を得た。このポリマーは、1451 g ポリマー / 当量のカチオン系安定化基当量および 4500 g ポリマー / 当量の抗微生物性四級アンモニウム基当量を有した。

【0128】

実施例 11

この実施例は2つの活性水素基 (例えば、ヒドロキシル基) を有するポリオールビニル化合物、グリセリルモノメタクリレート、モノオール四級殺生物性化合物を含有するポリウレタンプレポリマーの調製、および抗微生物性ビニル系四級アンモニウム化合物 (N, N - ジメチル N - ヘキサデシル - N エチルメタクリレートアンモニウムブロミド塩) によるポリオールビニル系化合物におけるビニル基の重合を説明する。

10

【0129】

実施例 10 と同様に、50 g の PH - 56、6 g (0.0226 当量) の T o n e 0 2 0 0、4 g の N - M D E A、37 g の D e s - W、2 g のグリセリルモノメタクリレート、1 g の A - 1170 および 10 g の N M P でプレポリマーを調製した。

【0130】

プレポリマーをさらに 76 で1時間45分間、5 g の N M P および 30 g の M E K の混合物に溶解された 5 g (0.010 当量) のモノオールクワット (q u a t) (実施例 1 に記載のヒドロキシエチル I n c r o m i n e S B) で行い、次いで 5 g の N, N - ジメチル N - ヘキサデシル - N エチルメタクリレートアンモニウム塩を 5 g の N M P および 10 g の M E K の混合物とともに添加し、上記のように 52 で6時間、3部に添加された 0.0599 g の V a z o - 52 で重合した。次いで、148 g の、2種の抗微生物性四級アンモニウム部分を含有するプレポリマーを分散し、190 g の水中で 2.97 g の E D A で鎖延長し、上記の通り均質化した。粒径 475 nm および 21.3% 固体を有する乳白色分散系を得た。このポリマーは、1488 g ポリマー / 当量のカチオン系安定化基当量および 3527 g ポリマー / 当量の抗微生物性四級アンモニウム基当量を有した。

20

【0131】

実施例 12

この実施例は、水溶性共有結合クワットポリマーの調製を説明する。これは、冷却器、攪拌器、温度計および窒素インレットおよびアウトレットを備えたフラスコ中に 38.2 g の V a r i q u a t K - 1215 (W i t c o C o r p o r a t i o n から入手可能)、26.07 g のイソホロンジイソシアネート (H u l s C o r p o r a t i o n U S A から入手可能)、10.85 g のアセトン添加し、75 で1時間反応させることにより行われた。次いで、38.4 g の C a r b o w a x P E G 1000 (U n i o n C a r b i d e から入手可能) を添加し、80 で45分間反応させた。次いで、10.32 g のモノオールクワット (実施例 3 で調製された通りのステアルアミドプロピル - N, N ジメチル - N ヒドロキシエチルアンモニウムブロミド (ヒドロキシエチル - I n c r o m i n e S B)) を 40 g のメチルエチルケトンとともに添加し、3時間、80 で反応させ、さらに2時間、70 で追加の 20 g の M E K で反応させた。次いで、20 g のプレポリマー、そのようにして共有結合されたクワットを分散し、0.1 g の E D A を含有する 300 g の水中で、上記の通り回転スターターホモジナイザーを使用して鎖延長した。分散系をさらに4時間混合した。無色の分散系を得た。

30

40

【0132】

最初に真空オープン中で30分間、次いで 55 で4時間加熱することにより、R o t a V a p o r を使用して、分散系から M E K を除去した。ポリマー濃度を 10 重量% まで調整した。このポリマーは、1209 g ポリマー / 当量のカチオン系安定化基当量および 4910 g ポリマー / 当量の抗微生物性四級アンモニウム基当量を有した。

【0133】

50

次の方法により、抗微生物活性に関してポリマー溶液を試験した。黄色ブドウ球菌 ATCC 14154 を 5 % ヒツジ血液寒天培地プレート上で培養した。リン酸緩衝生理食塩水で、Klett - Summer son 光電メーターを使用して、およそ 1.0×10^9 コロニー形成単位 / ミリリットル (CFU / mL) の目標濃度まで、この生物の懸濁液を作成した。リン酸緩衝生理食塩水におけるこの懸濁液で 1 : 10 希釈液を作成し、およそ 1.0×10^8 CFU / mL を得た。

【0134】

最終体積 10 mL まで、無菌水中で 1 : 10 (1 % 固体) および 1 : 40 (0.25 % 固体) を希釈することにより、ポリマー性四級試料で試験溶液を作成した。試験溶液がおよそ 1.0×10^6 CFU / mL を含有するように、希釈された試験溶液を 0.1 mL の生物懸濁液で接種した。成育対照として使用される生物で 10 mL のリン酸緩衝食塩水も接種した。渦式により試験管を混合し、試験間は室温で保持した。

10

【0135】

試験溶液接種の 6 時間および 24 時間後、各試料からの 1.0 mL アリコットを 9.0 mL の Dey Engley Neutralizing Broth に移した。試料をリン酸緩衝食塩水中に連続的に希釈し、Tryptic Soy Agar を使用して適切な希釈液から混釈平板を調製した。プレートを 37 °C で 48 時間培養し、そして標準的な微生物法に従ってコロニー形成単位の数を決した。

【0136】

結果

20

試験懸濁液のいずれの希釈液に関しても、6 時間では生物が回収されなかった。この理由のため、試験を 24 時間では行わなかった。PBS 成育対照は、細菌類の 6.13 ログを成育した。

【0137】

【表 6】

生物	時間	1:10 希釈液に関する ログ減少	1:40 希釈液に関する ログ減少
黄色ブドウ球菌 (1.35×10^6)	6 時間	6.13*	6.13*

30

*残存細菌類はない (<10 CFU / mL)

【0138】

以上の明細書、実施例およびデータは、本発明の組成物の製造および使用の完全な説明を提供する。本発明の多くの実施形態は本発明の精神および範囲から逸脱することなく作成され得るため、本発明は以下に添付の請求項に属する。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/10244 A2

- (51) International Patent Classification: C08G 18/08, 18/12, 18/48, 18/61, 18/66, 18/67, 18/68, C09D 175/16, C08F 290/06
- (21) International Application Number: PCT/US01/21666
- (22) International Filing Date: 9 July 2001 (09.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/626,026 27 July 2000 (27.07.2000) US
- (71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US], 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (72) Inventors: SENGUPTA, Ashok, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); JACOBS, Jeffrey L., Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); SCHOLZ, Matthew T., Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); TAITVYDAS, Kestutis J., Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (74) Agents: SZYMANSKI, Brian E. et al., Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE, EG (utility model), ES, FI, FI (utility model), FR, GB, GR, GT, HK, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LA, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NG, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TL, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GL, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
without international search report and to be republished upon receipt of that report
- for two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/10244 A2

(54) Title: BIOCIDAL POLYURETHANE COMPOSITIONS AND METHOD OF USE

(57) Abstract: Polymeric compositions that include polyurethane polymers derived from a polyisocyanate compound and a polyactive hydrogen compound. The polyurethane compound is at least partially endcapped with a group including at least one antimicrobial quaternary ammonium compound. The polymeric composition of the present invention is capable of forming a self-supporting film. The polymeric compositions are suitable for coating substrates to effectively kill or prevent the growth of microorganisms such as bacteria, mold, mildew, algae fungi and the like. The polymeric compositions are particularly useful for protecting construction materials used in moist, outdoor environments to prevent discoloration or decay from microorganisms and for surfaces in health care facilities to mitigate the spread of pathogens.

WO 02/10244

PCT/US01/21666

BIOCIDAL POLYURETHANE COMPOSITIONS AND METHOD OF USE

5 The present invention relates to biocidally active polyurethane polymers having pendant quaternary ammonium salts that can be applied to a surface, incorporated into a composition, or both to inhibit the growth of microorganisms such as Gram positive and Gram negative bacteria, fungi and algae.

Background of the Invention

10 The control of microorganisms such as bacteria, mold, mildew and algae in humid environments or on moist surfaces has long been a matter of concern. Biocidal compositions containing phenols, iodine, or quaternary ammonium compounds and heavy metals such as tin and mercury have been used, but these suffer from the drawback of
15 lacking permanence and must be reapplied periodically to maintain protection. In addition, many of these compounds are toxic to higher forms of life. Polymeric coatings entrapping a biocide which is slowly released upon wetting the coated surface are described in the patent literature by Oakes et al., U.S. Pat. No. 5,061,485 and Patel et al., U.S. Pat. No. 5,585,407. The coatings are generally acrylate copolymers that have
20 functional groups to improve the quality of the coating or facilitate its removal. Although the duration of protection is extended, the biocide is leached from these coatings and the coating must be renewed periodically to maintain its biocidal properties. Further, if coatings with releasable antimicrobial compounds are used on outdoor surfaces such as roofing felts or lumber, the antimicrobial substance may be released to the environment
25 with potential adverse effects to desirable flora and fauna.

 Various attempts have been made to overcome these deficiencies by chemically bonding the active antimicrobial substance to the polymeric coating. Polysiloxane polymers having pendant quaternary ammonium salts are disclosed by Nohr, et al., U.S. Patent No. 5,569,732 and Gottings et al., U.S. Patent No. 5,013,459. The polymers
30 disclosed in these patents have been applied to fibers, non-woven fabrics and glass or

WO 02/10244

PCT/US01/21666

ceramic surfaces. Polymers and copolymers from vinyl benzene having quaternary ammonium salt groups have been disclosed by Sheldon, et al., U.S. Patent No. 4,532,128 for use with various medical and personal care products.

5 Polyurethane coatings having biocidal properties were reported by Nurdin, et al., *Journal of Applied Polymer Science*, vol.50, 651 (1993). The polyurethanes were made from dihydroxytelechelic polybutadienes to which quaternary ammonium tetramethyldisiloxanes had been grafted before forming the urethane polymer. The Nurdin et al. polyurethanes are highly functional and form crosslinked, thermoset materials. Similarly, Wang and Lin, *Journal of Polymer Research*, vol. 5, 177 (1998), reported
10 antimicrobial fabric finishes made from polyurethanes to which quaternary ammonium siloxanes had been attached through epichlorohydrin grafted to the polymer chain. Wang and Lin use dimethylformamide to form solutions for applying their polyurethanes to a substrate. In these references rather complex and relatively expensive chemistries are used to attach quaternary ammonium groups to a polyurethane polymer.

15 Polymerizable compositions having acrylate monomers with pendant quaternary ammonium groups are described by Imazato et al., U.S. Pat. No. 5,408,022 and 5,494,987. The Imazato compositions provide an unreleasable antimicrobial polymer useful for applying to the surface of medical articles, in general, and as a restorative material for dental caries, in particular. Various crosslinkable copolymer compositions are
20 described. A polyurethane having an acrylate group at each of its molecular ends is used as a difunctional crosslinking agent for the acrylate polymers and allows properties of the acrylate polymers, such as, hardness, strength and thermal resistance of the antimicrobial polymer to be varied according to the requirements of the intended use. These materials are completely endcapped. Based on the disclosed chemistry, these compositions do not
25 form an aqueous dispersion and when applied as a coating are cured or polymerized on the surface.

Biocidally active coating compositions having pendant quaternary ammonium groups are described by Stovicek, U.S. Pat. No. 5,084,096 for treating surfaces submerged in sea water, construction materials intended for outdoor use, environmental surfaces in
30 health care facilities and for treating the ducts of HVAC systems. Coating compositions are disclosed which incorporate repeating units of a diol monomer having an alkyl or

WO 02/10244

PCT/US01/21666

arylalkyl quaternary ammonium group directly bonded by an alkylene group to the backbone of polyester, polyether, and polyurethane polymers. The diol monomers have limited utility with respect to polymer formation which in turn limits the ability to vary the properties of polymer coatings.

5 The polymers of the present invention are relatively easy to make in a pure form with a low level of residual, extractable material, and preferably with no residual, extractable material. The prior art fails to teach polyurethane coating compositions having immobilized or bound biocidal quaternary groups and that have the added capability to vary the polymer structure to adapt the properties of the coating to particular uses. In
10 addition, the prior art fails to teach film forming polyurethane polymers having covalently bound polymer groups derived from polymerization of vinylic monomers which at least in part comprise biocidal quaternary ammonium groups. Further, the prior art does not teach polyurethane coating compositions having bound biocidal quaternary ammonium groups that can form aqueous dispersions or solutions thus eliminating the need to use potentially
15 flammable and toxic solvents.

Summary of the Invention

In describing aspects of the invention certain terms will have the meaning defined herein.

20 "Active Hydrogen" refers to a moiety (compound or functional group) which displays significant activity according to the Zerewitinoff test described by Woller in the Journal of the American Chemical Society, vol. 49, page 3181 (1927). Illustrative of such active hydrogen moieties are hydroxyl groups, primary and secondary amines, mercaptans and the like. A single compound may have multiple active hydrogens of the same or different functional groups.

25 "Chain Extender" as used herein means a polyactive hydrogen compound having a functionality of about 2 to 4, more preferably 2 to 3, and most preferably about 2 and generally having a molecular weight of about 30 to 2000, preferably 30 to 1000. Preferred chain extenders are polyfunctional alcohols, amines, or carboxylic acid hydrazides. Chain extending is synonymous with chain lengthening.

WO 02/10244

PCT/US01/21666

"Polyol" and "polyactive hydrogen compound" refer to a polyfunctional compound having more than one active hydrogen moiety capable of a reaction with an isocyanate moiety.

5 "Monol" refers to a compound having a single active hydrogen moiety capable of a reaction with an isocyanate moiety to form a urethane, urea, thiourethane, thiourea, or similar moiety. It should be noted that the compound is "monofunctional" with respect to its reactivity toward isocyanate. Therefore, compounds such as hydroxyethylacrylate which have two reactive groups (vinyl and hydroxyl) only one of which is reactive with isocyanate are still termed monofunctional.

10 "Polyurethane" refers generally to the reaction product of a polyisocyanate and a polyol.

"Dispersed or dispersion" as used herein means generally a two phase system wherein one phase comprises finely divided particles distributed throughout a second phase, which is a bulk substance. The particles are the disperse or internal phase, and the bulk substance the continuous or external phase. In this invention, the continuous phase is water or an aqueous mixture. By "dispersion," it is also meant that not necessarily the entire polyurethane polymer needs to be water insoluble; at least some of the polymer can be soluble in the continuous phase.

