

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Juni 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/071451 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 220/58 (2006.01) *C11D 1/00* (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01)

LÜKEN, Matthias [DE/DE]; Kapellstrasse 5, 40479
Düsseldorf (DE). BOY, Julia [DE/DE]; Kirchstrasse 65,
45479 Mülheim an der Ruhr (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/065972

(22) Internationales Anmeldedatum:

21. November 2008 (21.11.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2007 058 342.9
3. Dezember 2007 (03.12.2007) DE

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

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

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): STUMPE, Stefan [DE/DE]; Bahlenstr. 168, 40589 Düsseldorf (DE). WEIDE, Mirko [DE/DE]; Anton-Betz-Str. 50, 40223 Düsseldorf (DE). BREVES, Roland [DE/DE]; Schwalbenweg 5, 40822 Mettmann (DE). WRUBBEL, Noelle [DE/DE]; Harffstr. 115a, 40591 Düsseldorf (DE).



WO 2009/071451 A2

(54) Title: REDUCTION OF THE FORMATION OF BIOFILM BY MEANS OF MULTIFUNCTIONAL COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: VERMINDERUNG DER BIOFILMBILDUNG DURCH MULTIFUNKTIONELLE COPOLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to multifunctional copolymers, washing and cleaning products containing said copolymers, and the use of said copolymers for reducing the adhesion of micro-organisms and/or for reducing the formation of biofilm on surfaces.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft multifunktionelle Copolymere, Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend diese Copolymere sowie die Verwendung dieser Copolymere zur Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen und/oder zur Verminderung der Biofilmbildung an Oberflächen.

□Verminderung der Biofilmbildung durch multifunktionelle Copolymere□

Die vorliegende Erfindung betrifft multifunktionelle Copolymere, Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend diese Copolymere sowie die Verwendung dieser Copolymere zur Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen und/oder zur Verminderung der Biofilmbildung an Oberflächen.

In unterschiedlichsten Bereichen besteht ein Bedarf, Mittel zur Verfügung zu haben, die die Adhäsion von Mikroorganismen und/oder die Ausbildung von Biofilmen verhindern.

So befinden sich etwa im Haushalt Schimmelpilze an verschiedensten Stellen, beispielsweise in der Küche oder in feuchten Räumen, wie etwa im Badezimmer. Schimmelpilze verursachen erhebliche Probleme dadurch, dass die von ihnen in die Raumluft abgegebenen Sporen häufig allergieerzeugend sind. Des Weiteren kann es im Haushalt durch Bakterien zur Ausbildung von geruchsintensiven und unästhetischen Biofilmen auf vielen Oberflächen, insbesondere in Rohrleitungen, kommen. Bei starker Biofilmbildung kann es hierbei zur Verstopfung der Rohre und anderer Fließsysteme kommen. Eine Bekämpfung der Pilze und Bakterien mit bioziden Wirkstoffen geht mit einem erhöhten Risiko der Resistenzbildung einher, so dass nach einiger Zeit neue antimikrobielle Substanzen gefunden werden müssen, die gegen diese resistent gewordenen Mikroorganismen wirken. Biozide sind außerdem ökologisch und toxikologisch nicht immer unbedenklich. Des Weiteren kann ein ausgebildeter Biofilm mit Hilfe von Bioziden oftmals nur unzureichend bekämpft werden.

Als weiterer Punkt zu nennen ist, dass empfindliche Textilien, wie etwa Seide oder Mikrofaser, immer häufiger zu Kleidungsstücken verarbeitet werden, die nur bei 30 oder 40 °C gewaschen werden können. Dadurch werden Pilze, wie beispielsweise die humanpathogene *Candida albicans*, und Bakterien nicht abgetötet. Insbesondere nach einer Pilzinfektion kann es durch solche auf Kleidungsstücken haftenden, nicht abgetöteten Pilze zu einer Reinfektion kommen.

Weiterhin erkranken Gebissträger häufig an einer oralen Candidose (Soor). An der Oberfläche der Prothese haftende Pilzzellen können bei Kontakt die Schleimhäute besiedeln, die durch Druckstellen oft vorgeschädigt sind.

Um die Reinfektion durch an der Kleidung oder an Kunststoffoberflächen haftenden Mikroorganismen zu verhindern, wurden bisher vor allem antimikrobielle Substanzen eingesetzt, die entweder das Wachstum der Mikroorganismen hemmen (Biostatika) oder diese abtöten (Biozide). Nachteilig ist daran, dass solche z. B. in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendeten Biozide oder Biostatika die Abwässer belasten und somit auch die mikrobiellen Klärstufen in den

Kläranlagen in ihrer Funktion beeinträchtigen. Zudem wird der Selektionsdruck auf die Mikroorganismen zur Resistenzbildung stark erhöht, so dass nach einiger Zeit neue antimikrobielle Substanzen gefunden werden müssen, die gegen diese resistent gewordenen Mikroorganismen wirken. Es ist daher wünschenswert anstelle von biozid oder biostatistisch wirkenden Substanzen biorepulsiv wirkende Substanzen zur Verfügung zu haben, die die Adhäsion verhindern, ohne die Mikroorganismen physiologisch zu beeinträchtigen.

Darüber hinaus kann die Verminderung der Anhaftung durch den verringerten Kontakt des menschlichen Körpers mit den Mikroorganismenzellen, beispielsweise der Atemwege mit Schimmelpilzsporen, auch zu einer Verminderung des allergieauslösenden Potentials führen.

Als weiterer wichtiger Applikationsbereich, bei dem die Adhäsion von Mikroorganismen eine entscheidende Rolle spielt, sind submerse Oberflächen im marinen Bereich zu nennen. Im Laufe der Zeit siedeln sich auf diesen in einer bestimmten Abfolge sessile Organismen an. In der Regel entsteht zunächst ein Biofilm aus Bakterien, Pilzen, Mikroalgen und Protozoen, auf dem sich anschließend größere Organismen wie insbesondere Algen ansiedeln können. Handelt es sich bei den besiedelten Oberflächen um solche von technischen Anlagen oder Schiffen, liegt die Notwendigkeit von Schutzmaßnahmen auf der Hand, denn die durch Besiedlung entstehende unebene Oberfläche erhöht den Reibungswiderstand und somit den Treibstoffverbrauch, außerdem korrodiert das besiedelte Material leichter. Die bisher verwendeten organozinnhaltigen Antifoulinganstriche erwiesen sich zwar als sehr effizient aber auch hochtoxisch und unspezifisch. Ihre Applikation wurde ab 2003 in der International Convention on the control of harmful Antifouling Systems untersagt, ab 2008 besteht ein Nutzungsverbot. Dies führte zu einem verstärkten Interesse an der Entwicklung umweltverträglicher Antifoulingtechniken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, um gezielt die Anhaftung von Mikroorganismen an Oberflächen zu vermindern und/oder die Ausbildung von Biofilmen zu hemmen, nach Möglichkeit ohne diese Oberflächen oder die Abwässer mit bioziden und/oder biostatistischen Wirkstoffen zu belasten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass auf einfache Weise durch bestimmte Copolymere von funktionellen Monomeren mit ethylenisch ungesättigter Gruppe die Adhäsion von Mikroorganismen an Oberflächen und insbesondere die Biofilmbildung vermindert werden kann. Dies kann etwa dadurch erreicht werden, dass diese Copolymere in einen Reiniger oder in ein Ausrüstungsmittel eingebracht werden, mit dem die betreffende Oberfläche behandelt wird. Alternativ können die Copolymere auch in das Material eingebracht und/oder eingearbeitet werden, dessen Oberfläche vor der Adhäsion geschützt werden soll.

Bei diesen Copolymeren handelt es sich um Copolymere, die erhältlich sind durch Copolymerisation der folgenden ethylenisch ungesättigten Monomere in den angegebenen Mengen:

5 - 95 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung umfassend eine anionische Gruppe (im Folgenden auch Vinylmonomer (A) oder Vinylmonomer (A) genannt);

0 - 50 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung umfassend eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe (im Folgenden auch Vinylmonomer (B) oder Vinylmonomer (B) genannt);

5 - 95 Gew.-% mindestens einer nichtionischen hydrophilen ethylenisch ungesättigten Verbindung (im Folgenden auch Vinylmonomer (C) oder Vinylmonomer (C) genannt);

0 - 15 Gew.-% mindestens einer polyfunktionalen hydrophilen ethylenisch ungesättigten Verbindung (im Folgenden auch Vinylmonomer (F) oder polyfunktionales hydrophiles Vinylmonomer (F) genannt);

0 - 30 Gew.-% mindestens einer hydrophoben ethylenisch ungesättigten Verbindung (im Folgenden auch Vinylmonomer (D) oder hydrophobes Vinylmonomer (D) genannt); und

0 - 20 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung umfassend mindestens eine Silikongruppe (im Folgenden auch Vinylmonomer (E) oder Vinylmonomer (E) genannt);

wobei die Summe der Monomere (A), (B), (C), (D), (E) und (F) 100 Gew.-% beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Mengen wie folgt gewählt:

65 - 95 Gew.-% mindestens eines anionischen Vinylmonomers (A);

0 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0 2 Gew.-%, mindestens eines Vinylmonomers (B) umfassend eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe;

5 - 25 Gew.-% mindestens eines nichtionischen hydrophilen Vinylmonomers (C);

0 - 2 Gew.-% mindestens eines polyfunktionalen Vinylmonomers (F);

0 - 2 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Vinylmonomers (D); und

0 - 2 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomers (E) enthaltend mindestens eine Silikongruppe;

wobei die Summe der Monomere (A) und (C) mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, beträgt und die Summe der Monomere (A), (B), (C), (D), (E) und (F) 100 Gew.-% beträgt, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die Summe der Monomere (A) und (C) mindestens 98 oder 99 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-%, beträgt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Mengen wie folgt gewählt:

5 - 30 Gew.-%, bevorzugt 15 25 Gew.-%, mindestens eines anionischen Vinylmonomers (A);

0 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0 2 Gew.-%, mindestens eines Vinylmonomers (B) umfassend eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe;

70 - 95 Gew.-%, bevorzugt 75 -85 Gew.-%, mindestens eines nichtionischen hydrophilen Vinylmonomers (C);
0 - 2 Gew.-% mindestens eines polyfunktionalen Vinylmonomers (F);
0 - 2 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Vinylmonomers (D); und
0 - 2 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomers (E) enthaltend mindestens eine Silikongruppe;
wobei die Summe der Monomere (A) und (C) mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, beträgt und die Summe der Monomere (A), (B), (C), (D), (E) und (F) 100 Gew.-% beträgt, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die Summe der Monomere (A) und (C) mindestens 98 oder 99 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-%, beträgt.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Copolymer um ein Copolymer, das erhältlich ist durch Copolymerisation von
5 - 30 Gew.-%, bevorzugt 15 □ 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 □ 22 Gew.-%, mindestens eines anionischen Vinylmonomers (A);
70 - 95 Gew.-%, bevorzugt 75 - 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 78 □ 82 Gew.-%, mindestens eines nichtionischen hydrophilen Vinylmonomers (C), wobei die Summe der Monomere (A) und (C) mindestens 99 Gew.-%, vorzugsweise 100 Gew.-% beträgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur temporären oder permanenten Verminderung der Adhäsion von Mikroorganismen auf Oberflächen und/oder zur Verminderung der Ausbildung eines Biofilms auf Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass ein erfindungsgemäßes Copolymer auf die Oberfläche aufgebracht oder in die Materialien, deren Oberflächen vor Adhäsion geschützt werden sollen, eingebracht wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Copolymers zur (temporären oder permanenten) Verminderung der Adhäsion von Mikroorganismen auf Oberflächen und/oder zur Verminderung der Ausbildung von Biofilmen auf Oberflächen.