20 "Biocidal" and "antimicrobial" refer to the ability of any composition contemplated by the invention to inhibit the growth of or to kill microorganisms such as without limitation bacteria, fungi, mildew, mold, and algae.

"Solution" as used herein refers to materials which are soluble in the solvent phase such that they form homogenous single phase.

25 "Substrate" refers to any surface to which a composition contemplated by the invention is applied.

"Pendant" refers to moieties covalently bound to any polyurethane polymer contemplated by the invention.

"Polyol vinylic compound" as used herein refers to a single compound bearing both vinyl and at least two active hydrogen functional groups.

30 "Monol vinylic compound" as used herein refers to a single compound having a single active hydrogen group and at least one vinyl group ($\text{CH}_2=\text{CH}-$).

WO 02/10244

PCT/US01/21666

"Self-supporting film" means that when the composition is dried down onto a release liner of suitably low surface energy the film so formed once removed from the release liner is capable of supporting its own weight.

The present invention provides polymeric compositions that include polyurethane polymers derived from a polyisocyanate compound and a polyactive hydrogen compound. The polyurethane compound is at least partially endcapped with a group including at least one antimicrobial quaternary ammonium compound. Preferred polymeric water insoluble compositions of the present invention are capable of forming a self-supporting film.

The polyurethane polymers of the present invention can be applied to a substrate to provide long lasting protection from the growth of microbes such as bacteria, mold, mildew, fungi and algae. The preferred antimicrobial polyurethane polymers are water dispersible or soluble and may be applied either as an aqueous solution or preferably as an aqueous dispersion. Alternatively, they may be applied from pure or mixed solvent systems in dispersion or solution form. Certain water insoluble compositions of the invention may be applied to a substrate, and will form protective adherent polymeric films upon drying. The dispersions from the present invention are capable of forming films at ambient temperature. The tack free time of the films (i.e. time after which films do not transfer any mass and exhibit no tacky feeling when lightly touched by the finger) depends on the temperature, humidity and on the thickness of the films. Coatings which dry to form thin films about 0.06mm are tack free within one hour, whereas coatings which form thick films, about 0.14 mm are tack free in about one and half hour at around 50 % humidity at 25C. The water insoluble polymeric films are abrasion resistant with excellent adhesion to a wide variety of substrates including wood, metal, ceramic, fiber and fabric without detracting from appearance.

The polyurethane polymers derive their antimicrobial properties from an effective amount of covalently bound, antimicrobially active quaternary ammonium groups pendant to the polyurethane polymer in either terminal or intermediate positions along the polymer chain or backbone. In one embodiment the pendant antimicrobial quaternary ammonium groups can occur as side chains along the polyurethane polymer backbone. In another embodiment the pendant quaternary ammonium groups may be in the terminal positions. In still another embodiment the antimicrobial quaternary ammonium groups may occur as

WO 02/10244

PCT/US01/21666

side chains along the polyurethane polymer backbone and also in the terminal positions. The polymers may be linear or branched and may have additional functional groups such as aromatic polyols, alkane polyols, polysiloxane polyols to improve hydrolytic resistance and adhesion. Cationic or nonionic groups and combinations thereof can be incorporated into the polyurethane polymers to aid aqueous dispersibility. Aqueous dispersions are preferred as they contain little or no organic solvent which could contribute volatile substances having an adverse effect on air quality and on individuals using the invention.

In certain embodiments the quaternary ammonium groups are covalently bound to water insoluble polymeric backbones making the antimicrobial non-leaching and thus providing persistent antimicrobial protection to a surface to which it is applied. This eliminates the need to periodically replenish the antimicrobially active substance for the life of the coating. Further, by immobilizing the antimicrobial substance as part of the coating, there is no release of potentially harmful substances to the environment during use. This is particularly desirable if the coating is used outdoors or if a particular use is likely to result in contact with humans or other higher life forms.

The polyurethane polymers of the invention most conveniently are prepared by forming a polyurethane pre-polymer from polyisocyanates and polyactive hydrogen compounds which is chain extended to increase molecular weight. The active hydrogen compounds may include quaternary ammonium compounds having one or more hydroxyl groups, a vinylic monol, or a vinylic polyol. Pre-polymers having pendant vinylic groups may be further polymerized with a vinylic monomer having antimicrobial quaternary ammonium functionality as well as other non-quaternary ammonium containing vinylic monomers. In preferred embodiments the polyurethane pre-polymer is partially endcapped (i.e. chain terminated) by reaction with a compound comprising an antimicrobial quaternary ammonium group. Suitable antimicrobial quaternary ammonium groups include mono-active hydrogen functional quaternary antimicrobial compounds or a vinylic monol that is subsequently reacted with a compound comprising a vinylic group and an antimicrobial quaternary ammonium group (e.g. by free radical polymerization). The molecular weight of the polyurethane prepolymer is increased by reaction of remaining isocyanate groups with a chain extender. Chain extension can occur before, after, or concurrent with incorporation of the quaternary ammonium group. Preferred chain

WO 02/10244

PCT/US01/21666

extenders include polyactive active hydrogen compounds such as dihydrazide dicarboxylic acids, polyols, and polyamines.

The present invention also contemplates a method for preventing the growth of microorganisms on a substrate comprising applying to the substrate an aqueous dispersion of a biocidal polyurethane polymer comprising biocidal quaternary ammonium groups covalently bound and pendant to the polymer as described herein.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The preferred embodiments of the invention are described below in detail with the components of the polymeric compositions. Polymers are frequently classified according to their polymerization method as either step-growth-type or addition-type. Addition polymerization proceeds by chain addition reactions of unsaturated monomers wherein the locus of polymerization is an active propagating center located on relatively few growing polymer chains. Once a growing polymer chain achieves a molecular weight characteristic of the particular polymerization reaction, polymerization of that chain ends and a new chain is initiated. A vinylic compound normally forms polymers by addition polymerization. Step-growth polymerization, on the other hand, proceeds by stepwise reactions and involves all growing polymer chains simultaneously. Dimers, trimers, tetramers, etc are formed and only late in the reaction is a high molecular weight polymer achieved. Polyurethane polymers are typically formed by a stepwise polymerization between a polyisocyanate compound and a polyol compound. This characteristic provides considerable flexibility in choosing monomers and their order of addition to impart desirable properties to the final polymer. Polymers with widely varying properties from very abrasion resistant hard materials to soft and elastic products can be formed as well as polymers which vary from water soluble to extremely water insoluble.

The claimed invention provides polyurethane compositions having antimicrobial quaternary ammonium groups covalently bound to the polymer. The antimicrobial quaternary ammonium groups are bound to the polyurethane backbone either at the terminal positions through the use of monols comprising quaternary ammonium groups, at the terminal positions through the use of vinylic monols reacted onto the terminal positions that have been further addition polymerized with a compound comprising both a

WO 02/10244

PCT/US01/21666

polymerizable unsaturated group and an antimicrobial quaternary ammonium group, as side chains along the polyurethane backbone through the use of vinylic polyols reacted into the polyurethane backbone that have been addition polymerized with a compound comprising both a polymerizable unsaturated group and an antimicrobial quaternary ammonium group, or combinations thereof. One skilled in the art is capable of choosing the method or mechanism of polymerization in order to vary the physical properties of a polymer coating. Thus the method or mechanism of polymerization can be selected to tailor the properties of the polyurethane to specific end-use requirements while maintaining biocidal efficacy.

While not intending to be bound by theory, the inventors presently believe that placement of the quaternary ammonium groups pendant to the polyurethane backbone at least in part is responsible for the surprisingly high level of antimicrobial activity of the present invention.

For example, in one reaction scheme contemplated by the claimed invention, a conventional prepolymer having terminal isocyanate groups is formed from a polyisocyanate and a polyol. The ratio of equivalents of isocyanate to equivalents of active hydrogen is generally greater than 1.6, preferably greater than 1.8 and most preferably greater than 1.9. Certain applications may have a equivalent ratio of isocyanate to active hydrogen of 2.0 to as high as 3.0 or more. For applications where a lower modulus and/or higher flexibility and elongation is desired, the equivalent ratio is generally kept lower, e.g. less than 2.5, more preferably less than about 2.2 and most preferably less than about 2.0. For very flexible higher elongation materials the ratio may be as low as 1.8 or less. For application where harder coatings are desirable, a ratio greater than about 2.5 is preferred. In certain embodiments a monol compound containing a biocidal quaternary ammonium group is reacted with at least a portion of the reactive isocyanate groups of the prepolymer wherein the equivalent ratio of isocyanate groups to monol group is greater than one. The prepolymer having biocidal quaternary ammonium groups pendant thereto can be combined with chain lengthening compounds to provide polyurethane polymers capable of forming surface coatings.

In another reaction scheme contemplated by the claimed invention, a prepolymer is again made according to conventional methods. A polyol compound having a vinylic

WO 02/10244

PCT/US01/21666

functionality undergoes a reaction with the excess isocyanate groups of the prepolymer to provide vinylic groups pendant along the polymer backbone which are capable of further reaction with a vinylic monomer having a biocidal quaternary ammonium group. The resulting polyurethane can be chain lengthened to provide a polyurethane polymer with biocidal properties.

In still another reaction scheme contemplated by the claimed invention, an isocyanate functional polyurethane prepolymer as described above undergoes a reaction with a monol compound having vinylic functionality. The vinylic monol adds at the ends of the polyurethane backbone (i.e. end caps) to provide a vinylic functionality capable of further reaction with vinylic monomers such as vinyl monomers having an antimicrobial quaternary ammonium group. When difunctional isocyanates and diols are used along with difunctional chain extenders the amount of monol is conveniently expressed as the ratio of active hydrogen on the monol to isocyanate on the isocyanate functional prepolymer (without chain extension). In this case, the amount of monol is less than 40 mole %, preferably less than 25 mole % and most preferably less than 20 mole % of the isocyanate functional prepolymer present. In order to ensure sufficient vinylic groups for attachment of antimicrobial quaternary ammonium groups, however, the amount of vinyl monol is preferably greater than 2.5 mole%, more preferably greater than 5mole % and most preferably greater than about 10mole % of the isocyanate functional prepolymer.

In a further reaction scheme contemplated by the claimed invention, a polyol compound having vinylic functionality undergoes a reaction with a polyisocyanate to form a polyurethane prepolymer having excess isocyanate groups. A monol having a quaternary ammonium group may be added to at least a portion of the residual isocyanate groups. This intermediate polymer has vinylic functionality which can be combined with a quaternary ammonium compound having vinylic functionality by means of addition polymerization. The resulting isocyanate functional polyurethane can be chain lengthened to provide a polyurethane polymer with biocidal properties. It should be noted that the chain lengthening (i.e. chain extension) step can be performed before or after the vinyl polymerization. The inventors presently prefer to conduct the chain extension step followed by the vinyl polymerization reaction.

WO 02/10244

PCT/US01/21666

Numerous other variations of the composition, features and advantages of the present invention will become readily apparent from the following description of materials, examples, and the claims.

5

Polyurethane Polymers

Polyurethane polymers are the reaction product of a polyol or blend of polyols with a polyisocyanate or a blend of polyisocyanates. Polyurethane polymers can be formed in one or more reaction steps. If multiple steps are used, an isocyanate functional prepolymer is initially formed which can undergo further reaction with the same or different polyols or monols to provide polyurethane polymers suitable as protective coatings. The inventors also recognize the possibility of forming an active hydrogen functional prepolymer followed by reaction with the same or different isocyanates to form the polyurethane polymer. The polyols and monols incorporated into the prepolymer can have additional functionality such as an antimicrobial quaternary ammonium group or a vinylic group suitable for further reaction. The following description of materials is exemplary of suitable materials for making polyurethane prepolymers and polymers of the invention and are not exhaustive of materials capable of such use.

Suitable polyisocyanates include organic compounds containing at least two free isocyanate groups. Diisocyanates of the formula $D(NCO)_2$ are preferably used wherein D denotes an aliphatic hydrocarbon group with 4 to 20 carbon atoms, a cycloaliphatic hydrocarbon group with 6 to 20 carbon atoms, an aromatic hydrocarbon group with 6 to 20 carbon atoms or an araliphatic hydrocarbon group with 7 to 20 carbon atoms. Diisocyanates (as well as difunctional polyactive hydrogen compounds) are preferred in order to ensure that the final polymer formulations are capable of forming films upon drying. If the crosslink density is too high film formation will not be possible. Preferred polymer solution or dispersion compositions upon drying (removal of solvent) coalesce sufficiently to form a self forming film at temperatures less than 50 °C and preferably temperatures less than about 30 °C. Most preferred polymer compositions are capable of forming a self supporting film at room ambient temperature (23-25 °C). Characteristically

WO 02/10244

PCT/US01/21666

these preferred materials are generally thermoplastic polymers. As used herein "self supporting" means that when the composition is dried down onto a release liner of suitably low surface energy, the film so formed once removed from the release liner is capable of supporting its own weight.

5 Examples of preferred diisocyanates include tetramethylene diisocyanate, hexamethylenediisocyanate (HDI), dodecamethylenediisocyanate, 1,4-diisocyanatocyclohexane, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane (IPDI), 4,4'-diisocyanato-dicyclohexylmethane (H12 MDI), 4,4'-diisocyanato-2,2-dicyclohexylpropane, 1,4-diisocyanatobenzene, 2,4-diisocyanatotoluene (TDI), 2,6-
10 diisocyanatotoluene, 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane (MDI), m- and p-xylylenediisocyanate, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-m- and p-xylylenediisocyanate and mixtures of these compounds. Especially preferred diisocyanates include IPDI, H12 MDI, HDI, TDI and MDI. Most preferred diisocyanates include IPDI and H12 MDI.

 Suitable polyisocyanates also include triisocyanates such as 1,3,5-
15 triisocyanatocyclohexane-s-trione, isocyanurate and biuret derivatives of HDI and H12 MDI as well as polymeric aromatic isocyanates such as PAPI™ materials from Dow Chemical, Midland, MI.

 Suitable polyols for reaction with polyisocyanates to form polyurethane
prepolymers are monomeric or polymeric polyactive hydrogen compounds. The preferred
20 polyols are polyfunctional alcohols. Polyols useful for preparing the polyurethane prepolymer of the invention have a molecular weight range of 62 to 10,000, preferably 200 to 5000 and most preferably 400 to 3000.

 Monomeric polyols include diols, triols and higher hydric alcohols. Examples of preferred monomeric polyols include ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, 1,4-butane diol, 1,6-hexane diol, 2,2-dimethyl-1,3-propanediol, 1,4-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, glycerol, 1,1,1-trimethylol ethane, 1,1,1-trimethylol propane, and
25 the like.

 Polymeric polyols include the polyhydroxy polyesters, polyethers, polycarbonates, polyacrylates, polylactones and silicone polycarbimols in the molecular weight range of
30 from 100 to 4,000 known from polyurethane chemistry. Preferably the polyester compounds of this type may be obtained in a known manner by the reaction of polybasic

WO 02/10244

PCT/US01/21666

acids, in particular dibasic acids such as adipic acid, phthalic acid, tetrahydrophthalic acid, dimer acids and/or hexahydrophthalic acid with excess quantities of polyhydric alcohols, preferably dihydric alcohols of the type mentioned above, or by the alkoxylation of suitable starter molecules such as water, ammonia or aniline or the polyhydric alcohols mentioned below with alkylene oxides such as ethylene oxide and/or propylene oxide. Exemplary polymeric polyols include polyoxyalkylene polyols such as CARBOWAX polyglycols available from Union Carbide, Corp., poly(oxytetramethylene)diols such as POLYMBG polyols available from Quaker Oats Company, polyester polyols such as MULTRON polyoxyethylene adipates available from Bayer, Corp., polycarbonate diols from Stahl, MA, USA and polycaprolactone polyols such as PCP polyols from Union Carbide, Corp. A particularly preferred polyester polyol for use the present invention is the STEPANPOL PH-56 from the Stepan Company. Particularly preferred polyethers are poly(oxytetramethylene) glycols sold under the trade name TERATHANE from E.I. du Pont, Corp.

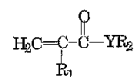
In order to provide resistance to hydrolysis polyols should be selected that are hydrolytically stable such as polyether and polysiloxane polyols as well as polyols based on polyolefin backbones. Polyester polyols may be employed that are hydrolytically resistant such as those based on hydrophobic subunits (Priplast polyols from Unichema), those based on isophthalic acid, as well as polycaprolactone polyols. Other polyols are hydrogenated polybutadiene polyols, fluorinated polyether diols, silicone diols.

Polyols can have a vinylic functionality. A reaction of a vinylic polyol and a polyisocyanate results in a polyurethane polymer having pendant vinylic functional groups. One skilled in the art understands that vinylic functional groups include a variety of chemical structures including allylic, acrylic, styrenic and the like. Polyol esters and amides from glycerol, triaminoethyl amine, triethanol amine, of alpha, beta-unsaturated carboxylic acids such as acrylic acid, itaconic acid, aconitic acid, cinnamic acid, crotonic acid, mesaconic acid, maleic acid, fumaric acid and the like are contemplated by the claimed invention. Further methacrylic esters and methacrylamides are likewise considered to be contemplated by the claimed invention. The vinylic groups are capable of an addition polymerization in subsequent reaction steps, as will be described below. Preferred polyols having a vinylic functionality include glycerol monoallyl ether, N,N

WO 02/10244

PCT/US01/21666

dimethylol-1 butene, 4(N,N-dihydroxyalkylaminomethyl) styrene and acrylic compounds of the general formula:



wherein:

Y is O or NH;

R₁ is H or CH₃;

R₂ is -CH₂CH₂N(CH₂CH₂X)₂,

-(CH₂CH(OR₃)CH₂O)_n-CH₂CH(OR₃)CH₂OR₃;

in which X is OH, NH₂ or alkoxyated derivatives of OH or NH₂, each R₃ is

independently -(C(O))_LR₄ or H where R₄ is C₁₋₁₈ alkyl and wherein at least two R₃ groups are H and L = 0 or 1, and n is 0-10;

and mixtures thereof. The 4 (N,N-dihydroxyalkylaminomethyl) styrene preferably is

selected from the group consisting of 4 (N,N-dihydroxyethylaminomethyl) styrene, 4

(N,N-dihydroxypropylaminomethyl) styrene and mixtures thereof. Acrylic polyols include

15 dihydroxypropyl methacrylate, polyglycerol methacrylate, 2,2-dimethylolpropyl

methacrylate, N,N-dihydroxyethylaminoethyl methacrylamide, N,N-

dihydroxyethylaminoethyl methacrylate, 1,2-dihydroxypropylacrylate, and 1,2-

dihydroxypropyl methacrylate. It is understood that although these examples recite

methacrylic compounds, they contemplate the corresponding acrylic compounds and

20 compounds of the alpha, beta-unsaturated carboxylic acids recited above.

Vinyl functional monols are also suitable for introducing vinyl functionality to a polyurethane polymer. A vinyl monol adds to isocyanate groups of a growing

polyurethane chain end capping or chain terminating the chain. However, monols (vinyl

monols and/or antimicrobial quaternary ammonium functional monols) are added at a

25 relatively low level such that the average functionality of the polyurethane is not reduced

to less than 1.4, preferably not less than 1.5, more preferably not less than 1.6 and most

preferably not less than 1.65 where the average functionality is determined by the

following equation:

WO 02/10244

PCT/US01/21666

$$[\text{Moles A} \times (F_A) + \text{Moles B} \times (F_B) + \text{Moles C} \times (F_C) \dots \text{Moles N} (F_N)] / \text{total moles}$$

Where F = functionality after reaction (e.g. for a monol F=1, diol F = 2, diisocyanate F = 2 etc.)

5 For example, if 1 mole of a difunctional isocyanate terminated prepolymer is reacted with 0.25 mole of monol after the reaction there will be (1-0.25) or 0.75 moles of diisocyanate functional prepolymer and 0.25 moles of monoisocyanate functional prepolymer. The average functionality after reaction would be:

$$[0.75 \times (2) + 0.25 \times (1)] / 1 = 1.75$$

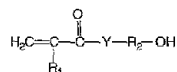
10

In this manner, the polyurethane after chain extension has sufficient molecular weight to have good physical properties. When difunctional isocyanates and diols are used along with difunctional chain extenders the amount of monol is conveniently expressed as the ratio of active hydrogen on the monol to isocyanate on the isocyanate functional prepolymer (without chain extension). In this case, the amount of monol is less than 40 mole %, preferably less than 25 mole % and most preferably less than 20 mole % of the isocyanate present. In order to ensure sufficient vinylic groups for attachment of antimicrobial quaternary ammonium groups, however, the amount of vinyl monol is preferably greater than 2.5mole% more, preferably greater than 5mole % and most preferably greater than about 10mole %.

The amount of monols is limited to ensure sufficient molecular weight of the chain extended polymer. The preferred weight average molecular weight is at least about 15,000, preferably at least 25,000 and more preferably at least 50,000 and most preferably at least 100,000 daltons. Higher molecular weight polymers generally form films which are tougher, have higher tensile strength and are more abrasion resistant. In certain embodiments where these properties are not necessary, such as water soluble antimicrobials, lower molecular weight may be preferred to facilitate diffusion. Representative vinylic monols include monohydroxyalkyl (meth)acrylate esters, monohydroxyalkyl (meth)acrylamides, allyl alcohol and allyl amine. Preferred vinylic monols are hydroxyalkyl acrylic compounds of the formula:

WO 02/10244

PCT/US01/21666



wherein:

Y is O or NH;

R₁ is H or CH₃;

5 R₂ is a C₂₋₈ alkylene;

or mixtures thereof.

Monohydroxyalkylacrylate esters include esters from glycols such as ethylene glycol, di-, tri-, tetra- and (poly)ethylene glycols, propylene glycol, dipropylene glycol, 1,3- or 1,4 butylene glycol, 1,6-hexamethylene glycol and the like. Monohydroxyalkyl
10 acrylamides include amides from alkanol amines such as ethanol amine, 1,2- and 1,3-propanol amine, 6-aminohexanol and the like.

The inventors contemplate that vinyl functionality may also be added to the polyurethane through the use of an isocyanate functional vinylic group. For example, isocyanatoethyl methacrylate could be used. Alternatively, hydroxyethylacrylate could be
15 reacted with isophorone diisocyanate at an NCO/OH ratio of 1 to produce an isocyanato functional acrylate. These compounds could be further reacted into the polyurethane by conventional means. Similarly polyisocyanate functional vinyl groups could be incorporated in a similar manner. One skilled in the art will recognize that many isocyanate functional vinyl compounds are possible.

20 Important additional components include compounds to aid water dispersibility and stability of the dispersion of the fully formed polyurethane polymer. Dispersing aids may have cationic, anionic, or nonionic groups as well as combinations thereof which aid in dispersibility and/or dispersion stability. Preferred dispersing group containing compounds are water soluble at 20%, preferably 30% and most preferably at 40% by weight in water
25 determined by simple mixing of the compounds with water. For dispersing group containing compounds that are solids at room temperature, the water/compound mixture should be heated to over the melting point of the compound and allowed to cool. For ionic groups, solubility of the dispersing group containing compounds is measured in the ionized form.

WO 02/10244

PCT/US01/21666

Components providing cationic dispersing groups include hydroxy-functional and/or amino-functional compounds, which can be monofunctional and especially polyfunctional polyactive hydrogen compounds in the molecular weight range of 88 to about 2000, preferably 90 to about 1500, and more preferably 100-1000, and which

5 contain tertiary amine nitrogen or quaternary amine nitrogen atoms to aid with the aqueous dispersibility of the fully formed polyurethane polymer. The tertiary amine nitrogen atoms in the cationic stabilizing group preferably are converted at least partly into cationic quaternary ammonium groups by neutralization with an inorganic acid such as hydrochloric acid, hydrobromic, phosphoric, sulfuric and the like or an organic acid such

10 as a C₁₋₄ alkylcarboxylic acid, C₁₋₄ alkylsulfonic acid, or quaternization by an alkyl halide such as methyl chloride and the like or a dialkyl sulfate such as dimethyl sulfate and the like during or after termination of the isocyanate polyaddition reaction. The concentrations of the cationic group thus obtained, affects the particle size, the viscosity, and the stability of the dispersion. Examples include 2-(N,N-dimethylamino)-ethylamine,

15 N-methyl-diethanolamine, N-methyl-diisopropanolamine, N-ethyl-diethanolamine, N-ethyl-diisopropanolamine, N,N'-bis-(2-hydroxyethyl)-perhydropyrazine, N-methyl-bis-(3-aminopropyl)-amine, N-methyl-bis-(2-aminoethyl)-amine, N,N',N''-trimethyl-diethylenetriamine, N,N-dimethyl-aminoethanol, N,N-diethyl-aminoethanol, 1-(N,N-diethylamino)-2-aminoethane and 1-(N,N-diethylamino)-3-aminopropane. Longer alkyl or

20 aralkyl derivatives of these are also listed including surfactant type compounds and polyethoxylated derivatives thereof such as Variquat K1215, (PEG-15 cocomonium chloride), available from Witco Corp. Dublin OH. Examples of other suitable alcohol functional quaternary ammonium salts include compounds identified in CIPA Cosmetic Ingredient Handbook 2nd Ed. published by The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance

25 Association as Quaternium 52 (a polyethoxylated stearyltriethanolamine available from Henkel as Dehyquat SP), Quaternium 80 (a polydimethylsiloxane terminated in alkyl dimethylammoniumhydroxypropylpropylether groups available from Goldschmidt Chemical Corp., Hopewell, Virginia as Abil Quat 3270, 3272 and 3474), and Quaternium 82 (1,1 dipropyleneolate, 2,2 dihydroxypropyl 2methyl ethylenediamine methosulfate). To

30 obtain water dispersibility, the ionic equivalent weight of the prepolymer (gram prepolymer per equivalent of ionic stabilizing cationic group) should be in the range of

WO 02/10244

PCT/US01/21666

250 to 5000, preferably 500 to 3000, and more preferably 600 to 2000. It should be noted that refers only to the cationic groups that aid in dispersibility, i.e. have significant water solubility, and does not include cationic groups derived from the antimicrobial quaternary ammonium groups.

5 Non-ionic groups such as ether or ester functionality that provides a ratio of 2.5 or less carbon atoms for each oxygen atom to give sufficient water solubility to aid in water dispersibility or water solubility may also be used. Suitable compounds include (i) polyoxyalkylene diols, triols, and tetrols, (ii) polyoxyalkylene diamines and triamines, and (iii) polyester diols, triols, and tetrols of organic polycarboxylic acids and polyhydric
10 alcohols having a molecular weight of 106 to about 15000, preferably 200-6000 and most preferably from 400-2000. Preferred oligomeric polyols and polyamines include (i) polyethylene oxide homopolymers (e.g., CARBOWAX series from Union Carbide, Danbury, CT, e.g. Carbowax 600 and 1000), block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide (e.g., PLURONIC surfactants from BASF Corporation, Mount Olive, NJ),
15 random copolymers of ethylene oxide and propylene oxide (e.g., UCON FLUIDS from Union Carbide, Danbury, CT), and silicone copolymers.

The dispersibility can also be achieved by combinations of the above cationic and non-ionic compounds. When the concentrations of solubilizing groups are high the polymer may be soluble in aqueous solution. For certain applications such as preservation of
20 cosmetics, topical antiseptics, hard surface antiseptics, disinfection or articles such as contact lenses and the like water soluble polymers may be preferred. Due to the relatively high molecular weight and low levels of extractables, the polymers of the present invention are expected to have very low toxicity.

Water resistance is an important property for outdoor applications. Thus, for these
25 applications, the polymers are preferably water insoluble. As used herein, water insoluble means that when a dried coating or film (e.g. dried at 75°C for 2 hours to form a film of about 0.001-0.002 inches thick) is placed in water without stirring for 4 hours at room temperature, removed, and dried at 75°C for 2 hours less than 10%, preferably less than 5%, more preferably less than 2% and most preferably less than 1% of the weight is lost.
30 In order to reduce water uptake in long term durable outdoor applications the concentration of cationic stabilizing moiety should be kept to a minimum. Polysiloxane polyols may

WO 02/10244

PCT/US01/21666

optionally be incorporated into the polyurethane compositions of the invention to improve outdoor weathering as well as adhesion to certain substrates and to vary the surface properties of a coating with respect to surface energy, e.g. contact angle. -- For example, siloxanes such as dihydroxy functional polydimethylsiloxane diol, available from Chisso Corporation, Tokyo, Japan as the trade designation FM DA11, FM Da21, FM DA25, having molecular weights from 1000-10,000 are useful. Other dihydroxyl functional PDMS diols that can be used are KP6002, KP6003 available from Shin-Etsu silicone of America Inc, PDMS diol having molecular weight of 1000-3000 from Dow Corning Corporation.