Unter Verminderung der Anhaftung oder Adhäsion ist eine signifikante Reduktion der Anzahl an anhaftenden Mikroorganismen zu verstehen. Dabei wird die Anzahl der anhaftenden Mikroorganismen vorzugsweise um mehr als 20 oder 40 %, besonders bevorzugt um mehr als 50, 60, 70 oder 80 %, insbesondere um mehr als 90 oder 95 %, in Bezug zu einer unbehandelten Vergleichsprobe, vermindert. Idealerweise wird die Anhaftung vollständig oder annähernd vollständig verhindert. Die Prozentangaben beziehen sich hierbei auf den Unterschied in der Gesamtmasse der adhärenierten Mikroorganismen im Vergleich zwischen unbehandelter und erfindungsgemäß behandelter Oberfläche.

Erfindungsgemäße Copolymere

Im Folgenden werden die erfindungsgemäßen Copolymere und deren Komponenten näher beschrieben.

Die Copolymere der vorliegenden Erfindung können durch jedes beliebige dem Fachmann bekannte Polymerisationsverfahren für ethylenisch ungesättigte Monomere erhalten werden. Das Polymerisationsverfahren wird vorzugsweise in Anwesenheit von thermolabilen Initiatoren, Redoxinitiatoren oder Photoinitiatoren bei einer Temperatur von 30 °C bis 110 °C durchgeführt. Als Reaktionsmedium wird vorzugsweise ein hydrophiles Lösungsmittel, z.B. Wasser oder eine Mischung aus Wasser mit einem weiteren hydrophilen Lösungsmittel, eingesetzt. Die Reaktion wird vorzugsweise unter Inertgas-Atmosphäre, insbesondere unter Einsatz von Stickstoff durchgeführt.

Das mittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Copolymere beträgt vorzugsweise von 10.000 bis 1.000.000 g/mol, besonders bevorzugt von 40.000 bis 300.000 g/mol. Die erfindungsgemäßen Copolymere sind vorzugsweise dazu in der Lage, harte Oberflächen mit einer hydrophilen, vorzugsweise negativ geladenen, Beschichtung auszustatten. Außerdem sind die erfindungsgemäßen Copolymere vorzugsweise dazu in der Lage, keramischen Oberflächen ein glänzendes Erscheinungsbild zu verleihen. Bevorzugte erfindungsgemäß verwendete Copolymere führen bei Anwendung zu Oberflächen mit einer Oberflächenenergie von mehr als 50 mN/m, vorzugsweise von mehr als 75 mN/m, und weisen Kontaktwinkel in Bezug auf Wasser von vorzugsweise weniger als 30°, insbesondere von weniger als 10°, und Kontaktwinkel in Bezug auf Diiodmethan von vorzugsweise weniger als 40°, insbesondere weniger als 20°, auf.

Im Folgenden werden erfindungsgemäß bevorzugte Ausführungsformen der Monomere (A), (B), (C), (D), (E) und (F) erläutert.

Monomere (A)

Die erfindungsgemäß verwendbaren anionischen Vinylmonomere (A) sind ethylenisch ungesättigte Monomere mit mindestens einer anionischen Gruppe oder mit mindestens einer Gruppe, die infolge von Salzbildung eine negative Ladung aufweist. Beispiele hierfür sind Monomere mit Carboxylgruppen und deren Salze sowie Monomere mit Sulfonsäuregruppen und deren Salze.

Als Monomere mit Carboxylgruppe können beispielsweise (Meth)acrylsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure verwendet werden, wobei □ (Meth)acrylsäure□ bedeutet, dass Acrylsäure, Methacrylsäure oder eine Mischung von beiden verwendet werden kann.

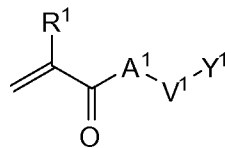
Falls von einem Salz der beschriebenen Monomere die Rede ist, handelt es sich vorzugsweise um ein Alkalimetallsalz oder um ein Ammoniumsalz. Hierunter sind insbesondere Natriumsalze, Kaliumsalze, Ammoniumsalze, Ethanolammoniumsalze und Triethylammoniumsalze zu verstehen.

Falls Salze verwendet werden, können diese jeweils alleine oder in Kombination mit den freien Säuren verwendet werden.

Außerdem können Salze der Copolymere etwa auch durch Neutralisation der Säuregruppen tragenden Copolymere mittels Alkalihydroxid oder Ammoniak erhalten werden.

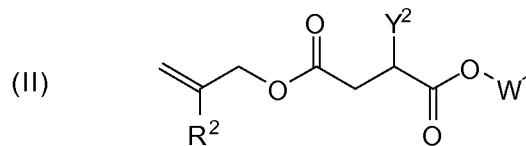
Beispiele für Monomere mit Carboxylgruppen und deren Salze sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Natriumacrylat, Kaliumacrylat, Natriummethacrylat, Kaliummethacrylat, Natriummaleat, Kaliummaleat, Natriumfumarat, Kaliumfumarat, Ammoniumacrylat, Ammoniummethacrylat, Ammoniummaleat, Ammoniumfumarat, Acrylsäure-Monoethanolammonium-Salz, Methacrylsäure-Monoethanolammonium-Salz, Maleinsäure-Monoethanolammonium-Salz und Fumarsäure-Monoethanolammonium-Salz. Bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Natriumacrylat, Natriummethacrylat, das Monoethanolammonium-Salz der Acrylsäure und das Monoethanolammonium-Salz der Methacrylsäure.

Als Monomere mit Sulfonsäuregruppe können insbesondere Monomere mit einer Struktur gemäß der allgemeinen Formeln (I) oder (II) sowie deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze eingesetzt werden.



(I)

In der allgemeinen Formel (I) steht R^1 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, Y^1 für eine Sulfonsäuregruppe ($-\text{SO}_3\text{H}$) oder Sulfonatgruppe, A^1 für O oder NH und V^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 C-Atomen.



(II)

In der allgemeinen Formel (II) stehen R^2 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, Y^2 für eine Sulfonsäuregruppe ($-\text{SO}_3\text{H}$) oder Sulfonatgruppe, W^1 für einen linearen, verzweigten oder alicyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen

Beispiele für Salze dieser Verbindungen sind Alkalimetallsalze, insbesondere Natriumsalze, Kaliumsalze, Ammoniumsalze, Monoethanolammoniumsalze und Triethylammoniumsalze. Sofern Salze verwendet werden, können diese auch in Mischung mit freien Säuren eingesetzt werden.

Außerdem können Salze der Copolymere etwa auch durch Neutralisation der Säuregruppen tragenden Copolymere mittels Alkalihydroxid oder Ammoniak erhalten werden.

Bei den Monomeren mit Sulfonsäuregruppe gemäß allgemeiner Formel (I) kann es sich insbesondere um Acrylamidomethansulfonsäure, Methacrylamidomethansulfonsäure, Acrylamidoethansulfonsäure, Methacrylamidoethansulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure, Methacrylamidopropansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Acryloxymethansulfonsäure, Acryloxymethansulfonsäure, Acryloxyethansulfonsäure, Methacryloxyethansulfonsäure, Acryloxypropansulfonsäure oder Methacryloxypropansulfonsäure handeln.

Bei den Monomeren mit Sulfonatgruppe kann es sich insbesondere handeln um Natrium-acrylamidomethan-sulfonat, Natrium-methacrylamidomethan-sulfonat, Natrium-acrylamidoethan-sulfonat, Natrium-methacrylamidoethan-sulfonat, Natrium-acrylamidopropan-sulfonat, Natrium-methacrylamidopropan-sulfonat, Natrium-2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonat, Natrium-2-methacrylamido-2-methylpropan-sulfonat, Kalium-acrylamidomethan-sulfonat, Kalium-methacrylamidomethan-sulfonat, Kalium-acrylamidoethan-sulfonat, Kalium-methacrylamidoethan-sulfonat, Kalium-acrylamidopropan-sulfonat, Kalium-methacrylamidopropan-sulfonat, Kalium-2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonat, Kalium-2-methacrylamido-2-methylpropan-sulfonat, Triethylammoniumsalz der Acrylamidomethansulfonsäure, Triethylammoniumsalz der Methacrylamidomethansulfonsäure, Triethylammoniumsalz der Acrylamidoethansulfonsäure, Triethylammoniumsalz der Methacrylamidoethansulfonsäure, Triethylammoniumsalz der Acrylamidopropansulfonsäure, Triethylammoniumsalz der Methacrylamidopropansulfonsäure, Triethylammoniumsalz der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Triethylammoniumsalz der 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Triethylammoniumsalz der Acryloxymethansulfonsäure, Triethylammoniumsalz der Acryloxymethansulfonsäure, Triethylammoniumsalz der Acryloxyethansulfonsäure, Triethylammoniumsalz der Methacryloxyethansulfonsäure, Triethylammoniumsalz der Acryloxypropansulfonsäure sowie Triethylammoniumsalz der Methacryloxypropansulfonsäure.

Bei den Monomeren gemäß Formel (I) und deren Salzen handelt es sich vorzugsweise um Acrylamidomethan-sulfonsäure, Natrium-acrylamidomethan-sulfonat, Triethylammonium-acrylamidomethan-sulfonat, 2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Natrium-2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonat (AMPS), Triethylammonium-2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonat, Methacrylamidomethan-sulfonsäure, Natrium-methacrylamidomethan-sulfonat, Triethylammonium-methacrylamidomethan-sulfonat, 2-Methacrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Natrium-2-methacrylamido-2-methylpropan-sulfonat, Triethylammonium-2-methacrylamido-2-methylpropan-sulfonat. Besonders bevorzugt sind die Vinylmonomere gemäß Formel (I) ausgewählt aus 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Natrium-2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonat,

Triethylammonium-2-acrylamido-2-methylpropan-sulfonate, 2-Methacrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Natrium-2-methacrylamido-2-methylpropan-sulfonat und Triethylammonium-2-methacrylamido-2-methylpropan-sulfonat. Ganz besonders bevorzugt wird AMPS verwendet.

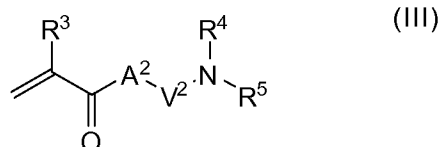
Bei den Monomeren gemäß Formel (II) und deren Salzen handelt es sich vorzugsweise um Mono-n-butyl-monoallyl-sulfobernsteinsäure, Natrium-mono-n-butyl-monoallyl-sulfosuccinat, Kalium-mono-n-butyl-monoallyl-sulfosuccinat, Triethylammonium-mono-n-butyl-monoallyl-sulfosuccinat, Mono-n-hexyl-monoallyl-sulfobernsteinsäure, Natrium-mono-n-hexyl-monoallyl-sulfosuccinat, Kalium-mono-n-hexyl-monoallyl-sulfosuccinat, Triethylammonium-mono-n-hexyl-monoallyl-sulfosuccinat, Monocyclohexyl-monoallyl-sulfobernsteinsäure, Natrium-monocyclohexyl-monoallyl-sulfosuccinat, Kalium-monocyclohexyl-monoallyl-sulfosuccinat, Triethylammonium-monocyclohexyl-monoallyl-sulfosuccinat, Mono-2-ethylhexyl-monoallyl-sulfobernsteinsäure, Natrium-mono-2-ethylhexyl-monoallyl-sulfosuccinat, Kalium-mono-2-ethylhexyl-monoallyl-sulfosuccinat, Triethylammonium-mono-2-ethylhexyl-monoallyl-sulfosuccinat, Mono-n-octyl-monoallyl-sulfobernsteinsäure, Natrium-mono-n-octyl-monoallyl-sulfosuccinat, Kalium-mono-n-octyl-monoallyl-sulfosuccinat, Triethylammonium-mono-n-octyl-monoallyl-sulfosuccinat, Mono-n-lauryl-monoallyl-sulfobernsteinsäure, Natrium-mono-n-lauryl-monoallyl-sulfosuccinat (LMAS), Kalium-mono-n-lauryl-monoallyl-sulfobernsteinsäure, Triethylammonium-mono-n-lauryl-monoallyl-sulfobernsteinsäure, Mono-n-stearyl-monoallyl-sulfobernsteinsäure, Natrium-mono-n-stearyl-monoallyl-sulfosuccinat, Kalium-mono-n-stearyl-monoallyl-sulfosuccinat, Triethylammonium-mono-n-stearyl-monoallyl-sulfosuccinat.