A person skilled in polyurethane art understands that the physical and chemical properties of the biocidal polymer can be varied by the choice of polyisocyanate and polyol and their relative amounts. This enables the skilled practitioner to vary the properties of the biocidal polyurethane polymers to optimize performance of the polymer on different substrates and in different use environments. Included among the properties that can be varied are ductility, water absorption, tensile strength, modulus, abrasion resistance, minimum film formation temperature, glass transition temperature, ultraviolet light resistance, resistance to hydrolysis and color stability. For example, polyols having longer carbon chain length tend to provide materials which are more ductile and have lower glass transition temperatures, whereas shorter chain polyols provide materials that tend to have high modulus, greater tensile strength and higher glass transition temperatures. Aliphatic polyols tend to provide polymers which absorb less water than comparable polymers from polyols having heteroatoms. For outdoor applications where stability to ultraviolet light is important, aliphatic isocyanates and polyols are preferred.

In accordance with the invention, there may be further employed amine catalysts to accelerate the reaction between isocyanate and the active hydrogen compound which are known to the art, such as, for example, tertiary amines such as triethylamine, tributylamine, N-methylmorpholine, N-ethylmorpholine, N-cocmorpholine, N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octane N-methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazine, N,N-dimethyl-benzylamine, bis-(N,N-dichylaminoethyl)-adipate, N,N-dichylbenzylamine, pentamethyldiethylenetriamine, N,N-dimethylcyclohexylamine, N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-butanedi-amine, N,N-dimethylbetaphenylethylamine, 1,2-dimethylimidazol, 2-methylimidazol and the like.

WO 02/10244

PCT/US01/21666

Metal compounds and, in particular, organic tin compounds can also be used as catalysts. Suitable organic tin compounds, include tin (II) salts of carboxylic acids, such as tin(II)-acetate, tin(II)-octoate, tin(II)-ethylhexoate and tin(II)-laurate and the dialkyl tin salts of carboxylic acids such as dibutyltin diacetate, dibutyl-tin diisaurate, dibutyl-tin maleate, dioctyl-tin diacetate as well as tin compounds which have active hydrogens and are capable of reacting into the polyurethane backbone such as Fastcat 4224 available from Elf Atochem, Philadelphia, PA. For outdoor applications and other applications where discoloration due to oxidation can occur the tin catalysts are preferred.

Once the prepolymer is formed, the molecular weight should be increased to yield a composition with the desired properties. This step is accomplished by reacting the prepolymer with a chain extender. Useful polyamine chain extenders include: ethylenediamine; 1,6-diaminohexane; piperazine; tris(2-aminoethyl)amine; and amine terminated polyethers such as those marketed as JEFFAMINE by the Huntsman Corporation, Salt Lake City, UT, for example JEFFAMINE D230 and JEFFAMINE D400. Useful carboxylic acid hydrazide chain extenders include adipic acid dihydrazide and oxalic acid dihydrazides. Examples of polyhydroxyl compounds useful as chain lengthening agents include ethylene glycol, propylene glycol, propane-1,3-diol, butane-1,4-diol, hexane-1,6-diol, trimethylolpropane and glycerol. Low molecular weight polyester diols such as the bis-(hydroxyethyl)ester of adipic acid or low molecular weight diols containing ether groups such as diethylene glycol, triethylene glycol, tetrathylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol or tetrapropylene glycol may also be used as starting component. Useful polythiol chain extenders include 1,2-ethanedithiol; 1,4-butanedithiol; 2,2'-oxytris(ethane thiol) and di- and tri-mercaptopropionate esters of poly(oxyethylene) diols and triols. Water is also useful as a chain extender as it reacts with isocyanate to form an unstable carbamic acid, which loses carbon dioxide to liberate an amine. This amine is then available to react with another isocyanate.

When the prepolymer has a functionality of 2 or less and the chain extender is difunctional, the ratio of isocyanate to active hydrogen in the chain extension step is preferably from about 0.6-1.2 to 1, more preferably from 0.75-1.0 to 1 and most preferably from 0.80-1.0 to 1 (except when water is used as the sole chain extender, in which case water can be present in large molar excess). When the prepolymer has a functionality

WO 02/10244

PCT/US01/21666

higher than 2, due to the use of polyols or polyisocyanates with a functionality greater than 2, the ratio of isocyanate to active hydrogen present in the chain extender should be proportionately adjusted downward to prevent gelation and/or excessive crosslinking.

The chain extender may be added to the polyurethane prepolymer before the dispersion step or it may be added to the aqueous dispersion medium. Most preferred chain lengthening or chain extending compounds added during the dispersion step are those containing reactive -NH or -NH₂ groups useful as chain lengthening agents include C₂₋₈ alkylendiamines such as preferably ethylenediamine, pentane diamine, hexamethylenediamine and polyoxyalkylene amines such as JEFFAMINES available commercially from Huntsman Corp., hexamethylenediamine, piperazine, 2,5-dimethylpiperazine, 1-amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexane (isophorone diamine (IPDA), 4,4'-diamino-dicyclohexylmethane, 1,4-diaminocyclohexane, 1,2-diamino-propane, hydrazine, hydrazine hydrate, amino-acid hydrazides such as 2-aminoacetic acid hydrazide.

Dicarboxylic acid dihydrazides have been found to be particularly useful chain lengthening agents. Preferred dihydrazides include oxalic acid dihydrazide, malonic acid dihydrazide, succinic acid dihydrazide, glutaric acid dihydrazide, adipic acid dihydrazide, sebacic acid dihydrazide, maleic acid dihydrazide, and fumaric acid dihydrazide.

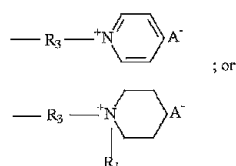
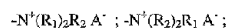
The amine and hydrazide chain lengthening agents in particular, which contain no tertiary nitrogen atoms, may also be used in blocked form in the process according to the invention, i.e. in the form of the corresponding ketimines (DE-AS 2,725,589), ketazines (DE-OS 2,811,148, U.S. Pat. No. 4,269,748) or amine salts (U.S. Pat. No. 4,292,226). Oxazolidines of the type used, for example, in DE-OS 2,732,131 or U.S. Pat. No. 4,192,937 are also masked diamines which may be used for chain lengthening the isocyanate prepolymers. When such masked diamines are used, they are generally mixed with the isocyanate prepolymers in the absence of water and the mixture obtained is subsequently mixed with the water of dispersion or with part of the water of dispersion so that the corresponding diamines are released as intermediate products by hydrolysis.

Biocidal Agent

WO 02/10244

PCT/US01/21666

Biocidal properties capable of killing bacteria, mold, mildew, fungi, algae and the like or inhibiting their propagation are achieved by incorporating one or more covalently bound quaternary ammonium groups pendant to the polyurethane polymers of the claimed invention. Preferred antimicrobial quaternary ammonium groups include the following structures:



Where each R_1 is independently C_{1-4} alkyl optionally substituted in or on the chain by N, O, and S (e.g. hydroxyethyl), benzyl, C_{1-4} substituted benzyl, and $Ph-O-CH_2CH_2-$ where Ph = phenyl; R_2 is C_{8-26} straight or branched chain alkyl or C_{8-30} aralkyl optionally substituted in or on the chain by N, O and S and may include groups such as esters, ethers, amides, hydroxyl and the like; and R_3 is a linkage group which is C_{8-26} , preferably C_{10-22} alkyl optionally substituted in or on the chain by N, O and S and may include groups such as esters, ethers, amides, hydroxyl and the like; and A is an anionic counter ion and is selected from halogen, alkyl sulfate, carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphonate or phosphate but is preferably Cl^- , Br^- , $CH_3(CH_2)_pCOO^-$, or $CH_3(CH_2)_pOSO_3^-$ where $p = 0-6$

It is understood that a mixture of antimicrobial groups from within one class having different chain length alkyl groups may be employed as well as mixtures of antimicrobial groups from two or more classes.

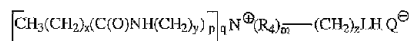
The quaternary ammonium group can be part of a monol or a polyol compound capable of reaction with excess isocyanate from a polyurethane prepolymer or may be part of a vinylic functional compound capable of reacting onto vinylic groups present on the polyurethane polymer. For example, suitable materials contemplated by the claimed invention include stearamidopropyl-3-(2-hydroxyethyl)dimethyl ammonium bromide which can be made by the reaction of an alpha, omega haloalcohol such as 2-

WO 02/10244

PCT/US01/21666

bromoethanol and stearamidopropyl-3-dimethyl amine. The alkyl portion of the haloalcohol may have from two to sixteen carbon atoms or more, preferably two to twelve carbon atoms. Representative haloalcohols include 4-bromobutanol, 6-bromohexanol, 8-bromooctanol, 10-bromodecanol and 12-bromododecanol. It is understood that the halo atom can also be chlorine or iodine or may be substituted with other suitable anions. The reaction product of the stearamidopropyl monol and a isocyanate terminated prepolymer provides a biocidal quaternary ammonium group at the end of a polyurethane chain.

Representative preferred monols having biocidal quaternary ammonium activity are selected from quaternary ammonium moiety of the formula:



wherein:

m is 1 or 2; p is 0 or 1 and q = 1 or 2 provided that m+q = 3; x is 6 to 20; y is 2-8, z is 2-10; J is O, S, NR₅ or NTI; where R₄ is C₁₋₄ alkyl or benzyl

each R₄ is independently C₁₋₄ alkyl or C₆₋₁₈ aralkyl; and

Q[⊖] is halogen, alkyl sulfate, carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphonate or phosphate but is preferably Cl⁻, Br⁻, CH₃(CH₂)_zCOO⁻, or CH₃(CH₂)_zOSO₃⁻ where z=0-6;

Other non-limiting examples of monols having a biocidal quaternary ammonium functionality includes C₈₋₁₈ alkyl di-C₁₋₄ alkylhydroxyethyl ammonium halide, C₈₋₁₈ dialkyl C₁₋₄ alkylhydroxyethyl ammonium halide, C₈₋₁₈ alkyl C₁₋₄ alkyl benzylhydroxyethyl ammonium halide such as lauryldimethylhydroxyethyl ammonium chloride, didecylmethylhydroxyethyl ammonium chloride, laurylbenzylmethylhydroxyethyl ammonium chloride and the like.

A monol having quaternary ammonium functionality can be incorporated into the interior of the polyurethane chain by several methods. For example, adding the monol to one of the isocyanate groups of a triisocyanate such as 1,3,5-trisocyanatocyclohexane-s-trione. The resulting product has two free isocyanate groups capable of forming a polyurethane with a polyol.

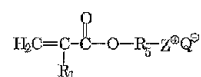
As previously discussed the amount of monol must be limited to ensure that the functionality of the prepolymer before chain extension is not less than 1.4, preferably not

WO 02/10244

PCT/US01/21666

less than 1.6 and most preferably not less than 1.65. The amount of biocidal quaternary ammonium groups present in the polymer, however, must be sufficient to provide a biocidal polymer. We have found that the equivalent weight of the antimicrobial quaternary ammonium groups should be at most about 22000g polymer/equivalent, preferably at most 20,000 g polymer/equivalent and most preferably at most about 18,000 g polymer/equivalent biocidal quaternary ammonium group. Conversely, the amount of biocidal quaternary ammonium group in certain applications such as those requiring water resistance is preferably limited and thus the equivalent weight of the antimicrobial quaternary ammonium groups should be at least 1000 g polymer/equivalent, preferably at least 2,000g polymer/equivalent, more preferably at least 4000g polymer/equivalent quaternary antimicrobial group. It is noted that this is the total amount of biocidal quaternary ammonium group present in the polymer and may be derived from monol antimicrobial quaternary ammonium containing compounds, vinylic antimicrobial quaternary ammonium containing compounds, or both.

The quaternary ammonium group can be part of a vinylic monomer which can be polymerized by addition polymerization with a polyurethane prepolymer having vinylic functionality. Preferred vinylic functional biocidal quaternary ammonium compounds have the formula:



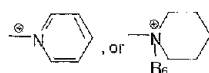
wherein:

R₁ is H or CH₃;

R₃ is a C₂₋₁₈ alkylene and preferably C₂₋₁₀ alkylene;

Q[⊖] is a halogen, alkyl sulfate, alkylsulfonate or alkylcarboxylate;

Z[⊕] is -N[⊕](R₄)₂R₅, -N[⊕]R₄(R₃)₂,



WO 02/10244

PCT/US01/21666

wherein:

R₃ is C₈₋₂₀ alkyl, benzyl, or substituted benzyl;

R₆ is H or C₁₋₄ alkyl;

Representative acrylic compounds are N,N-dimethyl-N-alkyl-N-alkylmethacroyl ammonium salt such as N,N-dimethyl-N-dodecyl-N-ethylmethacroyl chloride, N,N-dimethyl-N-hexadecyl-N-ethylmethacroyl chloride, N,N-dimethyl-N-benzyl-N-lauroylmethacroyl chloride, N,N-dimethyl-N-(2,4-dichlorobenzyl)-N-ethylmethacroyl chloride, N,N-diethyl-N-hexadecyl-N-ethylmethacroyl chloride, and the like. It is understood that the counter ion can be a chloride, bromide, iodide, C₁₋₄ alkyl sulfate, sulfate, or carboxylate group. It is also understood that although representative quaternary ammonium groups are described that any combination of alkyl, aromatic, alkyl aromatic or cycloalkyl groups attached to the ammonium nitrogen which provide a biocidally active structure are within the contemplated scope of the claims.

It is understood that a wide variety of vinyl comonomers not comprising antimicrobial quaternary ammonium groups may be used. Non-limiting examples include: acrylates, methacrylates, (meth)acrylamides, N-vinyl caprolactams, styrene, olefins, vinyl acetate, and the like.

Other compounds may be added to enhance or obtain particular properties, provided they do not interfere with the coating, and film forming properties.

The compositions may contain defoaming agents, particularly useful defoaming agents such as SurfynolTM DF 110L (a high molecular weight acetylenic glycol nonionic surfactant available from Air Products & Chemicals, Inc.), SWS-211 (a silicone additive available from Wacker Silicone Corp), DehydranTM 1620 (a modified polyol /polysiloxane adduct available from Henkel Corp.), Additive 65 (a silicone additive available from Dow Corning) can be used; the dispersion may also contain flow and leveling agents such as IgepalTM CO-630 (an ethoxylated nonylphenol nonionic surfactant available from Rhone-Poulenc Surfactant & Speciality Div.), Fluorad FC-171 (a nonionic surfactant available from 3M Company), Fluorad FC-430 (a nonionic surfactant available from 3M Company), and RexolTM 25/9 (an alkyl phenol ethoxylate nonionic surfactant available from Hart Chemical Ltd.). Optionally the dispersion may contain rheology modifiers such as the associative thickeners AcrysolTM RM-825, Acrysol TT-935 all

WO 02/10244

PCT/US01/21666

available from Rohm and Haas company. Additional soluble or dispersed polymers not having antimicrobial quaternary ammonium groups may also be used to modify the film properties including but not limited to polyurethanes; polyacrylates and other addition polymers; natural polymers such as starch, cellulose, and other gums and derivatives thereof; as well as combinations thereof. To increase the service life of the coatings generated from these dispersions, photostabilizers such as TinuvinTM 400, (a hindered amine photostabilizer), TinuvinTM 292 (a hindered amine photostabilizer), both commercially available from Ciba-Geigy Ltd.; and antioxidant Irganox 245 available from Ciba-Geigy Ltd., and Naugard-445, a 4,4'-bis (dimethylbenzyl) diphenylamine, available from Uniroyl Chemicals can be added. For out door applications such as roofing shingles which are often subject to intense UV exposure, at least about 0.1 part by weight of an ultraviolet light stabilizer per 100 parts by weight polyurethane dispersion can be used to inhibit and retard the yellowing and photo degradation of such formulations, typically about 0.1 to about 10 parts, preferably about 1 to about 10 parts.

It may also be desirable in certain compositions to add a colorant (dye or pigment). For more durable applications it may be beneficial to add colorants that can react into the polyurethane or acrylate backbones. For example, certain Reactant dyes available from Milliken Chemical, Spartanburg, SC, have hydroxyl groups that can be incorporated into the polyurethane backbone to produce a polymer bound chromophore. Similarly, surface treated functionalize pigments may also be useful.

Polymerization Reactions

Processes for forming polyurethane polymers are well known and disclosed in numerous treatises such as Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press, 1999.

Polymers may be formed in one step or two steps involving a "prepolymer" intermediate. Although a one step process can yield biocidal polyurethane polymers contemplated by the invention, the two step process is preferred. The prepolymer is formed from at least one poly-active hydrogen compound such as a polyol or polyamine terminated monomer with at least one polyisocyanate wherein at least 40, preferably 60 and most preferably 80 mole % excess of a polyisocyanate with respect to active hydrogen groups are present. The reaction of diisocyanates and diol or diamine polyols tends to form linear polymers.

WO 02/10244

PCT/US01/21666

Depending on the particular combination of isocyanate and active hydrogen compound, the reaction may proceed at temperatures less than 100 °C. However, the rate of polymerization may be accelerated by catalysts such as those described above. For example, catalysts may be required if aliphatic diisocyanates are used especially in combination with polyfunctional alcohols. Monomers providing additional functional benefits may be incorporated into the prepolymer or added in the second stage of the polymerization. For example, polysiloxane diol may be added at either stage of polymerization to effect improved adhesion to certain substrates as well as improved hydrolytic resistance and UV stability. Likewise, dihydroxyethylmethylamine may be incorporated into the polymer at any stage of polyurethane formation and eventually transformed to a quaternary salt to improve the stability and dispersibility in water.

The reaction of the isocyanate and polyol to form the prepolymer will depend on the choice of both. Aromatic isocyanates are generally much more reactive than aliphatic isocyanates and may be reacted with polyols without the need for heat. The reaction may be run as 100% solids (no solvent) or is carried out in an optionally polar organic solvent unreactive with an isocyanate such as acetone, methyl ethyl ketone (MEK), methoxypropanol acetate (PM acetate), dimethyl acetamide tetrahydrofuran, N-methylpyrrolidinone and mixtures thereof. When using preferred aliphatic isocyanates with polyfunctional alcohols high solids concentrations and elevated reaction temperatures of from 50 °C to 80 °C are desirable so that high conversions of monomers to polymer can occur in a reasonable time, e.g., less than eight hours, preferably less than three hours. Catalysts may be employed such as metal salts including dibutyltin dilaurate and dibutyltin diacetate, and amines, such as triethylamine, DBU (1,8-diazabicyclo 5.4.0 undec-7-ene) and DABCO (1,4-diazabicyclo 2.2.2octane), in useful concentrations of from 0.01 to 1.0 mole percent (relative to the isocyanate reagent).

As described above vinylic functionality may be introduced during prepolymer formation by incorporating vinylic monol or polyol compounds into the prepolymer. The vinylic functionality of the prepolymer is subsequently polymerized by addition polymerization with a vinylic quaternary ammonium compound such as N,N-dimethyl-N-hexadecyl-N-methylmethacrylolethyl ammonium chloride.

WO 02/10244

PCT/US01/21666

Polymerization of vinylic groups is performed under an inert atmosphere such as nitrogen and in the presence of a free radical catalyst such as azobisisobutyronitrile. The polyurethane prepolymer having pendant quaternary ammonium salts is dispersed in the aqueous solution. This is carried out in the laboratory by adding the prepolymer at a controlled rate to the de-ionized water, and homogenizing using a stainless steel Rotor Stator (20mm diameter probe) mounted to a Omni Mixer (obtained from Omni International) at around 6000 rpm. The homogenization is carried out for at least 5 minutes after complete addition of the polymer. Then the chain extending "polyol" is added and mixed for another minute. The dispersion is transferred to a Microfluidics homogenizer (obtained from Microfluidics International corporation, MA, USA) having a reaction chamber type E-2302 and pressure of around 400 psi and homogenized for another 5 minutes. The resulting dispersion is further mixed for at least 1 hour and preferably 4 hours.

The dispersions of the present invention are considered stable when there is no coagulation of polymers, or complete separation of the solid polymer from the aqueous phase at room temperature, over a period of at least 4 weeks, preferably 8 weeks, more preferably 26 weeks and most preferably at least 52 weeks at 23-25 °C. Even if the polymer solid settles, the settling can be re-dispersed by simple shaking or by mechanical mixing. The stability of the dispersions depends on the number of ionic sites contained in the macromolecules. The particle size of the dispersion is partly dependent on the homogenization techniques, as such, poor homogenization may generate larger particles, which may settle. Preferred dispersions of the present inventions are stable for at least 3 months at room temperature or the dispersions can re-dispersed by simple shaking or by mechanical mixing. These shaken dispersions when filtered through cheese cloth leave no residue.

Coatings produced from compositions of the present invention are suitable for any surface subject to deterioration or discoloration from microorganisms such as algae, mold, fungi, or bacteria. For example, construction materials such as roofing felts or lumber may discolor or decay over time if used in a moist environment. The coatings may also be applied to inanimate surfaces in health care facilities to mitigate the spread of pathogenic organisms. Surfaces include hard surfaces such as walls, floors, furniture, food trays and

WO 02/10244

PCT/US01/21666

"soft" surfaces such as bedding, uniforms and linen supplies. The coatings may also be applied to wound dressings on or in an absorbent pad, catheters and other in-dwelling devices, medical drapes, surgical sponges, diapers and the like to prevent microbial growth.

5 In a similar vein, interior surfaces of meat and food processing plants or food service operations may be coated with the polyurethane polymers having pendant quaternary ammonium groups of the invention to reduce spoilage, extend shelf life and to mitigate the transmission of microorganisms capable of causing food-borne illness. Since the antimicrobially effective quaternary ammonium group is not leached from the coating, 10 such coatings could be considered for cosmetic and medical packing as well as food contact surfaces such as food preparation surfaces and food packaging materials such as over-wraps for meat, dairy and produce, trays and absorbent pads for packaging meats and produce, and the like.

Polyurethane polymers of the present invention may also find use in cosmetic and 15 personal care compositions which are applied to living tissue such as lipstick nail lacquers, skin fungus treatments, hand wash products, foams used to apply cosmetics as well as other foams such as household sponges, lipsticks, mascara, hair fixatives, antimicrobial polymeric thickeners, use as binders and finishes on textiles, in caulking compounds and the like. Solutions of polymers of the present invention may also find use as non-irritating, 20 non-sensitizing disinfectants for objects such as contact lens which are intended to come into contact with sensitive tissue or as preservatives in cosmetic formulations such as mascara, creams, lotions, shampoo, soaps and the like.

Examples

25 The invention herein is subject to many variations and the examples which follow are but illustrative of the many embodiments of the invention which is not to be limited thereto.

Glossary of Exemplary Materials:

30 DMPA - dimethylolpropanoic acid.
PDMS - Polydimethyl siloxane diol, equivalent weight 1278, available from Dow Corning.

WO 02/10244

PCT/US01/21666

- Midland, Michigan.
- TERATHANE 2000 - polybutylene (1, 4) glycols, mol. wt. 2000, available from DuPont, Canada, Missauga, Ontario.
- NMP-N-Methyl-2-pyrrolidone obtained from BASF Mount Olive, NJ
- 5 MEK - Methyl Ethyl Ketone
- DESMODUR W- (bis (4-isocyanatocyclohexyl) methane available from Bayer Corporation, Pittsburgh, PA.
- EDA - Ethylene diamine.
- TONE 0230 - a polycaprolactone based diol of molecular weight of 830 available from
- 10 Union Carbide, Danbury, CT.
- TEGO-HSI-2311-polydimethyl siloxane diol, molecular weight 2500, available from Goldschmidt Corporation, McDonald, PA.
- N-MDEA - N-Methyldiethanolamine.
- HEA - Hydroxyethyl acrylate
- 15 DMAEMA-Cx - dimethyl alkyl methacryloyloxyethyl ammonium (bromide or chloride) wherein Cx refers to alkyl chain length, e.g. C₁₆ is hexadecyl.
- VAZO-52 - 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanenitrile), obtained from DuPont.
- AADH - adipic acid dihydrazide.
- PRIPPLAST 3192 - a dimer acid based polyester polyol, approx. molecular weight 2000,
- 20 obtained from Unichema International, Chicago, IL.
- PROPOL-2033 - a dimer diol, approx. molecular weight of 600, obtained from Unichema International.
- STEPANOL PH-56 - a polyester based polyol, approx. molecular weight 2000, available from Stepan company, Northfield, IL.
- 25 INCROMINE SB - Stearamidopropyl Dimethylamine, melting point approx. 65°C, available from Croda Canada Chemicals, Toronto, Canada.
- N-Methyl pyrrolidone (NMP).
- Xp-7100 - trifunctional isocyanate from Bayer Corp., Pittsburgh, PA.
- PRIPPLAST 3197 - dimerdol dimerate from Unichema International.
- 30 T-12 - dibutyl tin dilaurate from Air Products, Wayne, PA.
- Tone 0210- a polycaprolactone based diol, molecular weight 830, available from Union

WO 02/10244

PCT/US01/21666

Carbide.

HEMA-isocyanato ethyl Methacrylate, obtained from Showa Denko K., specialty chemicals, Japan.

T-120 : a tetravalent tin catalyst, obtained from Air Products

5 A-1170: bis-(gamma-trimethoxysilylpropyl)amine, obtained from Union Carbide

Fastcat 4224; a active hydrogen functional tin catalyst obtained from Elf Atochem North America, Philadelphia, PA.

Example 1

10 Preparation of quaternary ammonium salt of DMAEMA:

A reaction flask was fitted with a condenser, a mechanical stirrer, a thermometer and addition funnel. To the flask 25 parts of DMAEMA (dimethylaminoethyl methacrylate) and 60 parts of acetone was added. To this mixture was added 48.7 parts of 1-bromohexadecane from the dropping funnel in 30 minutes. The mixture was stirred at 35
15 °C for 16 hours. Then the reaction mixture was allowed to cool to room temperature and a white solid precipitated out of the solution. The precipitated solid was filtered and washed with cold ethylacetate. The solid was dried in the vacuum oven at 30 °C for 4 hours. A ¹H NMR spectrum of the compound revealed the formulation of the desired compound DMAEMA-C₁₆ monomer.

20

Preparation of polyurethane having an antimicrobial quaternary ammonium salt:

A dispersion was prepared in three sequential steps: 1) an isocyanate terminated prepolymer was prepared at 80 °C, in a resin reactor, equipped with a reflux condenser, stirrer, thermometer and inlet nitrogen gas by reacting, 12.7 g of DESMODUR-W, 10 g
25 TEGO-HSI-2311, 3g of N-methyl pyrrolidone (obtained from BASF) 3g of methylethylketone and 1 drop of T-12 for 1.5 hours. Then 7.5 g of Terathane, a poly(tetramethylene) glycol based polyether of molecular weight 2000, available from Dupont), 0.46 g of PRIPOL 2033, a dimer diol, m.wt 400 and 16.6 g PRIPLAST 3192 m.wt of 2000 were reacted for another 2 hours, then 2.04 g of N-methyl diethanolamine with 10 g
30 of acetone was added and reacted for 1 hr 15min.

WO 02/10244

PCT/US01/21666

2) To this fully reacted prepolymer 0.5 g of hydroxyethyl acrylate along with 0.001 g of hydroquinone, available from Aldrich of Milwaukee, WI was added and reacted for 1 hr 45 min until the desired %NCO was obtained.

3) Next nitrogen was bubbled through the partly acrylate-terminated prepolymer for 1 hr, and temperature was reduced to 65 °C. 6 g DMAEMA-C16 was mixed with 10 g NMP/
 5 30g MEK and 0.12 g of VAZO-52 and added to the prepolymer mixture. This was reacted for 3 hours. 40 g of Acetone was added to reduce the viscosity during the preparation. The cooled composition was dispersed in 90 g of water containing 1.2 g of acetic acid using an "Omni Macro homogenizer" (available from Omni International, VA, U.S.A) for
 10 10 minutes then 2.0 g of adipic acid dihydrazide was added and mixed for 8 hours at 40 °C. A milky white dispersion was obtained having 25% solids and an average particle size of 271 nm. (Determined using a Brookhaven "Zeta potential Analyzer" from Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, NY). The polymer had a cationic stabilizing group equivalent weight of 1362 g polymer/equivalent and an antimicrobial
 15 quaternary ammonium group equivalent weight of 3860 g polymer/equivalent.