Besonders bevorzugt werden Mono-n-octyl-monoallyl-sulfobernsteinsäure, Natrium-mono-n-octyl-monoallyl-sulfosuccinat, Mono-n-lauryl-monoallyl-sulfobernsteinsäure oder Natrium-mono-n-lauryl-monoallyl-sulfosuccinat, ganz besonders bevorzugt Mono-n-lauryl-monoallyl-sulfobernsteinsäure oder Natrium-mono-n-lauryl-monoallyl-sulfosuccinat verwendet.

Es können jeweils einzelne der genannten Monomere oder auch Mischungen davon verwendet werden.

Monomere (B)

Bei den Vinylmonomeren mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe oder quaternärer Ammoniumgruppe (B), handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um Verbindungen gemäß allgemeiner Formel (III).

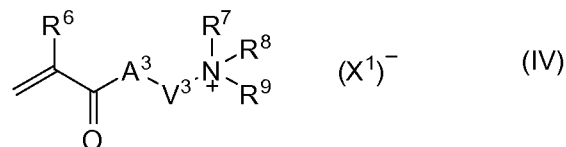


In der allgemeinen Formel (III) steht R^3 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, A^2 für O oder NH und V^2 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 C-Atomen. R^4 steht für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl und R^5 steht für Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl.

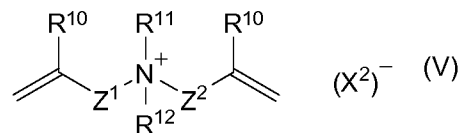
Insbesondere können als Monomere gemäß Formel (III) 2-tert-Butylaminoethylacrylat, 2-tert-Butylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethyl-acrylat, Dimethylaminoethyl-methacrylat (DMEMA), Dimethylaminopropyl-acrylat, Dimethylaminopropyl-methacrylat, Dimethylaminobutyl-acrylat, Dimethylaminobutyl-methacrylat, Diethylaminoethyl-acrylat, Diethylaminoethyl-methacrylat, Dimethylaminoethyl-acrylamid, Dimethylaminoethyl-methacrylamid, Dimethylaminopropyl-acrylamid (DMPA), Dimethylaminopropyl-methacrylamid (DMPMA), Dimethylaminobutyl-acrylamid, Dimethylaminobutyl-methacrylamid, Diethylaminoethyl-acrylamid oder Diethylaminoethyl-methacrylamid verwendet werden. Bevorzugt werden DMPA oder DMPMA, besonders bevorzugt DMPMA verwendet.

Andere bevorzugte Verbindungen sind Dimethylaminoethyl-methacrylat, Dimethylaminoethyl-acrylat, Dimethylaminoethyl-methacrylamid und Dimethylaminoethyl-acrylamid, wobei Dimethylaminoethyl-methacrylat und Dimethylaminoethyl-methacrylamid besonders bevorzugt sind.

Vorzugsweise werden als Monomere mit quaternärer Ammoniumgruppe Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) oder (V) eingesetzt.



In der allgemeinen Formel (IV) steht R^6 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, A^3 für O oder NH, V^3 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 C-Atomen, R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl und X^1 für ein Gegenion.



In der allgemeinen Formel (V) stehen die Reste R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl und X^2 für ein Gegenion. Z^1 und Z^2 stehen unabhängig voneinander für Methylen, Ethylen oder Propylen.

Bei dem Gegenion in den Formeln (IV) und (V) kann es sich beispielsweise um ein Halogenid, um Sulfat, oder um das Anion einer organischen Säure handeln, wobei Chlorid, Bromid, Sulfat und Citrat als Gegenionen besonders bevorzugt sind.

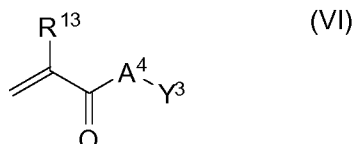
Als Beispiele erfindungsgemäß verwendbarer Verbindungen gemäß Formel (IV) seien insbesondere Acryloxyethyltrimethyl-ammoniumchlorid, Methacryloxyethyltrimethyl-ammoniumchlorid, Acryloxypropyltrimethyl-ammoniumchlorid, Methacryloxypropyltrimethyl-ammoniumchlorid, Acryloxybutyltrimethyl-ammoniumchlorid, Methacryloxybutyltrimethyl-ammoniumchlorid, Acryloxyethyltriethyl-ammoniumchlorid, Methacryloxyethyltriethyl-ammoniumchlorid, Acrylamidoethyltrimethyl-ammoniumchlorid, Methacrylamidoethyltrimethyl-ammoniumchlorid, Acrylamidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid, Methacrylamidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid, Acrylamidobutyltrimethyl-ammoniumchlorid, Methacrylamidobutyltrimethyl-ammoniumchlorid, Acrylamidoethyltriethyl-ammoniumchlorid und Methacrylamidoethyltriethyl-ammoniumchlorid genannt. Vorzugsweise werden Acryloxyethyltrimethyl-ammoniumchlorid, Methacryloxyethyltrimethyl-ammoniumchlorid, Acrylamidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid und/oder Methacrylamidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid (MAPTAC), besonders bevorzugt Acryloxyethyltrimethyl-ammoniumchlorid, Methacrylamidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid und/oder Acrylamidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid (AAPTAC) verwendet.

Als Beispiele erfindungsgemäß verwendbarer Verbindungen gemäß Formel (V) seien Diallyldimethyl-ammoniumchlorid (DADMAC), Diallyldimethyl-ammoniumbromid, Diallyldiethyl-ammoniumchlorid und Diallyldiethyl-ammoniumbromid. Vorzugsweise werden Diallyldimethyl-ammoniumchlorid, Diallyldimethyl-ammoniumbromid, besonders bevorzugt wird Diallyldimethyl-ammoniumbromid eingesetzt.

Erfindungsgemäß können sowohl einzelne Verbindungen aus der Gruppe der Vinylmonomere mit tertiärer Aminogruppe oder quaternärer Ammoniumgruppe als auch beliebige Kombinationen davon eingesetzt werden.

Monomere (C)

Bei den hydrophilen Vinylmonomeren (C) handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



wobei R^{13} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, A^4 für O oder NH steht, Y^3 vorzugsweise für $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n^1}\text{B}^1$ steht, wobei n^1 vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 120, insbesondere von 1 bis

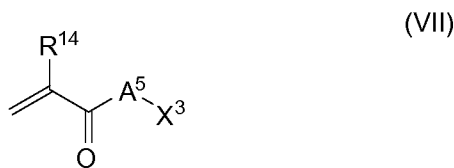
60, steht und B¹ vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl steht. Anstelle der Polyethylenoxy-Gruppen können in den erfindungsgemäßen Vinylmonomeren auch andere Polyalkylenoxy-Gruppen, insbesondere Copolymere aus Polyethylenoxy- und Polypropylenoxy- und/oder Polybutylenoxy-Gruppen, anwesend sein.

Als Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) seien Methoxypolyethyleneglycol-methacrylat (mit n¹ = 1 bis 30), und vorzugsweise Methoxypolyethyleneglycol-methacrylat (mit n¹ = 4, 7, 9, 11, 17, 22, 23 oder 45) genannt.

Das Molekulargewicht der Monomere (C) beträgt vorzugsweise bis zu 15.000 g/mol, besonders bevorzugt 300 bis 12.000 g/mol, vor allem 300 bis 2.500 g/mol.

Monomere (D)

Hydrophobe Vinylmonomere (D) weisen hydrophobe Eigenschaften auf und besitzen vorzugsweise eine Struktur gemäß der allgemeinen Formel (VII).



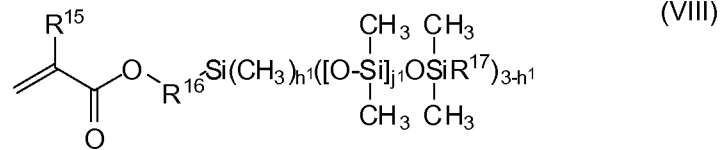
wobei R¹⁴ dieselbe Bedeutung hat wie R¹³ in der allgemeinen Formel (VI), A⁵ dieselbe Bedeutung hat wie A⁴ in der allgemeinen Formel (VI) und X³ einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 C-Atomen darstellt.

Als Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) seien Alkyl(meth)acrylate und Alkyl(meth)acrylamide, insbesondere Methacrylat, Methylmethacrylat (MMA), Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, t-butyl-Acrylat, t-butyl-Methacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat (2EHMA), Octylacrylat, Octylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Propylacrylamid, Propylmethacrylamid, Butylacrylamid, Butylmethacrylamid, Hexylacrylamid, Hexylmethacrylamid, Octylacrylamid, Octylmethacrylamid, Laurylacrylamid und Laurylmethacrylamid genannt. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Propylacrylat, Propylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, t-butyl-Acrylat, t-butyl-Methacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat, besonders bevorzugt sind Butylacrylat, Butylmethacrylat, t-butyl-Acrylat und t-butyl-Methacrylat.

Es können einzelne hydrophobe Vinylmonomere (D) als auch Mischungen dieser verwendet werden.

Monomere (E)

Bei den Vinylmonomeren (E) mit mindestens einer Silikongruppe handelt es sich vorzugsweise um Monomere der allgemeinen Formel (VIII),



wobei R^{15} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, R^{16} für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise für Methylen, Ethylen, Propylen oder Butylen steht, wobei in dem Kohlenwasserstoffrest eine oder mehrere CH_2 -Gruppen gegebenenfalls auch durch O substituiert sein können, R^{17} für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise für einen linearen, gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 22 C-Atomen steht, wobei der Kohlenwasserstoffrest gegebenenfalls auch ein- oder mehrfach durch Fluor substituiert sein kann, und wobei h^1 1 oder 2 ist und j^1 einen Wert von 0 bis 500, vorzugsweise 0 bis 300, annimmt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Monomer (E) PDMS1 ($\text{R}^{15}=\text{CH}_3$, $\text{R}^{16}=(\text{CH}_2)_3$, $\text{R}^{17}=\text{CH}_3$, $h^1=2$, $j^1=13$) verwendet.

Es können sowohl einzelne Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (VIII) als auch Mischungen solcher Verbindungen eingesetzt werden.

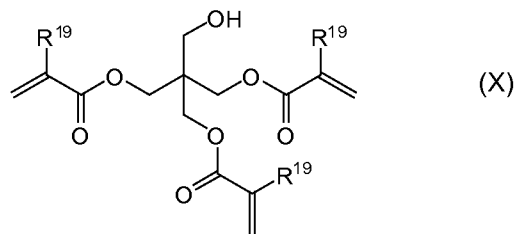
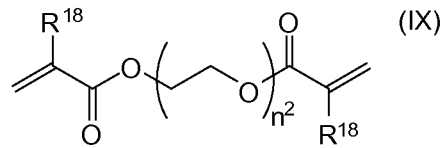
Das durchschnittliche Molekulargewicht solcher Monomere, die auch als \square Silikonmakromere \square bezeichnet werden, beträgt vorzugsweise \square gemessen durch GPC (Gelpermeationschromatographie) \square 100 bis 40.000 g/mol, besonders bevorzugt 200 bis 20.000 g/mol.

Monomere (F)

Ein erfindungsgemäß verwendbares polyfunktionelles Monomer (F) ist ein Monomer mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen, wobei vorzugsweise solche Monomere verwendet werden, die zwei oder drei funktionelle Gruppen aufweisen. Diese Moleküle können zur Ausbildung von Verbrückungen und Verzweigungen innerhalb des Copolymers beitragen und sind dadurch insbesondere geeignet, die Dauer der Anhaftung und damit auch des gewünschten antiadhäsiven Effektes zu verlängern.

Das erfindungsgemäß verwendbare polyfunktionelle Monomer (F) enthält in einer bevorzugten Ausführungsform eine oder mehrere hydrophile Gruppen.

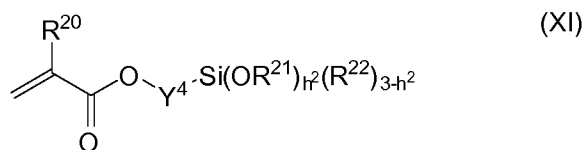
In der allgemeinen Formel (IX) ist ein typisches Beispiel für ein bifunktionelles Monomer dargestellt, während in der allgemeinen Formel (X) ein typisches Beispiel für ein trifunktionelles Monomer dargestellt ist.



In den allgemeinen Formeln (IX) und (X) stehen die verschiedenen Reste R^{18} und R^{19} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl. In Formel (IX) nimmt n^2 einen Wert von 1 bis 20 ein.

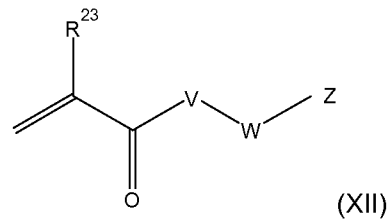
Bevorzugt werden als polyfunktionelles Monomer (F) Monomere gemäß Formel (IX) eingesetzt, wobei die Reste R^{18} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen und n^2 einen Wert von 1 bis 15 annimmt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Verbindung PEG400DA ($R^{18}=\text{H}$, $n^2=8$) eingesetzt.

Bei den polyfunktionellen Monomeren kann es sich auch um Vinylmonomere mit mindestens einer Alkoxysilangruppe handeln wie in der allgemeinen Formel (XI) dargestellt, oder um Methylolderivate wie in der allgemeinen Formel (XII) dargestellt.



In der allgemeinen Formel (XI) steht R^{20} für Wasserstoff oder Methyl, R^{21} und R^{22} stehen unabhängig voneinander für aliphatische Kohlenwasserstoffe mit vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl, Y^4 steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere für Methylen oder Ethylen, und h^2 ist 1, 2 oder 3.

14



In der allgemeinen Formel (XII) steht R^{23} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, V für O oder NH, W für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 C-Atomen, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise für Methylen, Ethylen, Propylen oder Butylen, Z für OR^{24} , NHR^{24} , COOH, Br, Epoxyethylen oder NCO und R^{24} für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Copolymere, die erhältlich sind durch Copolymerisation folgender ethylenisch ungesättigter Monomere:

65 - 95 Gew.-% mindestens eines anionischen Vinylmonomers (A), vorzugsweise von AMPS;
 0 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0 □ 2 Gew.-%, mindestens eines Vinylmonomers (B) umfassend eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe;
 5 - 25 Gew.-% mindestens eines nichtionischen hydrophilen Vinylmonomers (C), vorzugsweise eines PEG-Methylether(meth)acrylats, insbesondere von PEG-Methylethermethacrylat 2080;
 0 - 2 Gew.-% mindestens eines polyfunktionalen Vinylmonomers (F);
 0 - 2 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Vinylmonomers (D); und
 0 - 2 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomers (E) enthaltend mindestens eine Silikongruppe;
 wobei die Summe der Monomere (A) und (C) mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, beträgt und die Summe der Monomere (A), (B), (C), (D), (E) und (F) 100 Gew.-% beträgt, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die Summe der Monomere (A) und (C) mindestens 98 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-%, beträgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner auch Copolymere, die erhältlich sind durch Copolymerisation folgender ethylenisch ungesättigter Monomere:

5 - 30 Gew.-%, bevorzugt 15 □ 25 Gew.-%, mindestens eines anionischen Vinylmonomers (A), vorzugsweise von AMPS;
 0 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0 □ 2 Gew.-%, mindestens eines Vinylmonomers (B) umfassend eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe;
 70 - 95 Gew.-%, bevorzugt 75 - 85 Gew.-%, mindestens eines nichtionischen hydrophilen Vinylmonomers (C), vorzugsweise eines PEG-Methylether(meth)acrylats, besonders bevorzugt von PEG-Methylethermethacrylat 2080;
 0 - 2 Gew.-% mindestens eines polyfunktionalen Vinylmonomers (F);
 0 - 2 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Vinylmonomers (D); und
 0 - 2 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomers (E) enthaltend mindestens eine Silikongruppe;

wobei die Summe der Monomere (A) und (C) mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, beträgt und die Summe der Monomere (A), (B), (C), (D), (E) und (F) 100 Gew.-% beträgt, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die Summe der Monomere (A) und (C) mindestens 98 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-%, beträgt.

Bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Copolymer, das erhältlich ist durch Copolymerisation folgender Monomere:

5 - 30 Gew.-%, bevorzugt 15 □ 25 Gew.-%, vor allem 18 □ 22 Gew.-%, mindestens eines anionischen Vinylmonomers (A), vorzugsweise von AMPS;

70 - 95 Gew.-%, bevorzugt 75 - 85 Gew.-%, vor allem 78 □ 82 Gew.-% mindestens eines nichtionischen hydrophilen Vinylmonomers (C), insbesondere eines PEG-

Methylether(meth)acrylats, vorzugsweise von PEG-Methylethermethacrylat 2080,

wobei die Summe der Monomere (A) und (C) vorzugsweise mindestens 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 100 Gew.-% beträgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vor allem auch diejenigen Copolymere, die in den Ausführungsbeispielen explizit genannt sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die Copolymere in solchen Endkonzentrationen eingesetzt, dass keine biozide oder biostatische Wirksamkeit vorliegt. Ein besonderer Vorteil dieser Ausführungsform ist, dass das Risiko einer Resistenzbildung gering ist, da vorhandene Mikroorganismen weder abgetötet werden noch ihr Wachstum gehemmt wird, sondern der Effekt rein biorepulsiv ist. Die Konzentrationen, bei denen noch keine Hemmung des Wachstums vorliegt, sowie die minimalen Hemmkonzentrationen selbst können in dem Fachmann bekannter Weise einfach bestimmt werden. Experimentell konnte nachgewiesen werden, dass viele der erfindungsgemäßen Copolymere selbst bei Einsatz in relativ hohen Konzentrationen keine oder nur geringe bakterizide Wirkung zeigen. Darüber hinaus sind die meisten erfindungsgemäßen Copolymere auch aus toxikologischer Sicht, soweit nach heutigem Stand bekannt, unbedenklich.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist es, dass einige erfindungsgemäße Copolymere, auch im Vergleich zu herkömmlichen Bioziden oder Biostatika, bereits in geringen Endkonzentrationen wirksam sind, so dass nur wenig Substanz verwendet werden muss.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Verwendung eines erfindungsgemäßen Copolymers als und/oder in einem Antifouling-Mittel.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Anhaftung von Mikroorganismen an Filtermedien, Klebstoffen, Baustoffen und/oder Bauhilfsstoffen vermindert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Anhaftung von Mikroorganismen auf den Oberflächen, die häufig in Kontakt mit dem menschlichen Körper kommen, vermindert. Dabei sind insbesondere abiotische, technische (bzw. technisch hergestellte) Oberflächen gemeint. Im Sinne dieser besonderen Ausführungsform sind daher menschliches oder tierisches Gewebe nicht darunter zu verstehen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Anhaftung von Mikroorganismen an solchen Oberflächen wie Textilien, Keramiken, Metallen, Glas und/oder Kunststoffen vermindert. Insbesondere kann es sich hierbei um Wäsche, Sanitäreinrichtungen wie Duschen, Waschbecken oder Toiletten, Bodenbeläge, Schuhe, Leder, aus Gummi hergestellte Gebrauchsgegenstände, Fensterscheiben, Gläser, Aquarien, Geschirr, Arbeitsoberflächen, Prothesen, Zahnersatz oder Küchengeräte wie Kühlschränke oder Herde handeln. Besonders bevorzugt wird hierbei die Anhaftung und/oder die Ausbildung eines Biofilms an harten Oberflächen unterdrückt und/oder vermindert, insbesondere an den zuvor genannten harten Oberflächen, besonders bevorzugt an Keramiken, vor allem im Sanitärbereich.

Die erfindungsgemäßen Copolymere werden bei den genannten Anwendungen vorzugsweise auf das Material aufgebracht oder in das Material eingebracht bzw. eingearbeitet.

Die Verminderung der Anhaftung an Textilien oder Kunststoffoberflächen vermindert das Risiko einer Reinfektion der befallenen Körperbereiche. Die Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen an Keramiken, Kunststoffen oder Metallen, insbesondere an Prothesen oder Zahnersatz, verringert das Infektions- bzw. Reinfektionsrisiko, ohne die Haut, die Schleimhäute oder die Abwässer mit biozid oder biostatisch bzw. virostatich wirkenden Substanzen zu belasten. Ebenso können Katheter sowie andere aus Kunststoff oder Metallen hergestellte medizinische Geräte und/oder Prothesen durch die Verwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren beispielsweise in Spülungen oder Reinigungsmitteln von der Anhaftung befreit werden.

Zahnersatz, insbesondere Gebisse, können durch die Verwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren in Mund-, Zahn- und/oder Zahnprothesenpflegeprodukten wirksam, einfach und ohne Belastung der behandelten Oberfläche mit stark biozid wirkenden, möglicherweise sogar bedingt toxischen Substanzen von der Mikroorganismenanhaftung befreit werden.

In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die Adhäsion von Mikroorganismen dadurch unterdrückt, dass durch Eingriff in die molekulare Kommunikation der Mikroorganismen die Ausbildung eines Biofilms gehemmt wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Kontrolle von auf mikrobieller Interaktion beruhenden Vorgängen, dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) gegebenenfalls die interagierenden Mikroorganismen bestimmt,
- b) gegebenenfalls unter den erfindungsgemäßen Copolymeren die geeignete Verbindung oder die geeigneten Verbindungen auswählt, und
- c) die ausgewählte Verbindung oder ausgewählten Verbindungen in für die gewünschte Kontrolle ausreichender Menge dem Medium zusetzt, in dem die mikrobielle Interaktion stattfindet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ebenso die Verwendung eines erfindungsgemäßen Copolymers zur Kontrolle von auf mikrobieller Interaktion beruhenden Vorgängen, insbesondere zur Kontrolle der Ausbildung und/oder Reifung von Biofilmen, besonders bevorzugt von Biofilmen, an denen Gram-negative Bakterien beteiligt sind.