Example 2 (Comparative Example)

A prepolymer was prepared without DMAEMA-C₁₆, with the similar technique as in example 1, with 12.19 g TEGO-HSI 2311, 16.23 g DESMODUR W, 10g g N-methyl
 20 pyrrolidone, 0.01 g of T-12, 7.87 g TERATHANE-2000, 0.5 g PRIPOL-2033, 16.22 g PRIPLAST 3192, 3.0g of N-methyl diethanol amine and 0.5 g of hydroxy ethyl acrylate.

The resulting prepolymer was dispersed in 90 g of water containing 1.2 g of acetic acid. Then 2.9 g of adipic acid dihydrazide dissolved in 40 g hot water was added and mixed for 8 hours at 40 °C. A milky white dispersion was obtained.
 25

Example 3

This example illustrates polyurethane prepared from alkylamidodimethylamines and halo alkanolamine

30 The hydroxy quat of alkylamidopropyl dimethylamine was prepared by adding 37.34 g of stearamidopropyl dimethylamine (INCROMINE SB) which was washed with

WO 02/10244

PCT/US01/21666

warm water, acetone and then dried in vacuum) in 40 g toluene and heated at 105 °C in flask equipped with mechanical stirrer, reflux condenser and a dropping funnel. To this 12.66 g of 2-Bromoethanol was added drop-wise and reacted for at least 2 hours. After cooling, the salt was filtered through a Buchner funnel and washed with toluene. The salt was then dried at 35 °C for 16 hours.

A prepolymer was prepared by reacting 1.2 g 1,6 hexane diol, 36 g PRIPLAST 3196, 20 g STEPANOL PH-56, 36 g DESMODUR -W, 10g N-methyl pyrrolidone, 2 drops T-12 at 80 °C for 3hrs 30 min in a reaction flask equipped with mechanical stirrer, thermometer, and a reflux condenser. Then 4.5 g of N-methyldiethanol amine was added and reacted further for 1 hr and 30 min. To this prepolymer 10 g of the hydroxy containing monol biocidal quaternary compound INCROMINE-SB as prepared above was added and was further reacted for 2 hr 30 min. The reaction product was then dispersed using Omni homogenizer in 200 g of water containing 2.27 g of acetic acid and 11 g of adipic acid dihydrazide. The resulting dispersion was heated for 8 hours at 40 °C. A milky white dispersion was obtained. The polymer had a cationic stabilizing group equivalent weight of 747 g polymer/equivalent and an antimicrobial quaternary ammonium group equivalent weight of 2825 g polymer/equivalent.

Examples 1 and 3, having two different covalently bound biocidal quaternary ammonium groups, demonstrated that they are capable of killing algae. Concentration of microorganisms in broth culture can be measured spectrophotometrically by monitoring absorbance. Increases in absorbance are associated with increases in cell density. Absorbance in algal cultures rarely goes to zero due to extracellular matrix and other materials in the culture. Therefore, it was considered that the algae were killed when the absorbance value was less than 0.15. (i.e. if the absorbance reading were between 0.15 and the control absorbance, growth was inhibited, due to some of the algae being killed.)

These tests were carried out as given below:

Accelerated algae test procedure: Coatings were applied to the lower half of each flask (Tissue culture Treated polystyrene, obtained from Corning Inc., Corning, NY), cured at 47 °C for 4 hours, then aerated overnight, rinsed three times with sterile water, and inoculated

WO 02/10244

PCT/US01/21666

with *Neochloris* algae (obtained from the roofing shingles in Florida) after adding the following medium:

Component	Weight (g/liter)
Ammonium Nitrate	0.71
Potassium dihydrogen phosphate	0.68
Disodium hydrogen phosphate	0.71
Magnesium sulfate heptahydrate	0.075
Sodium carbonate	0.02
Calcium chloride dihydrate	0.027
Ferric chloride heptahydrate	0.00054
Microstock	1 ml

Where "microstock" is the following:

Component	Weight (g/l)
Boric acid	1.43
Zinc sulfate heptahydrate	0.11
Sodium molybdate dihydrate	0.195
Copper sulfate pentahydrate	0.04
Cobalt nitrate	0.025
Manganese chloride tetrahydrate	0.9

After 7 days of growth, absorbance of the cultures was measured using an UV/Vis spectrophotometer at 480 nm to determine degree of growth of the algae. Three readings were taken for each example and then averaged. Readings of less than 0.15 is considered complete kill. The results are reported in table 1.

TABLE 1

Absorbance 480 nm

	Mean	STDEV	Result
Example #1	0.03	0.015	complete kill

WO 02/10244

PCT/US01/21666

Example # 3	0.07	0.028	complete kill
Example # 2 (Comparative)	0.633	0.090	growth

The films obtained from dispersions of Examples 1 and 3 were very hydrophobic, however, prolonged immersion of films in the water, caused them to absorb some water.

5 Nevertheless, these films loose water quickly as soon when they were removed from the water. The water absorption affinity of films depends on the concentration of low molecular weight solubilizing salt and types of soft segments in the prepolymer chain. The following test method is to determine the water absorption of films:

10 Films according to Examples 1 and 3 were prepared at room temperature using a degassed sample of the dispersion on a polyester backing using a tape mold, i.e., a mold was made on release liner using masking tape of 0.07mm thickness. These films were allowed to dry overnight at room temperature for 16 hours, followed by 1 day at 50 °C, and then 1 day at 65 °C. The film was allowed to cool for a day before it was removed from the polyester backing. Six sample pieces (0.5" x 2.0") were cut. The samples were weighed and fully immersed in deionized water at room temperature. After one day 15 immersion, three of these samples were removed, patted dry using Kim-wipes and weighed again. The increase in mass was reported as a percentage increase due to water absorption. These steps were repeated for the remaining three samples after seven days. 7 days water absorption of example-4 is 10.5 %.

20

Determination of Tack-Free time of the film:

Films obtained from the dispersion of Examples 1 were considered tack free, when the film did not show any tackiness upon finger touch, i.e. no material was transferred to the finger.

25 The film for this test was prepared at 20 °C (68 °F) and 50.5% relative humidity. It was observed the following tack free time:

53 minutes for a film of 0.0635 mm

1 hr 38 minutes for a film 0.1397 mm

WO 02/10244

PCT/US01/21666

Example 4

The Example was prepared similar to the procedure as given for Example 1. An isocyanate terminated prepolymer was first prepared by reacting 1.2 g 1, 6 hexane diol, 36 g Priplast3196, 20g STEPANOL PH-56, 36 g DESMODUR-W, 2 drops of T-12, 5g N-methyl pyrrolidone (NMP) for 2 hrs 30 min at 80 °C. Then 4.5 g N-MDEA was reacted for another 1.5 hour. This isocyanate terminated prepolymer was then partly chain terminated with 3.0 g hydroxyethylacrylate (HEA) by reacting for another 1.5 hrs. Then the temperature was reduced to 65 °C and 10 g of DMAEMA-C-8 salt (prepared in a similar manner as Example 1 using 1-bromooctane) was added dissolved in a mixture of 5 g NMP and 20 g MEK along with 0.0647 g of VAZO-52. The solution was polymerized for total six hours by adding another two batches 0.0650 g VAZO-52, dissolved in 1 g of NMP, at a 2 hour intervals.

The 180 g of this resulting product was dispersed in 170 g water containing 1.94 g of acetic acid. Then it was chain extended with 8.39 g of adipic acid dihydrazide at 40 °C for 8 hours. The polymer had a cationic stabilizing group equivalent weight of 1318 g polymer/equivalent and an antimicrobial quaternary ammonium group equivalent weight of 4641 g polymer/equivalent.

Example 5

The present Example was prepared exactly similar to Example 4, except 5 g of DMAEMA-C16 salt was used. The polymer had a cationic stabilizing group equivalent weight of 1324 g polymer/equivalent and an antimicrobial quaternary ammonium group equivalent weight of 9,154 g polymer/equivalent.

Mechanical properties of Examples 4 and 5 were measured using an Instron, model 1123 modified to 4400R (Instron Corporation Canton, MA) at a crosshead speed of 200mm/min. The sample thickness was approximately 0.22mm and the cross sectional area of the films were average 1.37 mm².

Tensile (psi)	Elongation (%)
------------------	----------------

WO 02/10244

PCT/US01/21666

Example 4	2310	256
Example 5	1096	196

Example 6

The present Example was prepared similar to Example 5 without any quaternary ammonium salt.

Example 7

The Example was prepared similar to Example 4, except the prepolymer was prepared from 33 g TEGO-HSI-2311, 0.25 g TMP, 26 g of PRIPLAST-3192, 26 g DESMODUR-W. To this prepolymer 1.5 g of HEA was added, then 3 g of DMAEMAC-16 salt was used with Vazo-52 and polymerized as above. The polymer had a cationic stabilizing group equivalent weight of 1207 g polymer/equivalent and an antimicrobial quaternary ammonium group equivalent weight of 15, 208 g polymer/equivalent.

Example 8

This Example illustrates the preparation of polyurethane terminated in biocidal quaternary groups (alkyl amidopropyl dialkyl quaternary ammonium-alkyl-O-carbamate-N-ethyl Methacrylate (IEMA-Incromine-R-Br)).

The quaternary ammonium biocidal vinyl functional salt was prepared from the reaction product of isocyanatoethylmethacrylate and an alkylamidopropylalkyl quaternary ammonium alkanol.

First, an alkylamidopropylalkyl quaternary ammonium alkanol (Incromine-SB reacted with 2 bromoethanol to form the hydroxyethyl adduct (Incromine SB-OH)) was prepared as in example 3. Then, the biocidal acylate quaternary ammonium salt of this (IEMA-Incromine-) was prepared as follows: 10 g of Incromine SB-OH, 30 g of Methyl Ethyl Ketone, 10 g of N-Methyl pyrrolidone (NMP) and 0.0013 g of hydroquinone were charged to a three necked flask equipped with a reflux condenser, stirrer and a

WO 02/10244

PCT/US01/21666

thermometer. To this mixture, 3.12 g of isocyanatoethylmethacrylate (IEMA) in 10 g of Methyl Ethyl Ketone (MEK) was added drop wise over a period of 1 hour at room temperature. The flask was heated at 70 °C and a drop of dibutyl tin dilaurate was added and reacted for another 3 hours and 20 minutes. Infra red data showed complete disappearance of isocyanate peak ~ 2100 cm⁻¹.

Next, an isocyanate-terminated prepolymer was prepared as given below:

51 g of Priplast-3192, mol. Wt of 2000, 8 g of Tene 0210, m.wt. of 830, 0.25 g of Trimethylol propane, 10 g of N-Methyl pyrrolidone and 31 g of Desmodur-W were added in a resin reactor fitted with a condenser, stirrer, and a thermometer. The mixture was heated at 80 °C and mixed for 30 minutes and 2 drops of dibutyl tin dilaurate was added and reacted for 2 hours. Then 4.5 g of N-methyl diethanolamine was added and reacted for further 2 hours.

1.5 g of hydroxy ethyl acrylate was added to this isocyanate terminated prepolymer and reacted for 1 hour and 45 minutes to end cap a small portion of isocyanate.

The temperature of the above partial end capped prepolymer was reduced to 60 °C, and nitrogen was bubbled through. 4.24 g of IEMA-IncromineSB acrylate antimicrobial quat was added to this prepolymer with 0.0689 g of Vazo-52 dissolved in 1 g of NMP and reacted for 2 hours, then the reaction was continued for another 2 hours after addition of 0.0180 g of Vazo-52.

The 80 g of the above reaction product was dispersed in 155 g of water containing 3.61 g of adipic acid dihydrazide and 1.52 g of glacial acetic acid by rotor-stator homogenizer for 20 minutes. Then the resulting dispersion was further mixed at 1500 rpm at 40 °C for 6 hours. A milky white dispersion was obtained. A film was produced by pouring the dispersion on a mould and allowed the water to evaporate. The cured film after 7 days water immersion showed 14.8 % water absorption. The polymer had a cationic stabilizing group equivalent weight of 1273 g polymer/equivalent and an antimicrobial quaternary ammonium group equivalent weight of 14,808 g polymer/equivalent.

Antimicrobial Test Procedure: The experiments were carried out in tissue culture wells, "Costar"(6 well Tissue Culture treated polystyrene obtained from Corning Incorporated)

WO 02/10244

PCT/US01/21666

that hold about 10 ml of medium. There were 6 wells to a plate. The bottoms of the wells were coated with the polymer coatings of thickness approximately 0.05 mm, cured, washed with 1:1 methanol, and then thoroughly with sterilized water. Then the medium, a mineral nutrient for algae growth (see accelerated algae test procedure) or a tryptic soy broth (Difco) for bacterial growth was added to the wells. "Inserts" were added to three
5 wells and three wells were left without insert. Then the medium was inoculated with algae (*Neochloris* algae, obtained from the roofing shingles in Florida) or with bacteria (*Escherichia Coli* ATCC 25922). An "insert" is a sleeve that fits inside the well and one end of this sleeve (the bottom) was fitted with a polycarbonate membrane with pore size of
10 0.2 micrometers or less (obtained as part No. from Nunc Inc). Thus, no cells can penetrate this membrane but anything soluble freely moves in and out of the insert.

In the wells with inserts (medium was inside the insert as well as outside the insert) the algae or bacteria were inoculated inside the inserts so that there were no algae or bacteria outside the inserts. In wells without inserts, the algae were inoculated directly into medium
15 in the well and these algae or bacteria were in contact with the coatings. The results for Examples 4-8 are shown in Table 2. Examples 4-7 were challenged with bacteria. Example 8 was challenged with algae.

WO 02/10244

PCT/US01/21666

Table 2
Absorbance 480 nm

	Samples	<u>Well w/o insert</u>		<u>Inside the insert</u>		Result
		Mean	STDEV	Mean	STDEV	
5	No coatings (Bacteria)	2.35	0.01	2.53	0.02	growth
	Example 6 (Control)	1.03	0.65	2.42	0.05	growth
	Example 7	0.32	0.40	2.50	0.02	kill w/o leaching
	Example 4	0.65	0.53	2.36	0.03	kill w/o leaching
10	Example 5	0.49	0.41	2.43	0.01	kill w/o leaching
	Example 8	0.17	0.04	0.69	0.02	kill w/o leaching
	No coatings (Algae)	0.79	0.03	0.58	0.05	growth

15 Average of 3 readings

Example 9

20 This example illustrates polymer bound biocidal quaternary ammonium salt
dissolved in non-aqueous solvent

25 A diisocyanate terminated prepolymer was first made by charging 7.5 g of PC-
1122, a 2000 molecular weight polycarbonate diol, obtained from Stahl USA, Peabody,
MA, 3.74 g of PH-56, 0.11 g of neopentyl glycol, 70 g of acetone, 10 g of NMP, 0.22 g of
Naugard-445, and 0.1 g of Tinuvin 292 in a flask equipped with stirrer, nitrogen inlet and
out-let and a thermometer. The contents of the flask were mixed for 10 minutes at 80 °C
then 7.1 g of Desmodur-W was added followed by 0.01 g of T-120 (a tin mercaptide
catalyst), obtained from Air Products, Allentown, PA. The mixture was reacted for 2 hours
and 10 minutes at 80 °C. Then 0.76 g of N-methyldiethanolamine with 46 g of acetone was
30 added and reacted for 1 hour and 10 minutes.