Unter □ auf mikrobieller Interaktion beruhenden Vorgängen □ sind neben der Ausbildung und/oder Reifung von Biofilmen etwa auch multizelluläres Schwärmverhalten, die konzertierte Ausbildung von Antibiotika-Resistenzen, die konzertierte Synthese von Antibiotika, die konzertierte Synthese von Pigmentstoffen, die konzertierte Produktion extrazellulärer Enzyme, insbesondere hydrolytischer Enzyme, oder die konzertierte Produktion von Virulenzfaktoren zu verstehen.

Durch die Biofilmunterdrückung lassen sich beispielsweise indirekt auch Schiffsrümpfe vor Algenbewuchs schützen. Denn der Biofilm bildet die Grundlage für die Ansiedlung von größeren Organismen wie Muscheln und Algen. Dieser Bewuchs bremst durch seinen Reibungswiderstand die Schiffe und treibt somit den Treibstoffverbrauch in die Höhe, weshalb der Belag regelmäßig aufwendig entfernt werden muss. Aus diesem Grund ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kondensationspolymere als und/oder in sogenannten Antifouling-Mitteln erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Medizinisch relevante Biofilme sind ebenfalls ein bevorzugtes Ziel der vorliegenden Erfindung. Zu nennen sind hier insbesondere die Mukoviszidose, Zahnbelag sowie Biofilme auf Kontaktlinsen, Implantaten und Kathetern.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt daher die erfindungsgemäße Verwendung zur Unterdrückung von Biofilmen in Sterilisations-, Desinfektions- Imprägnier- oder Konservierungsmitteln, Wasch- oder Reinigungsmitteln, oder in Kühl- oder Kühlschmiermitteln (technische Anwendungslösungen) sowie auf dem Gebiet der Wasserreinigung / Wasserbehandlung sowie der Arzneimittel-, Lebensmittel-, Brauerei-, Medizintechnik-, Farben-, Holz-, Textil-, Kosmetik-, Leder-, Tabak-, Pelz-, Seil-, Papier-, Zellstoff-, Kunststoff-, Treibstoff-, Öl-, Kautschuk- oder Maschinenindustrie.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die erfindungsgemäße Verwendung zur Biofilmbekämpfung somit bei medizinischen Geräten, Instrumenten und Apparaturen, insbesondere bei Kathetern und Endoskopen.

Mikroorganismen

Unter Mikroorganismen sind insbesondere Bakterien, Pilze, Protozoen, Viren und Mikroalgen zu verstehen. Dies schließt bakterielle Endo- oder Exosporen sowie Sporen, die als Fortpflanzungsstrukturen bei Pilzen dienen, mit ein. In einer bevorzugten Ausführungsform sind unter Mikroorganismen Bakterien und Pilze zu verstehen. Besonders bevorzugte Pilze sind hierbei Hefen, Schimmelpilze, Dermatophyten und keratinophile Pilze.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere die Anhaftung von Bakterien vermindert, insbesondere die Anhaftung von gramnegativen und grampositiven Bakterien, vor allem die Anhaftung von pathogenen Bakterien ausgewählt aus *Propionibacterium acnes*, *Staphylococcus aureus*, Streptokokken Gruppe A (beta-hämolyisierende S.), *S. pyogenes*, *Corynebacterium* spp. (insbesondere *C. tenuis*, *C. diphtheriae*, *C. minutissimum*), *Micrococcus* spp. (insbesondere *M. sedentarius*), *Bacillus anthracis*, *Neisseria meningitidis*, *N. gonorrhoeae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *P. pseudomallei*, *Borrelia burgdorferi*, *Treponema pallidum*, *Mycobacterium tuberculosis*, *Mycobacterium* spp., *Escherichia coli* sowie *Streptococcus* spec. (insbesondere *S. gordonii*, *S. mutans*), *Actinomyces* spec. (insbesondere *A. naeslundii*), *Salmonella* spec., *Actinobacteria* (insbesondere *Brachybacterium* spec.), alpha-Proteobacteria (insbesondere *Agrobacterium* spec.), beta-Proteobacteria (insbesondere *Nitrosomonas* spec.), *Aquabacterium* spec., *Hydrogenophaga*, gamma-Proteobacteria, *Stenotrophomonas* spec., *Xanthomonas* spec. (*campestris*), *Neisseria* spec., *Haemophilus* spec. sowie alle Mikroorganismen, die von Paster et al. (J. Bac. 183 (2001) 12, 3770-3783) beschrieben werden.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird durch die Verwendung der Copolymere die Anhaftung von humanpathogenen Pilzen vermindert. Dazu sind zum Beispiel die humanpathogenen Spezies der Pilze aus den Klassen Ascomycota, Basidiomycota, Deuteromycota und Zygomycota zu zählen, insbesondere alle Spezies der Gattungen *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladosporium* und *Mucor* sowie *Stachybotrys*, *Phoma*, *Alternaria*, *Aureobasidium*, *Ulocladium*, *Epicoccum*, *Stemphyllium*, *Paecilomyces*, *Trichoderma*, *Scopulariopsis*, *Wallemia*, *Botrytis*, *Verticillium* und *Chaetium* sowie die humanpathogenen Formen von *Candida*.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Anhaftung von Pilzen der Spezies *Rhodotorula* spp., *Cryptococcus* spp., *Exophiala* spp., *Hormoconis* spp. vermindert.

Besonders bevorzugt wird erfindungsgemäß die Anhaftung der medizinisch relevanten Formen von *Candida* vermindert, beispielsweise von *C. albicans*, *C. boidinii*, *C. catenulata*, *C. ciferii*, *C. dubliniensis*, *C. glabrata*, *C. guilliermondii*, *C. haemulonii*, *C. kefir*, *C. krusei*, *C. lipolytica*, *C. lusitanae*, *C. norvegensis*, *C. parapsilosis*, *C. pulcherrima*, *C. rugosa*, *C. tropicalis*, *C. utilis*, *C. viswanathii*. Insbesondere bevorzugt sind *C. albicans*, *C. stellatoidea*, *C. tropicalis*, *C. glabrata* und *C. parapsilosis*. Die Mycel-Form von *Candida* wird als humanpathogene Form des Pilzes betrachtet. Eine Verminderung der Anhaftung von *Candida* beispielsweise an Textilien oder Kunststoffen vermindert das Risiko der Reinfektion, ohne die Bildung von Resistenzen zu erhöhen.

Die Copolymere sind besonders bevorzugt zur Verminderung der Anhaftung aller Spezies der Gattung *Aspergillus* an Oberflächen geeignet, ganz besonders bevorzugt der Spezies, die ausgewählt sind aus *Aspergillus aculeatus*, *Aspergillus albus*, *Aspergillus alliaceus*, *Aspergillus asperescens*, *Aspergillus awamori*, *Aspergillus candidus*, *Aspergillus carbonarius*, *Aspergillus carneus*, *Aspergillus chevalieri*, *Aspergillus chevalieri* var. *intermedius*, *Aspergillus clavatus*, *Aspergillus ficuum*, *Aspergillus flavipes*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus foetidus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus giganteus*, *Aspergillus humicola*, *Aspergillus intermedius*, *Aspergillus japonicus*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus niveus*, *Aspergillus ochraceus*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus ostianus*, *Aspergillus parasiticus*, *Aspergillus parasiticus* var. *globosus*, *Aspergillus penicillioides*, *Aspergillus phoenicis*, *Aspergillus rugulosus*, *Aspergillus sclerotiorum*, *Aspergillus sojae* var. *gymnosardae*, *Aspergillus sydowi*, *Aspergillus tamaris*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus terricola*, *Aspergillus toxicarius*, *Aspergillus unguis*, *Aspergillus ustus*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus vitricolae* und *Aspergillus wentii*. Besonders bevorzugt wird die Anhaftung von *Aspergillus flavus* und *Aspergillus nidulans* vermindert bzw. im Wesentlichen ganz verhindert.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird die Anhaftung von keratinophilen Pilzen ausgewählt aus *Trichophyton mentagrophytes*, *T. rubrum*, *T. asteroides*, *T. concentricum*, *T. equinum*, *T. meginii*, *T. gallinae*, *T. tonsurans*, *T. schoenleinii*, *T. terrestre*, *T. verrucosum*, *T. violaceum*, *Microsporum canis*, *Microsporum audouinii*, *M. gypseum*, *Epidermophyton flossocum*, *Malassezia furfur*, *M. sympodialis*, *M. globosa* und *M. pachydermatis* vermindert.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird durch die Verwendung der Copolymere die Anhaftung von Algen, von human-, tier- und/oder pflanzenpathogenen Viren sowie von Bakteriophagen vermindert, wobei vor allem die Verminderung der Anhaftung von Grün- und Blaualgen an Fassaden und Baustoffen relevant ist. Die relevanten Vertreter der Blaualgen (Cyanobacteria) sind aus den Gattungen *Anabaena*, *Anacystis*, z.B. *Anacystis montana*, *Gloeocapsa*, *Lyngbia*, *Nostoc*, *Oscillatoria*, z.B. *Oscillatoria lutea*, *Phormidium*, *Schizothrix* und *Scytonema*. Gattungen der Grünalgen (Chlorophyta) sind beispielsweise *Chlorella*, *Choricystis*,

Chlamydomonas, Chlorococcum, Stichococcus, insb. Stichococcus bacillaris, Ulothrix und Trentepohlia, insb. Trentepohlia odorata.

Mikroorganismen, die hinsichtlich der Biofilmbildung besonders relevant sind, und deren Anhaftung besonders bevorzugt vermindert wird, sind beispielsweise Aeromonaden, insbesondere *Aeromonas hydrophila* oder *Aeromonas salmonicida*, Agrobacterium, insbesondere *Agrobacterium tumefaciens*, Aquabakterium, *Bradyrhizobium japonicum*, *Burkholderia cepacia*, *Chromobacterium violaceum*, Dermacocccen, insbesondere *Dermacoccus nishinomiyaensis*, *Enterobacter agglomerans*, *Erwinia carotovora*, *Erwinia chrysanthemii*, *Escherichia coli*, *Nitrosomona europaea*, *Obesumbacterium proteus*, *Pantoea stewartii*, Pseudomonaden, insbesondere *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas aureofaciens*, *Pseudomonas fluorescens* oder *Pseudomonas syringae*, *Ralstonia solanacearum*, Rhizobium, insbesondere *Rhizobium etli* oder *Rhizobium leguminosarum*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Salmonella enterica*, *Serratia*, insbesondere *Serratia liquefaciens*, *Vibrio anguillarum*, *Vibrio fischeri*, *Xanthomonas*, insbesondere *Xanthomonas campestris*, *Xenorhabdus nematophilus*, *Yersinia*, insbesondere *Yersinia enterocolitica*, *Yersinia pestis*, *Yersinia pseudotuberculosis* oder *Yersinia ruckeri*.

Relevante Biofilmbildner im marinen Bereich, die das sogenannte Fouling auf submersen Oberflächen mitverursachen können, und deren Anhaftung und Biofilmbildung ebenfalls besonders bevorzugt vermindert wird, sind insbesondere ausgewählt aus *Zooshikella gangwhensis*, *Pseudomonas fluorescens*, *Cytophaga sp. KT0803*, *Psychrobacter glacinola*, *Pseudoalteromonas carragenovora*, *Shewanella baltica* und *Bacillus subtilis*.

Wasch- und Reinigungsmittel

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere erfolgt vorzugsweise in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher neben der Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere in diesen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln auch Wasch- und/oder Reinigungsmittel, die die zuvor beschriebenen erfindungsgemäß bevorzugten Copolymere enthalten. Die Wasch- und/oder Reinigungsmittel werden im Folgenden näher erläutert.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können ohne Belastung der Abwässer relativ geringe Mengen an erfindungsgemäßen Copolymeren enthalten. Da sie beim Einsatz zur Reinigung von Textilien in konzentrierter Form eingesetzt und auf die entsprechend wirksamen Konzentrationen in der Waschlauge verdünnt werden, müssen die Wirkstoffe in diesem Fall in entsprechend höherer Konzentration eingesetzt werden. Üblich sind Verdünnungen der Wasch- und Reinigungsmittel mit Wasser zwischen 1:40 und 1:200.

Das Copolymer wird erfindungsgemäß bevorzugt zu Reinigungsmitteln, die zum Säubern harter Oberflächen, wie zum Beispiel von Böden, Kacheln, Fliesen, Kunststoffen sowie anderen harten Oberflächen im Haushalt, in Toiletten, in öffentlichen sanitären Anlagen, in Schwimmbädern, Saunen, Sportanlagen oder in Arzt- oder Massagepraxen zugegeben werden.

Unter Wasch- und Reinigungsmitteln werden im erfindungsgemäßen Zusammenhang im weitesten Sinn tensidhaltige Zubereitungen in fester Form (Partikel, Pulver usw.), halbfester Form (Pasten usw.), flüssiger Form (Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Gele usw.) und gasähnlicher Form (Aerosole usw.) verstanden, die im Hinblick auf eine vorteilhafte Wirkung bei der Anwendung jede beliebige Art von Tensiden enthalten können, üblicherweise neben weiteren Komponenten, die für den jeweiligen Anwendungszweck üblich sind. Beispiele für solche tensidhaltige Zubereitungen sind tensidhaltige Waschmittelzubereitungen, tensidhaltige Reinigungsmittel für harte Oberflächen, oder tensidhaltige Aviviermittelzubereitungen, die jeweils fest oder flüssig sein können, jedoch auch in einer Form vorliegen können, die feste und flüssige Komponenten oder Teilmengen der Komponenten nebeneinander umfasst.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können üblicherweise enthaltene Inhaltsstoffe enthalten, wie anionische, nichtionische, kationische und amphotere Tenside, anorganische und organische Buildersubstanzen, spezielle Polymere (beispielsweise solche mit Cobuildereigenschaften), Schauminhibitoren, Farbstoffe und ggf. zusätzliche Duftstoffe (Parfums), pH-Stellmittel, Verdicker, Polyethylenglykole, Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, insbesondere Proteasen, Amylasen oder Cellulasen, Enzymstabilisatoren, Farbübertragungsinhibitoren und Vergrauungsinhibitoren, ohne dass die Inhaltsstoffe auf diese Substanzgruppen beschränkt sind. Häufig sind wichtige Inhaltsstoffe dieser Zubereitungen auch Waschlösungsmittel, für die beispielhaft und nicht beschränkend optische Aufheller, UV-Schutzsubstanzen sowie Soil Repellents, insbesondere Polymere, die einer Wiederanschmutzung von Fasern entgegenwirken, verstanden werden. Für den Fall, dass die Zubereitungen zumindest zum Teil als Formkörper vorliegen, können auch Binde- und Desintegrationshilfsmittel enthalten sein. Hinsichtlich der einzelnen Substanzgruppen wird insbesondere auf den Offenbarungsgehalt der Anmeldung DE102007058342.9 verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere werden in erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere in erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, eingesetzt.

Erfindungsgemäße Wasch- und/oder Reinigungsmittel können einen sauren, neutralen oder basischen pH-Wert besitzen. In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform haben die erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsmittel einen pH von 0 bis 14, besonders bevorzugt von 0 bis 7, insbesondere von 1 bis 4.

In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Wasch- und/oder Reinigungsmittel, insbesondere ein Reiniger für harte Oberflächen,

0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, mindestens eines erfindungsgemäßen Copolymers,

0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens eines Polyethylenglycols mit einem durchschnittlichen mittleren Molekulargewicht von 200 bis 600.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 200.000 g/mol,

0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, mindestens eines Tensids, vorzugsweise mindestens eines anionischen oder nichtionischen Tensids,

0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Verdickers,

0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens eines organischen Lösungsmittels,

0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, mindestens eines komplexierenden Agens und/oder Gerüststoffs,

0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, mindestens einer anorganischen oder organischen Säure,

0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, mindestens eines Duftstoffs und

0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-%, mindestens eines Farbstoffs.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist ein erfindungsgemäßes Wasch- und/oder Reinigungsmittel, insbesondere ein Reiniger für harte Oberflächen, dadurch gekennzeichnet,

dass die Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkylpolyglycoside, insbesondere C_{8-10} -Alkyl-1,5-glucosid, Natriumlaurylethersulfat und Natriumlaurylsulfat;

dass das organischen Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkanol, insbesondere Ethanol, Propylenglycole, Glycolether und Benzol;

dass die Gerüststoffe ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Natriumcitrat, Natriumcarbonat und Phosphonaten;

dass die Verdicker ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polysacchariden, substituierter Cellulose, insbesondere Hydroxypropylmethylcellulose, Poly(meth)acrylaten, Guar-Gum und Xanthan-Derivativen wie Xanthan-Gum;

und dass die Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Citronensäure, Ameisensäure, Milchsäure und Amidosulfonsäure.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform hat ein erfindungsgemäßes Wasch- und/oder Reinigungsmittel, insbesondere ein Reiniger für harte Oberflächen, einen pH-Wert von 0 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 4.

Pharmazeutische und kosmetische Zusammensetzungen

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren in pharmazeutischen und/oder kosmetischen Zusammensetzungen sowie die Verwendung von erfindungsgemäßen Copolymeren zur Herstellung von kosmetischen oder pharmazeutischen Zusammensetzungen, insbesondere zur Behandlung von bakteriellen oder Pilzinfektionen.

Die pharmazeutischen Zusammensetzungen können hierbei sowohl zur Behandlung von Krankheiten als auch prophylaktisch eingesetzt werden.

Zur Herstellung pharmazeutischer Zubereitungen lassen sich die Wirkstoffe, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Wirksubstanzen, zusammen mit einem oder mehreren inerten üblichen Trägerstoffen und/oder Verdünnungsmitteln, z. B. mit Gelatine, Gummi arabicum, Maisstärke, Milchzucker, Rohrzucker, Sorbitol, mikrokristalliner Cellulose, Magnesiumstearat, Polyvinylpyrrolidon, Zitronensäure, Weinsäure, Wasser, Benzylalkohol, Polyalkylenglycol, Wasser/Ethanol, Wasser/Glycerin, Wasser/Sorbit, Wasser/Polyethylenglykol, Propylenglykol, Titandioxid, einem Cellulosederivat wie z.B. Carboxymethylcellulose oder fetthaltigen Substanzen wie Hartfett, Talkum oder pflanzliche Öle oder deren geeigneten Gemischen, in übliche galenische Zubereitungen wie Tabletten, Dragees, Kapseln, Pulver, Suspensionen, Tropfen, Ampullen, Säfte oder Zäpfchen einarbeiten. Gegebenenfalls können darüber hinaus Konservierungs-, Stabilisierungs-, Netzmittel, Emulgatoren oder Salze zur Veränderung des osmotischen Druckes oder Puffer enthalten sein. Als Träger können auch grenzflächenaktive Hilfsstoffe wie Salze der Gallensäuren oder tierische oder pflanzliche Phospholipide, aber auch Mischungen davon sowie Liposome oder deren Bestandteile verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen pharmazeutischen und kosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffen auch weitere Wirkstoffe enthalten, die die Adhäsion von Mikroorganismen verhindern. Ferner kann der Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegebenenfalls auch in Kombination mit antimikrobiellen, insbesondere antibakteriellen, antimykotischen und/oder antiseptischen Wirkstoffen und/oder in Kombination mit adstringierenden Stoffen erfolgen, wobei die antimikrobiellen Wirkstoffe dann vorzugsweise in geringen Konzentrationen eingesetzt werden.

In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den pharmazeutischen oder kosmetischen Zubereitungen um solche zur topischen Applikation auf die Haut und deren Anhangsgebilde und/oder zur Applikation auf die Schleimhaut, insbesondere im oralen oder genitalen Bereich, bzw. zur intertriginösen Applikation. Im Folgenden werden diese Zubereitungen als □ Hautbehandlungsmittel □ bezeichnet.

Bei der kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitung, und insbesondere bei dem Hautbehandlungsmittel, kann es sich hierbei insbesondere um eine Lotion, eine Creme, eine Emulsion, eine Salbe, eine Paste, ein Öl, eine Wachs/Fett-Masse, ein Gel, ein Puder, ein Spray bzw. Aerosol, eine Lösung, insbesondere wässrige oder alkoholische Lösung, bzw. Tinktur, um einen feuchten Verband, einen Okklusionsverband, ein Pflaster, ein Stiftpräparat, ein Haarbehandlungs-, Haarwasch- oder Haarpflegemittel, insbesondere ein Haarshampoo, eine Haarlotion, eine Haarkur oder ein Haarwasser, ein Körperpflegemittel, ein Schaumbad, ein Duschbad oder ein Fußbad handeln.

Der physiologische Träger der Hautbehandlungsmittel umfasst vorzugsweise ein oder, in beliebiger Kombination, mehrere Hilfs- oder Zusatzstoffe, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, wie z.B. Fette, Öle, Überfettungsmittel, Wachse, Silikone, Emulgatoren, Dispergiermittel, Perlglanzwachse, Alkohole, Polyole, Konsistenzgeber, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, Filmbildner, Quellmittel, Hydrotrope bzw. anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Polymere, Tenside, Weichmacher, Schaumbremsen, Alkalinisierungs- oder Acidifizierungsmittel, Enthärter, Adsorbentien, Lichtschutzmittel, Elektrolyte, Sequestrierungsmittel, Solubilisatoren, organische Lösungsmittel, Konservierungsmittel, keimhemmende Wirkstoffe, insbesondere Fungizide oder Bakterizide, Antioxidantien, biogene Wirkstoffe, Vitamine, Proteinhydrolysate, Mono-, Oligo- und Polysaccharide, Enzyminhibitoren, insbesondere MMP1-inhibierende Substanzen, Desodorantien bzw. Geruchsabsorber, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, α -Hydroxy- und α -Ketocarbonsäuren, Duftstoffe, Farbstoffe und/oder Pigmente.

Die erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel liegen bei topischer Verabreichung vorteilhafterweise in Form einer flüssigen oder festen Öl-in-Wasser-Emulsion, Wasser-in-Öl-Emulsion, Mehrfach-Emulsion, Mikroemulsion, PIT-Emulsion oder Pickering-Emulsion, in Form eines Hydrogels, eines alkoholischen Gels, eines Lipogels, in Form einer ein- oder mehrphasigen Lösung, eines Schaumes, einer Salbe, eines Pflasters, einer Suspension, eines Puders oder einer Mischung mit mindestens einem als medizinischen Klebstoff geeigneten Polymer vor. Die erfindungsgemäßen Hautbehandlungsmittel können auch in wasserfreier Form, wie beispielsweise einem Öl oder einem Balsam, dargereicht werden. Hierbei kann der Träger ein pflanzliches oder tierisches Öl, ein Mineralöl, ein synthetisches Öl oder eine Mischung solcher Öle sein.