0.65 g of hydroxy ethyl methacrylate and 0.0005 g of hydroquinone were added
and further reacted for an hour to the resulting isocyanate terminated prepolymer to
partially end cap. Then 0.73 g of dimethyl sulfate and 45 g of acetone were added and

WO 02/10244

PCT/US01/21666

reacted for 45 minutes. To this 0.2 g of Silane A-1170, obtained from Union Carbide was added and reacted for another 30 minutes.

The temperature of the flask was reduced to 60 °C followed by the addition of 4 g of DMAEMAC-16 salt (prepared as in Example 1) dissolved in a mixture of 10 g of N-methyl pyrrolidone and 10 g of acetone. The acrylate polymerization was carried out with 0.0349 g of AIBN in 1 g of NMP. The reaction mixture was further diluted with 25 g of acetone. 0.0171 g of AIBN dissolved in 2 g of NMP was added 2 hours after the initial addition of AIBN, followed by 0.0181 g of AIBN in 20 g of acetone after another 2 hours. The polymerization was carried out for total 6 hours.

This quat-functional prepolymer was added to isopropyl alcohol containing 0.3 g of ethylene diamine. After complete addition with good mixing, an additional 0.3 g of EDA was added. A clear solution was obtained. The polymer had a cationic stabilizing group equivalent weight of 1555 g polymer/equivalent and an antimicrobial quaternary ammonium group equivalent weight of 2309 g polymer/equivalent.

EXAMPLE 10

This example illustrates preparation of polyurethane prepolymer containing a polyol vinyl compound having a two hydroxyl groups (e.g. glyceryl monomethacrylate), the vinyl group is further polymerized with a the antimicrobial vinylic quaternary ammonium compound N, N-dimethyl N-hexadecyl-N ethyl methacrylate ammonium bromide salt.

The composition was prepared first by charging 38.01 g (0.0608 eq) of Tene 0230, 12 g (0.0288 eq) of Tene 0210 both available from Union Carbide, and 10 g of N-methyl pyrrolidone (NMP), obtained from BASF corporation in a reaction flask equipped with stirrer, condenser, thermometer and nitrogen inlet and outlet at 80 °C and then 40.2 g (0.3068 eq) of Desmodur -W, available from Bayer corporation, 1 drop (0.015 g) of T-120 catalyst, available from Air Products and reacting for an hour, further reacting another hour with 3.99 g (0.0670 eq) of N-methyldiethanol amine. The temperature was reduced to 70 °C and 2.0 g (0.0212 equivalence) of glyceryl monomethacrylate, available from Monomer-Polymer & Dajac Laboratories, Inc. (Feasterville, PA), along with 0.004 g of hydroquinone, available from Aldrich, dissolved in 10 g of methyl ethyl ketone, was added and the reaction was continued for another hour. Then 1 g (0.0029 moles) of Silane A-

WO 02/10244

PCT/US01/21666

1170, available from Union Carbide was added and reacted for another 1 hour. At each stage, the completion of the reaction was determined by determining the excess NCO by standard titration procedure using excess dibutyl amine and back titrating the excess dibutyl amine after reaction with HCl.

5 To this vinyl containing prepolymer, which is endcapped with silane, 10 g of N, N-dimethyl N-hexadecyl-N ethyl methacrylate ammonium bromide salt dissolved in a mixture of 10 g of NMP and 50 g of MEK was added and mixed for 5 minutes at 50 +/- 2 °C, and then 0.1 g of Vazo-52 dissolved in 1g of NMP was added and the reaction was carried out for 2 hours at 52 °C. Then two more portions of Vazo-52, each
10 0.012 g were added at an interval of 2 hours to complete the polymerization. After that, N-MDEA was quaternized with 4.23 g of dimethyl sulfate, available from Aldrich for 1 hour. 206.5 of the resulting polyurethane prepolymer containing quat was simultaneously dispersed and chain extended in 190 g of water with 3.2 g of ethylenediamine and was dispersed in a Rotor-Stator homogenizer using a Omni mixer for 5 minutes and further
15 homogenized at a 4000psi using a Microfluidics homogenizer, available from Microfluidics International Corporation, for another 5 minutes. A milky white dispersion was obtained having particle size of 458nm, measured by a Zeta Plus potential analyzer, from Brookhaven Instruments Corporation and solids of 22.1 %. The polymer had a cationic stabilizing group equivalent weight of 1451g polymer/equivalent and an
20 antimicrobial quaternary ammonium group equivalent weight of 4500g polymer/equivalent.

Example 11

This example illustrates preparation of polyurethane prepolymer containing a
25 polyol vinylic compound having two active hydrogen groups (hydroxyl groups), Glyceryl monomethacrylate, a monol quaternary biocidal compound, and polymerization of the vinyl group on the polyol/vinylic compound with an antimicrobial quaternary ammonium vinylic compound (N, N-dimethyl N-hexadecyl-N ethyl methacrylate ammonium bromide salt).

30 The prepolymer was prepared similarly to Example 10 with 50 g of PH-56, 6 g (0.0226 eq) of Tenc 0200, 4 g N-MDEA, 37 g Des-W, 2 g glyceryl monomethacrylate, 1 g

WO 02/10244

PCT/US01/21666

A-1170 and 10 g of NMP.

The prepolymer was further carried out at 76 °C for 1 hour 45 minutes with 5 g ((0.010 eq) of monol quat (hydroxyethylincromine SB, as described in ex -1) dissolved in a mixture of 5g NMP and 30g MEK) and then 5g of N, N-dimethyl N-hexadecyl-N ethyl methacrylate ammonium salt was added with a mixture of 5 g of NMP and 10 g of MEK and polymerized for 6 hours at 52 °C as above with 0.0599 g of Vazo-52, added in three portions. Then 148 g of prepolymer containing two type of antimicrobial quaternary ammonium moieties was dispersed and chain extended in 190 g of water with 2.97 g of EDA and homogenized as above, A milky white dispersion was obtained having particle size of 475 nm and solids of 21.3%. The polymer had a cationic stabilizing group equivalent weight of 1488 g polymer/equivalent and an antimicrobial quaternary ammonium group equivalent weight of 3527g polymer/equivalent.

Example 12

This example illustrates the preparation of water soluble covalently bonded quat polymer. This was carried out by charging 38.2 g of Variquat K-1215, available from Witco Corporation, 26.07 g of Isophorone diisocyanate, available from Huls Corporation USA, 10.85 g of acetone in a flask equipped with condenser, stirrer, thermometer, and nitrogen inlet and outlet, reacting at 75°C for 1 hour. Then 38.4 g Carbowax PEG 1000, available from Union Carbide was added and reacted at 80°C for 45 minutes. Then 10.32 g of monol quat (Stearamidopropyl-N, N dimethyl-N hydroxyethylammonium bromide ("hydroxyethyl-Incromine SB), as prepared in ex-3) along with 40 g of methyl ethyl ketone was added and reacted for 3 hours at 80°C and further reacted for 2 hours at 70°C with additional 20 g of MEK. Then 20 g of prepolymer, thus covalently attached quat was dispersed and chain extended in 300 g of water containing 0.1 g EDA, using a Rotor Stator homogenizer as described above. The dispersion was mixed for another 4 hours. A colorless dispersion was obtained.

MEK was removed from the dispersion, first in a vacuum oven for 30 minutes and then by heating at 55°C for 4 hours using a Rota Vapor. The polymer concentration was adjusted to 10% by weight. The polymer had a cationic stabilizing group equivalent weight

WO 02/10244

PCT/US01/21666

of 1209g polymer/equivalent and an antimicrobial quaternary ammonium group equivalent weight of 4910g polymer/equivalent.

5 The polymer solution was tested for antimicrobial activity by the following method:
Staphylococcus aureus ATCC 14154 was cultured on a 5% sheep blood agar plate. A
suspension of this organism was made in phosphate buffered saline using a Klett-
Summerson photoelectric meter to a target concentration of approximately 1.0×10^9
colony forming units/milliliter (CFU/mL). A 1:10 dilution was made of this suspension in
10 phosphate buffered saline to obtain approximately 1.0×10^8 CFU/mL.

Test solutions were made with the polymeric quaternary sample by diluting 1:10 (1%
solids) and 1:40 (0.25% solids) in sterile water to a final volume of 10 mL. The diluted
test solutions were inoculated with 0.1 mL of the organism suspension so that the test
15 solution contained approximately 1.0×10^6 CFU/mL. Ten mL of phosphate buffered
saline was also inoculated with organism which was used as a growth control. The tubes
were mixed by vortexing and kept at room temperature during the test.

At 6 hours and 24 hours after test solution inoculation, a 1.0 mL aliquot from each test
20 sample was transferred to 9.0 mL Dey Engley Neutralizing Broth. The samples were
serially diluted in phosphate buffered saline and pour plates were prepared from the
appropriate dilutions using Tryptic Soy Agar. Plates were incubated at 37°C for 48 hours
and the numbers of colony forming units were determined according to standard
microbiological methods.

25

Results

No organisms were recovered at 6 hours for either dilution of the test suspension. For this
reason, testing was not performed at 24 hours. The PBS growth control grew 6.13 logs of
bacteria.

30

WO 02/10244

PCT/US01/21666

Organism	Time	Log Reduction for 1:10 dilution	Log Reduction for 1:40 dilution
<i>S. aureus</i> (1.35×10^6)	6 hours	6.13*	6.13*

*no surviving bacteria (<10 CFU/mL)

The above specification, examples and data provide a complete description of the manufacture and use of the composition of the invention. Since many embodiments of the invention can be made without departing from the spirit and scope of the invention, the invention resides in the claims hereinafter appended.

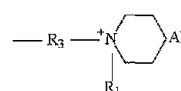
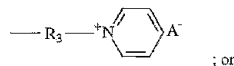
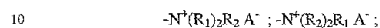
WO 02/10244

PCT/US01/21666

WE CLAIM:

1. A polymeric composition, comprising, a polyurethane polymer derived from a polyisocyanate compound and a polyactive hydrogen compound, said polyurethane polymer at least partially endcapped with a group including at least one antimicrobial quaternary ammonium group, said polymeric composition capable of forming a self supporting film.

2. The polymeric composition of claim 1, wherein said antimicrobial quaternary ammonium group is selected from:



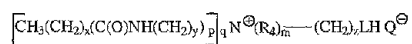
- wherein each R_1 is independently C_{1-4} alkyl optionally substituted in or on the chain by N, O, and S, benzyl, C_{1-4} substituted benzyl, and $Ph-O-CH_2CH_2-$ where Ph = phenyl; R_2 is C_{8-25} straight or branched chain alkyl or C_{8-30} aralkyl optionally substituted in or on the chain by N, O and S; R_3 is a linkage group which is C_{8-25} , alkyl optionally substituted in or on the chain by N, O and S; and A is an anionic counter ion and is selected from halogen, alkyl sulfate, carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphonate or phosphate.

3. The polymeric composition of claim 1, wherein the antimicrobial quaternary ammonium group is derived from an active hydrogen compound and attached at the terminal position of said polyurethane polymer through a urethane, urea, thiourea, or thiourethane functional group.

4. The polymeric composition of claim 3, wherein said antimicrobial quaternary ammonium group is included in compounds of the formula:

WO 02/10244

PCT/US01/21666



wherein:

m is 1 or 2; p is 0 or 1 and q = 1 or 2 provided that m+q = 3; x is 6 to 20; y is 2-8, z is 2-10; L is O, S, NR₅ or NH; where R₅ is C₁₋₄ alkyl or benzyl

5 each R₄ is independently C₁₋₄ alkyl, phenyl or C₆₋₈ aralkyl; and

Q[⊖] is halogen, alkyl sulfate, or carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphonate or phosphate.

5. The polymeric composition of claim 3, wherein the antimicrobial quaternary ammonium group is an alkylamidopropylidimethylhydroxyalkyl ammonium salt

6. The polymeric composition of claim 1, wherein the polyurethane polymer comprises a cationic stabilizing moiety.

15 7. The polymeric composition of claim 6, wherein the polymeric composition is dispersed in water.

8. The polymeric composition of claim 6, wherein the cationic stabilizing moiety is present at a concentration of about 250 to about 5000 g polymer/equivalent.

20 9. The polymeric composition of claim 7, wherein the dispersion is stable for a period of at least four weeks at 23 °C to 25 °C.

10. The polymeric composition of claim 1, wherein said polyurethane polymer is the reaction product of:

- a. an isocyanate terminated prepolymer formed by the reaction of said polyisocyanate with said polyactive hydrogen compound, and
- b. a chain extender having polyactive hydrogen groups.

30 11. The polymeric composition of claim 10, wherein said polyfunctional active

WO 02/10244

PCT/US01/21666

hydrogen compound of said isocyanate terminated prepolymer is a polyol compound and wherein the mole ratio of isocyanate groups to active hydrogen groups of the polyol compound is at least 1.6.