In einer weiteren erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen um solche zur oralen Applikation, wobei der Zielort der Applikation der Mund selbst ist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird hierbei eines der zuvor beschriebenen Hautbehandlungsmittel verwendet, wobei die Zusammensetzung so gewählt wird, dass es sich bei dem Präparat um eine Mundcreme, eine Salbe, eine Tinktur oder um eine Suspension handelt. Der Begriff □ pharmazeutische Zubereitungen zur oralen Applikation □ umfasst hierbei neben **Mund** Zahnpflegemittel auch Prothesenreinigungsmittel, insbesondere Gebissreinigungstabletten.

Die erfindungsgemäßen Mund-, Zahn- und/oder Zahnprothesenpflegemittel können beispielsweise als Mundwasser, Gel, flüssige Zahnpfutzlotion, steife Zahnpaste, Gebissreiniger oder Prothesenhaftcreme vorliegen. Hierzu ist es erforderlich, die erfindungsgemäß verwendeten Stoffe in einen geeigneten Träger einzubringen.

Die erfindungsgemäßen Zahnpasten und Zahngelée können als Inhaltsstoffe neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffen insbesondere Tenside, Putzkörper, Aromen, Süßungsmittel sowie weitere dem Fachmann bekannte Wirkstoffe enthalten. Als Träger dienen vorzugsweise Wasser und Bindemittel. Ferner können etwa auch Feuchthaltemittel, Konservierungsstoffe, Konsistenzgeber und/oder Farbpigmente enthalten sein.

Bei den zuvor genannten weiteren Wirkstoffen, die in den Mundbehandlungsmitteln enthalten sein können, kann es sich beispielsweise um eine Fluor-Verbindung, um einen Wirkstoff gegen Plaque-Bakterien, um einen Wirkstoff gegen Zahnsteinbildung, zur Remineralisierung, gegen sensible Zähne oder zum Schutz des Zahnfleisches handeln. Des Weiteren kann es sich bei dem weiteren Wirkstoff um einen weiteren Wirkstoff zur Pilzbehandlung, insbesondere Candidosen-Behandlung, handeln.

Weitere übliche Zusätze für die Mund-, Zahn- und/oder Zahnprothesenpflege mittel sind z.B.

- pH-Stellmittel und Puffersubstanzen wie z.B. Natriumbicarbonat, Natriumcitrat, Natriumbenzoat, Zitronensäure, Phosphorsäure oder saure Salze, z.B. NaH_2PO_4
- wundheilende und entzündungshemmende Stoffe wie z.B. Allantoin, Harnstoff, Panthenol, Azulen bzw. Kamillenextrakt
- weitere gegen Zahnstein wirksame Stoffe wie z.B. Organophosphonate, z.B. Hydroxyethandiphosphonate oder Azacycloheptandiphosphonat
- Konservierungsstoffe wie z.B. Sorbinsäure-Salze, Natriumbenzoat, Chlorhexidindigluconat, p-Hydroxybenzoesäure oder deren Ester.
- Plaque-Inhibitoren wie z.B. Hexachlorophen, Chlorhexidin, Hexetidin, Triclosan, Bromchlorophen, Phenylsalicylsäureester.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Synthese erfindungsgemäßer Copolymere

PEG-MA 2080 : AMPS = 80 :20 (Verbindung 9007-009) (Anteile in Gew.-%)

2,00 g 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonsäure und 16 g Polyethylenglycol-methacrylat 2080 (50% Lsg in Wasser) wurden in einen 250 ml-Kolben eingewogen und in 62 g entionisiertem Wasser gelöst. Die Reaktionsmischung wurde entgast und die folgende Reaktion unter Stickstoffzufuhr durchgeführt. Anschließend wurde der Inhalt des Kolbens auf 65°C erhitzt. Danach wurde eine Lösung von 0,2 g 2,2',-azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid (V50) in 0,8 g Wasser hinzugegeben. Die so entstandene Mischung wurde für eine Stunde bei 75°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei 80 °C. Auf diese Weise wurde eine viskose Polymerlösung erhalten. Das so erhaltene Reaktionsprodukt kann anschließend zur Entfernung von Resten an Monomeren der Dialyse unterzogen werden. Alternativ kann während der Reaktion ein Nachinitiiierungsschritt durchgeführt werden.

Für den Fall, dass hydrophobere Monomere verwendet werden, kann eine Verwendung von Tensiden und Dispergierhilfsmitteln hilfreich sein. Ebenso kann der pH-Wert der Reaktion schon vor der Polymerisation eingestellt werden oder aber nach der Reaktion vor Durchführung von Anwendungstests. Es können auch andere wasserlösliche Initiatoren verwendet werden, die thermolabil sind, alternativ können auch Redoxpaare oder Photoinitiatoren verwendet werden.

Auf ähnliche Weise wurden folgende weitere Polymere erhalten (Anteile jeweils in Gew.-%):

Mischungen aus

MAPTAC : AMPS : PEG-MA 2080 : MAA : Geniosil XL 34 = 2 : 76,3 : 12,1 : 8,0 : 1,6 (Verbindung 9007-012)

PEG-MA 475 : AMPS = 6,4 : 93,6 (Verbindung 8406-108)

PEG-MA 2080 : AMPS : DMAPMA : PEG-dimethacrylat M330 = 23,5 : 74,6 : 1,5 : 0,4 (Verbindung 8389-115)

PEG-MA 2080 : AMPS : MAPTAC : MA = 11,3 : 71,7 : 1,9 : 15,1 (Verbindung 9007-001)

PEG-MA 2080 : AMPS : MAPTAC : MA = 12 : 76 : 4 : 8 (Verbindung 8389-094)

PEG-MA 2080 : AMPS : MAPTAC : PEG-dimethacrylat M330 = 13,2 : 83,7 : 2,2 : 0,9 (Verbindung 8389-036)

PEG-MA 2080 : AMPS : MAPTAC : MA = 21,8 : 69,1 : 1,8 : 7,3 (Verbindung 8389-181)

PEG-MA 2080 : AMPS : MAPTAC : MA = 12,2 : 77,6 : 2 : 8,2 (Verbindung 8844-046)

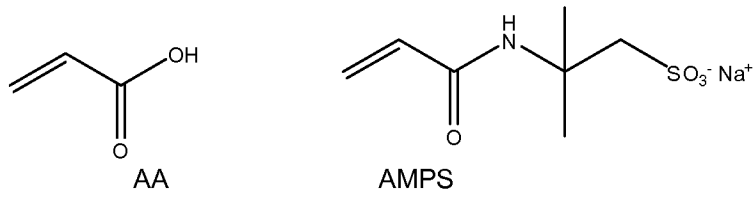
PEG-MA 1100 : AMPS : MAPTAC : MA = 21,8 : 69,1 : 1,8 : 7,3 (Verbindung 8844-048)

PEG-MA 2080 : AMPS = 10 : 90 (Verbindung 8844-004)

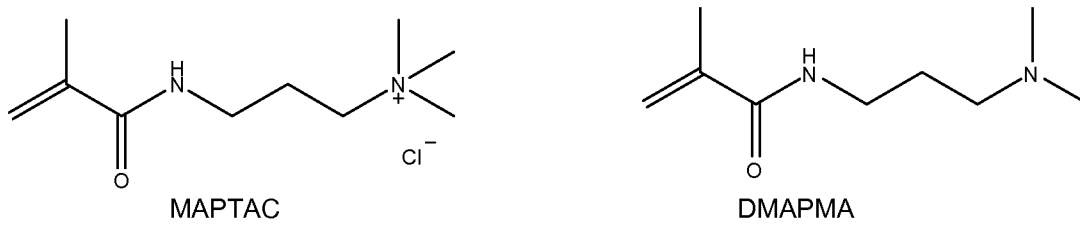
PEG-MA 2080 : AMPS, Natriumsalz : MAPTAC : MA = 8,9 : 71,3 : 1,8 : 18 (Verbindung 8406-102)

Im Folgenden sind die verwendeten Monomere dargestellt:

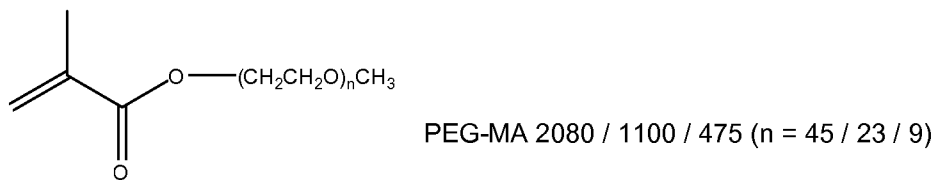
Monomere (A)



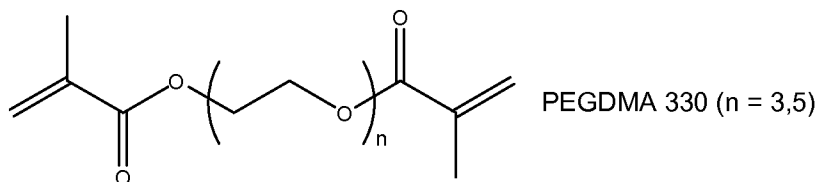
Monomere (B)



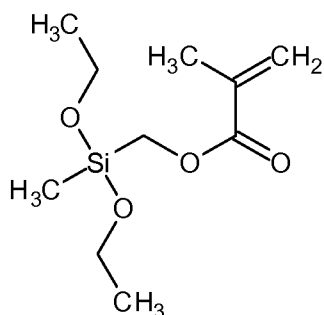
Monomere (C)



Monomere (F)



Geniosil XL 34



Beispiel 2: Polymer-Screening im Adhäsionsversuch

Zum Vergleich der biorepulsiven Leistung von Polymerfilmen auf harten Oberflächen, die Relevanz im Haushalt haben wie z. B. Keramik, Kunststoff, Edelstahl und Glas, wurden die Polymere zunächst in einem Screening-Ansatz untersucht. Es wurden dazu Adhäsionstests für Mikroorganismen (hier: *Staphylococcus aureus* DSM799 und *Pseudomonas aeruginosa* DSM939) durchgeführt. Hierzu wurden Prüfkörper (Glas, Kunststoff, Keramik, Edelstahl) vom Format 18x18 bis 20x20 mm zunächst mit 70 %igem Methylalkohol für 10 Minuten desinfiziert und danach mit sterilem und destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Die so vorbereiteten Prüfmuster wurden mit einer Keimsuspension, die zusätzlich eine entsprechende Polymerkonzentration enthielt, überschichtet und für 1 Stunde inkubiert. Anschließend wurden die Keimsuspensionen abgesaugt und die Prüfkörper 2 mal gewaschen. Nach Überführen in sterile Prüfplatten wurden die Prüfkörper für *S. aureus* mit Nähragar überschichtet und anschließend für 48 Stunden bei 30 °C inkubiert. Für *P. aeruginosa* wurden die Prüfkörper in Puffer geschüttelt, anschließend mit Nähragar plus 10 % TZC überschichtet und anschließend für 24 Stunden bei 30 °C inkubiert. Die Schüttelflüssigkeit wurde über eine Membran filtriert und die Filter auf Caso-Agar für 24 Stunden bei 30 °C inkubiert. Das Ausmaß von Keimwachstum, das auf die Besiedelung der Prüfkörper mit Keimen zurück schließen lässt, wird relativ zu einem Ansatz ohne Polymer jedoch mit entsprechendem Lösungsmittelanteil in % angegeben. Dabei wird die Keimbelastung des Kontroll- Prüfkörpers als 100 % gesetzt. Tabelle 1 zeigt die bestwirkenden Polymere im Screening-Adhäsionstest, wobei ein wirksamer Effekt immer als eine mindestens 50%ige Keimverminderung im Vergleich zur Kontrolle definiert wird. Die besten Polymere haben eine breite biorepulsive Wirkung gegenüber beiden Prüfkeimen bei möglichst allen Oberflächen und wirken optimal schon bei Konzentrationen unter 1%.