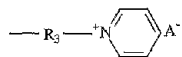
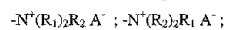
- 5 12. The polymeric composition of claim 10, wherein the antimicrobial quaternary ammonium group is derived from an active hydrogen compound and attached at the terminal position of the polymer through a urethane, urea, thiourea, or thiourethane functional group.
- 10 13. The polymeric composition of claim 10, wherein the chain extender is selected from alkylene polyamines, arylene polyamines, aralkylene polyamines, dicarboxylic acid dihydrazides or mixtures thereof.
14. The polymeric composition of claim 10, where in the ratio of polyactive hydrogen groups on the chain extender and the isocyanate groups on the isocyanate terminated prepolymer is 0.8 to 1.2.
- 15 15. The polymeric composition of claim 10, wherein the polyurethane polymer comprises a cationic stabilizing moiety dispersed in water.
- 20 16. The polymeric composition of claim 1, wherein the polyisocyanate compound is selected from isophorone diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, biuret derivatives of hexamethylene diisocyanate, 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate, toluene 2,4-diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, 1,4-cyclohexane diisocyanate, bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 3,5-trisocyanatocyclohexane-1-trione or mixtures thereof.
- 25 17. The polymeric composition of claim 1, wherein the at least one antimicrobial quaternary ammonium group is located on an addition polymerized group and wherein said polyurethane polymer is derived from a monol vinyl compound and wherein the total equivalents of isocyanate used to form said polyurethane polymer is greater than the
- 30

WO 02/10244

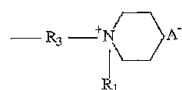
PCT/US01/21666

equivalents of active hydrogen groups contributed by said polyactive hydrogen compound used to form said polyurethane polymer and said monol or polyol vinyl compound, and the addition polymerization group is formed by reaction of said monol or polyol vinyl compound with a vinyl compound having at least one antimicrobial quaternary ammonium group.

18. The polymeric composition of claim 17, wherein the one antimicrobial quaternary ammonium group of said vinyl compound is selected from

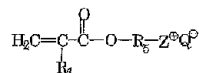


; or



Where each R_1 is independently C1-C4 alkyl optionally substituted in or on the chain by N, O, and S (e.g. hydroxyethyl), benzyl, C1-C4 substituted benzyl, and Ph-O-CH₂CH₂- where Ph= phenyl; R_2 is C8-C26 straight or branched chain alkyl or C8-C30 aralkyl optionally substituted in or on the chain by N, O and S; R_3 is a linkage group which is C8-C26 alkyl optionally substituted in or on the chain by N, O and S, and A is an anionic counter ion and is selected from halogen, alkyl sulfate, carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphonate or phosphate.

19. The polymeric composition of claim 17, wherein said vinyl compound having an antimicrobial quaternary ammonium group is an alkylaminoacrylate of the formula:



wherein:

R_1 is H or CH₃;

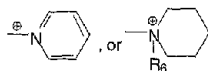
WO 02/10244

PCT/US01/21666

R_5 is a C_{2-8} alkylene;

Q^{\oplus} is a halogen, alkyl sulfate, alkylsulfonate or carboxylate;

Z^{\oplus} is $-N^{\oplus}(R_4)_2R_3$, $-N^{\oplus}R_4(R_3)_2$,



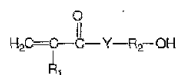
5

wherein:

R_3 is C_{8-20} alkyl, benzyl, or substituted benzyl;

R_6 is H or C_{1-4} alkyl;

- 10 20. The polymeric composition of claim 17, wherein said monol vinyl compound is selected from allyl alcohol, allyl amine, or a hydroxyalkyl acrylic compound of the formula:



15

wherein:

Y is O or NH;

R_1 is H or CH_3 ;

R_2 is a C_{2-8} alkylene;

or mixtures thereof.

20

21. The polymeric composition of claim 20, wherein the monol vinyl compound is hydroxyethylmethacrylate or hydroxyethylacrylate.

22. The polymeric composition of claim 19, wherein the alkylaminoacrylate is N, N-dimethyl-N-hexadecyl-N-propylmethacrylate ammonium salt or
 25 alkylamidopropyl dialkyl quaternary ammonium-alkyl-o-carbamate N-ethylmethacrylate.

WO 02/10244

PCT/US01/21666

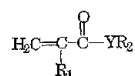
23. The polymeric composition of claim 17, wherein the polyisocyanate compound is selected from isophorone diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, biuret derivatives of hexamethylene diisocyanate, 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate, toluene 2,4-diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, 1,4-cyclohexane diisocyanate, bis(isocyanatomethyl)cyclohexane, 1,3,5-trisocyanatocyclohexane-s-trione or mixtures thereof.

24. The polymeric composition of claim 17, wherein at least one isocyanate group of the polyisocyanate compound is combined with a monol having a biocidal quaternary ammonium group.

25. The polymeric composition of claim 24, wherein the monol is alkylamidopropyltrimethylhydroxyalkyl ammonium salt

26. The polymeric composition of claim 17, wherein the polyfunctional hydrogen compound is at least one polyol vinylic compound.

27. The polymeric composition of claim 26, wherein the polyol vinylic compound is selected from glycerol monoallyl ether, N,N dimethylol-1 butene, 4 (N,N-dihydroxyalkylaminomethyl) styrene, or an acrylic compound of the general formula:



wherein:

Y is O or NH;

25 R₁ is H or CH₃;

R₂ is -CH₂CH₂N(CH₂CH₂X)₂, -(CH₂CH(OR₃)CH₂O)_n-

CH₂CH(OR₃)CH₂OR₃;

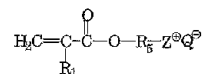
in which X is OH, NH₂ or alkoxylated derivatives of OH or NH₂, each R₃ is

WO 02/10244

PCT/US01/21666

independently $-(C(O))_nR_4$ or H where R_4 is C_{1-18} alkyl and wherein at least two R_3 groups are H and n is 0-10;
or mixtures thereof.

- 5 28. The polymeric composition of claim 27, wherein the vinylic compound having an antimicrobial quaternary ammonium group is an alkylaminoalkyl acrylate of the formula:



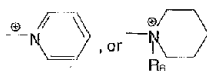
wherein:

10 R_1 is H or CH_3 ;

R_5 is a C_{2-18} alkylene;

Q^{\ominus} is a halogen, alkyl sulfate, alkylsulfonate or carboxylate;

Z^{\oplus} is $-\text{N}^{\oplus}(\text{R}_4)_2\text{R}_3$, $-\text{N}^{\oplus}\text{R}_4(\text{R}_3)_2$,



15 wherein:

R_3 is C_{8-20} alkyl, benzyl, or substituted benzyl;

R_6 is H or C_{1-4} alkyl;

- 20 29. The polymeric composition of claim 1, wherein said polymeric composition is water soluble.

30. The polymeric composition of claim 1, wherein the polymeric composition is water insoluble.

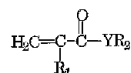
- 25 31. A polymeric composition comprising, a polyurethane polymer derived from a

WO 02/10244

PCT/US01/21666

polyisocyanate compound a polyactive hydrogen compound having a pendant addition
polymer chain wherein the polyurethane polymer is derived from polyisocyanate and a
polyactive hydrogen compound, the polyactive hydrogen compound comprises a polyol
vinyl compound, and the pendant addition polymer chain derived from a reaction of the
5 polyol vinyl compound with a vinyl compound having at least one antimicrobial
quaternary ammonium group.

32. The polymeric composition of claim 31, wherein the polyol vinyl compound is
selected from glycerol monoallyl ether, N,N dimethylol -1 butene, 4 (N,N-
10 dihydroxyalkylaminomethyl) styrene, or an acrylic compound of the general formula:



wherein:

Y is O or NH;

R₁ is H or CH₃;

15 R₂ is -CH₂CH₂N (CH₂CH₂X)₂, -(CH₂CH(OR₃)CH₂O)_n-CH₂CH(OR₃)CH₂OR₃;

in which X is OH, NH₂ or alkoxylated derivatives of OH or NH₂ each R₃ is
independently -(C(O))₁R₄ or H where R₄ is C₁₋₁₈ alkyl and wherein at least two R₃ groups
are H and L = 0 or 1, and n is 0-10;

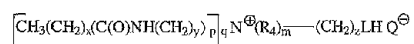
20 33. The polymeric composition of claim 31, wherein the antimicrobial quaternary
ammonium group is present in the composition at a concentration of about 1000 to 20,000
g polymer/equivalent antimicrobial quaternary ammonium group.

34. The polymeric composition of claim 31, having a biocidal quaternary ammonium
25 group covalently attached to the polyurethane polymer derived from a mono-active
hydrogen compound.

35. The polymeric composition of claim 34, wherein the mono-active hydrogen
compound includes compounds of the formula:

WO 02/10244

PCT/US01/21666



m is 1 or 2; p is 0 or 1 and $q = 1$ or 2 provided that $m+q = 3$; x is 6 to 20; y is 2-8, z is 2-10; L is O, S, NR_3 or NH ; where R_3 is C_{1-4} alkyl or benzyl

each R_4 is independently C_{1-4} alkyl, phenyl or C_{6-18} aralkyl; and

5 Q^{\ominus} is halogen, alkyl sulfate, or carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphonate or phosphate.

36. The polymeric composition of claim 34, wherein the mono-active hydrogen compound is alkylamidopropylidimethylhydroxyalkyl ammonium salt.

10

37. The polymeric composition of claim 31, wherein the polyurethane polymer comprises a cationic stabilizing moiety dispersed in water.

38. The polymeric composition of claim 37, wherein the cationic stabilizing moiety is present at a concentration of about 250 to about 5000 g polymer/equivalent cationic stabilizing moiety.

15

39. The polymeric composition of claims 31, wherein the polyfunctional active hydrogen compound is selected from the group consisting of polyolefin polyols, polycaprolactone polyols, polyester polyols based on isophthalic acid and/or terephthalic acid, polyols based on polydimethylsiloxanes, polyether polyols and combinations thereof.

20

40. The polymeric composition of claim 31, wherein the antimicrobial activity is not leachable and therefore durable.

25

41. A method of preventing the growth of microorganisms on a substrate comprising coating the substrate with an aqueous dispersion of a biocidal polyurethane polymer comprising a polyurethane composition according to claim 1.

30

42. An article comprising a substrate coated with the polymeric composition of claim

WO 02/10244

PCT/US01/21666

1.

43. An article according to claim 42, wherein the substrate is roofing felt, roofing
shingle, roofing granules, tile, concrete, metal, polymeric, cloth, fibers or wood.

5

44. An article according to claim 42, wherein the substrate is a medical article.

45. A polymeric composition, comprising, a polyurethane polymer derived from a
polyisocyanate compound and a polyactive hydrogen compound, said polyurethane
polymer at least partially endcapped with a group including at least one antimicrobial
quaternary ammonium group, wherein said polymeric composition is soluble in water.

10
15

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/10244 A3

- (51) International Patent Classification: C08G 18/08, 18/12, 18/48, 18/61, 18/66, 18/67, 18/81, C09D 175/16, C08F 29/06
- (21) International Application Number: PCT/US91/21666
- (22) International Filing Date: 9 July 2001 (09.07.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09626,026 27 July 2000 (27.07.2000) US
- (71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (72) Inventors: SENGUPTA, Ashok; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). JACOBS, Jeffrey L.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). SCHOLZ, Matthew T.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). TAUTVYDAS, Kestutis J.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (74) Agents: SZYMANSKI, Brian E. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CU, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE, EE (utility model), ES, FI, FI (utility model), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GL, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TN), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published: — with international search report
- (86) Date of publication of the international search report: 25 April 2002
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/10244 A3

(54) Title: BIOCIDAL POLYURETHANE COMPOSITIONS AND METHOD OF USE

(57) Abstract: Polymeric compositions that include polyurethane polymers derived from a polyisocyanate compound and a polyactive hydrogen compound. The polyurethane compound is at least partially endcapped with a group including at least one antimicrobial quaternary ammonium compound. The polymeric composition of the present invention is capable of forming a self-supporting film. The polymeric compositions are suitable for coating substrates to effectively kill or prevent the growth of microorganisms such as bacteria, mold, mildew, algae fungi and the like. The polymeric compositions are particularly useful for protecting construction materials used in moist, outdoor environments to prevent discoloration or decay from microorganisms and for surfaces in health care facilities to mitigate the spread of pathogens.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/21666
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/48 C08G18/61 C08G18/66 C08G18/67 C08G18/81 C09D175/16 C08F290/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C09D C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim in
X	US 5 094 096 A (STOVICEK PAVEL) 28 January 1992 (1992-01-28) cited in the application column 1, line 17 - column 2, line 62 claims 1,2,12; example 4	1,3, 42-44
A	US 4 110 286 A (VANDEGAER JAN E ET AL) 29 August 1978 (1978-08-29) column 1, line 61 - column 2, line 28 column 5, line 45 - column 8, line 6 example 1	1,3,6,7, 10-12, 14-16, 42,45
A	FR 2 686 610 A (GRP INT PUB THERAPEUTIQUE) 30 July 1993 (1993-07-30) page 2, paragraph 5 example 1	1,30,42
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents. *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *C* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *I* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step unless the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 January 2002		Date of mailing of the international search report 16/01/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Palatinus 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2049, Tx: 31 051 epo nl, Fax (+31-70) 340-2016		Authorized officer Neugebauer, U

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2002)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 01/21656

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 46 965 A (ROEHM GMBH) 4 June 1998 (1998-06-04) page 2, line 34 -page 3, line 14; examples 3,6 -----	1, 17, 31

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of previous sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/US 01/21666

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5084096	A	28-01-1992 CA 1316623 A1	20-04-1993
US 4110286	A	29-08-1978 NONE	
FR 2686610	A	30-07-1993 FR 2686610 A1	30-07-1993
DE 19646965	A	04-06-1998 DE 19654897 A1	04-06-1998
		DE 19646965 A1	04-06-1998
		AU 5051498 A	03-06-1998
		WO 9821253 A1	22-05-1998
		EP 0938511 A1	01-09-1999
		JP 2001504531 T	03-04-2001
		US 6194530 B1	27-02-2001

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
A 6 1 L 33/00	C 0 8 F 290/06	
C 0 8 F 290/06	C 0 8 G 18/10	
C 0 8 G 18/10	C 0 8 G 18/67	
C 0 8 G 18/67	C 0 8 G 18/83	
C 0 8 G 18/83	A 6 1 L 33/00	P

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 セングプタ, アショク

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ジェイコブス, ジェフリー エル.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ショルツ, マシュー ティー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 トートビダス, ケステュティス ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 4C081 AA01 AA04 BA14 BA15 CA062 CA081 CA161 CA181 CA191 CA211
CA271 CC02 CC03 CC05 CC07 CE01 DA02 DC03 DC12 EA05
EA06 EA11
4H011 AA02 BA01 BB04 BB06 BB19 BC19 DA07 DA15 DH05
4J027 AG02 AG22 BA13 CD07 CD08
4J034 BA08 CA14 CA15 CE03 HA01 HA07 HB08 HC03 HC17 HC22
HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA42 QB19 QC08
RA02 RA07