In diesem Test zeigten alle Polymere aus Beispiel 1 eine gute Wirkung, wobei sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der getesteten Mikroorganismen auf folgenden Oberflächen erhalten wurden (G, T, K und S stehen hierbei für Glas (G), Kunststoff (T), Keramik (K) und Edelstahl (S)):

- 9007-012: *P. aeruginosa* (G, T, K, S); *S. aureus* (G, T, K, S)
- 8406-108: *P. aeruginosa* (G, T, K, S); *S. aureus* (G, T)
- 8389-115: *P. aeruginosa* (G, T, K, S); *S. aureus* (G, K)
- 9007-001: *P. aeruginosa* (G, T, K, S); *S. aureus* (T)
- 8389-094: *P. aeruginosa* (G, T, K, S); *S. aureus* (T)
- 8389-036: *P. aeruginosa* (G, T, K, S)
- 8389-181: *P. aeruginosa* (G, T, K, S)
- 8844-046: *P. aeruginosa* (G, T)
- 8844-048: *P. aeruginosa* (G, T)
- 8844-004: *P. aeruginosa* (T, K)
- 9007-009: *P. aeruginosa* (T, K)
- 8406-102: *P. aeruginosa* (T, K)

Alle Polymere wurden hierbei in einer Menge von 1 Gew.-% eingesetzt.

Beispiel 3: Polymer-beschichtete Oberflächen im Adhäsionsversuch

Um Wechselwirkungen der gelösten Polymere mit den Prüfkeimen im Versuchsansatz auszuschließen, wurde die Wirkung ausgewählter Polymere direkt auf der Oberfläche getestet. Die Polymere wurden folgendermaßen immobilisiert: 1%ige Polymerlösung in Ethanol, 40µl dieser Polymer-Lösung wurden auf Oberflächen (Kunststoff und Keramik) aufgetragen und 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet (Kontrolle: nur Ethanol). Die so vorbereiteten Prüfmuster wurden mit einer Keimsuspension von *S. aureus* überschichtet und für 1 Stunde inkubiert. Das Ausmaß von Keimwachstum, das auf die Besiedelung der Prüfkörper mit Keimen zurück schließen lässt, wird relativ zu einem mit der Vergleichszusammensetzung beschichteten Prüfkörper in % angegeben. Dabei wird die Keimbelastung des mit der Vergleichszusammensetzung beschichteten Prüfkörpers als 100 % gesetzt. Es zeigte sich, dass die meisten immobilisierten Polymere die gleiche Wirkung zeigten wie in gelöster Form. In Fig. 1 sind beispielhaft die Ergebnisse für die Polymere 9007-009, 8844-048, 8406-102 und 8406-108 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Polymere eine deutliche Adhäsionsreduktion bewirken.

Beispiel 4: Polymer-beschichtete WC-Keramiken im anwendungsnahen Labortest

Die Polymere, die im vereinfachten Testverfahren eine deutliche Keimreduktion (insbesondere auf Keramik) gezeigt haben, wurden anschließend in einem anwendungsnahen Testsystem untersucht, welches vom Aufbau die Funktion einer Toilette simuliert. Zum Vergleich der biorepulsiven Leistung von Polymerfilmen auf WC-Keramiken ist es erforderlich, einheitliche Testbedingungen festzulegen. Zu diesem Zweck wurde ein Testverfahren inklusive Keimbelastung entwickelt, das den realen Bedingungen in der Toilette entspricht. Wie in der realen Toilette erfolgte die Wasserspülung aus einem Wassertank über der Testkachel durch das Öffnen eines Ventils. Die Krümmung der Toilettenschüssel wurde mittels einer schiefen Ebene mit einem Winkel von 45° und planaren Testkacheln der Fa. Villeroy & Boch (15x15 cm²) nachgestellt. Die Sprinkleranlage diente dazu, die Testkacheln möglichst homogen mit 150 ml sterilem Brauchwasser pro Sekunde zu benetzen. Pro Spülgang wurde in der Regel 900 ml Wasser verwendet. Die Testkachel wurde vor dem Versuch mit Ethanol behandelt, anschließend mit dem zu testenden Polymer versetzt (2 ml unverdünntes Polymer wurde mit Zellstoff auf der Kachel verrieben) und danach waagrecht zur Ausbildung des Polymerfilms für 60 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurde die auf Schräge positionierte Kachel mit einer *S. aureus*-Suspension (10⁴ Keime in 100 ml Kochsalzlösung) homogen belastet und 10 min bei Raumtemperatur inkubiert. Zur Beurteilung der antiadhäsiven Wirkung wurde die Kachel mit sterilem Brauchwasser über die Sprinkleranlage benetzt. Zur Erfassung der verbliebenen Restkeimzahl auf der Kachel erfolgte nach dem Spülvorgang ein mittiger RODAC-Abklatsch auf der Kachel. Die Spülschritte inklusive der jeweils erneuten Keimanschmutzung und die damit verbundenen RODAC-Analysen wurden für jedes zu testende Polymer wiederholt, um die

biorepulsive Wirkung auch nach mehrfacher Spülung (also Auslaugung) zu überprüfen. Die RODAC-Platten wurden über Nacht bei 37°C inkubiert und anschließend quantitativ ausgewertet.

Es wurde nach den Spülschritten überraschenderweise gefunden, dass durch bestimmte Polymere eine signifikante Verminderung der Adhäsion von Mikroorganismen an die Keramik auch über mehrere Spülschritte erreicht werden konnte. Trotz Auslaugung der Polymerschicht auf der Kacheloberfläche zeigte insbesondere das binäre AMPS/PEG-Polymer 9007-009 (Fig. 2, pro Spülschritt jeweils der rechte Balken) eine über 90%ige Verminderung der Keimanhaftung auch nach 10 Spülvorgängen. Das Polymer 8406-108 hingegen (pro Spülschritt jeweils der mittlere Balken) zeigte beim ersten Spülgang eine noch bessere Wirkung als 9007-009, jedoch ging diese Wirkung bereits beim zweiten Spülgang vollständig verloren, was darauf hindeutet, dass das Polymer mit dem ersten Spülgang vollständig abgewaschen wird.

Beispiel 5: Anwendungsnaher Labortest im WC-Reaktor auf Keramik-Oberflächen

Parallel wurden die Keramik-Kacheln in einem fast automatisch laufenden, sehr anwendungsnahen WC-Reaktor untersucht, welcher vom Aufbau die Funktion einer Toilette simuliert. Dieses System erlaubt es, Adhäsion und Biofilmbildung in einem Testsystem auf mehreren unterschiedlichen Oberflächen über einen kurzen sowie längeren Zeitraum (hier: Gesamtlaufzeit von drei Tagen) zu untersuchen. Zudem handelt es sich im Gegensatz zum Mikrotiterplatten-System um ein dynamisches System, da laufend frisches Medium (TBY / DGHM-Wasser 1:50) über die Kacheln geleitet wird. Weiterhin fallen die Oberflächen phasenweise trocken und werden anschließend wieder mit Flüssigkeit überschichtet. Dieser Wechsel ähnelt sehr stark den Abläufen in einer Toilette, wo die Keramik-Oberflächen ebenfalls abwechselnd benetzt werden und wieder abtrocknen können. Die im Reaktor erzeugten Biofilme entsprechen hinsichtlich Stärke und Homogenität denen aus Mikrotiterplatten.

Der Reaktor wurde zunächst mit 680ml Medium befüllt und mit einem Keimgemisch, bestehend aus *Dermacoccus nishinomiyaensis* DSMZ 20448, *Bradyrhizobium japonicum* DSMZ 1982 und *Xanthomonas campestris* DSMZ 1526, welches in wässrigen Umgebungen einen stabilen Biofilm bildet, angeimpft. Die Inkubation erfolgte über Nacht, damit sich die Keimflora in dem System etablieren konnte. Wie in der realen Toilette erfolgte die Wasserspülung aus einem Vorratsgefäß durch das Öffnen eines Magnetventils, das wiederum über eine Zeitschaltuhr gesteuert wurde. Die Krümmung der Toilettenschüssel wurde durch Festklemmen der Kacheln mittels eines Adapters im Reaktorinnenraum nachgestellt. Pro Spülgang wurde in der Regel ca. 600 ml Wasser verwendet. Am ersten und zweiten Tag nach der Inkubation wurde jeweils 15 Mal gespült, wobei der einzelne Spülgang 20 Minuten dauerte. Die ersten Kacheln wurden morgens am ersten Tag entnommen, nachdem noch keine bzw. wenige Spülungen vorlagen. Die zweite Entnahme erfolgte am Nachmittag nach den Spülungen, über Nacht war der Reaktor mit Medium gefüllt, ohne dass Spülungen erfolgten. Die waagrecht platzierten Kacheln wurden vor Einspannen im Reaktor mit einem handelsüblichen WC-Reiniger enthaltend 10%ige Polymerlösung besprüht, wobei pro

Kachel jeweils 6 Sprühstöße verwendet wurden. Die Keramik-Kacheln wurden nach Entnahme aus dem Reaktor bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend mit je 6ml 0,01%ige SafraninO-Lösung 15 Minuten angefärbt. Danach wurde die Färbelösung abgesaugt, mit bidestilliertem Wasser nicht-gebundener Farbstoff von den Kacheln entfernt und die gefärbten Kacheln getrocknet. Die angefärbten und getrockneten Oberflächen der Kacheln wurden eingescannt und mit Corel Draw Paint 9 ausgewertet. Die Ergebnisse für das Polymer 9007-009 sind in Fig. 3 im Vergleich zu einer unbehandelten Oberfläche sowie im Vergleich zu einer nur mit WC-Reiniger behandelten Oberfläche dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der WC-Reiniger mit Polymer eine deutliche Reduktion des Biofilms nicht nur gegenüber der Kontrollkachel, die weder mit Polymer noch mit WC-Reiniger behandelt wurde, sondern auch gegenüber der Kachel, die nur mit WC-Reiniger behandelt wurde, bewirkt. Es war nach über 65h eine noch nahezu 70%ige Biofilm-Reduktion im Vergleich zur nicht beschichteten Kontrolle zu erkennen.

Formulierungsbeispiele

Rezeptur 1

Wässrige Lösung enthaltend

1 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Copolymers (vorzugsweise bestehend aus 20 Gew.-% AMPS und 80 Gew.-% PEG-MA 2080), 3 Gew.-% Citronensäure, 0,5 Gew.-% Ameisensäure, 0,5 Gew.-% Kelzan ASX-T (Xanthan Gum von CP Kelco), 3 Gew.-% Ethanol, 1 Gew.-% Texapon NSO (Laurylethersulfat, Natriumsalz von Cognis France SA.), 0,002 Gew.-% Patent Blue (Farbstoff) und 0,02 Gew.-% eines Duftstoffs.

Rezeptur 2

Wässrige Lösung enthaltend

2 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Copolymers (vorzugsweise bestehend aus 20 Gew.-% AMPS und 80 Gew.-% PEG-MA 2080), 3 Gew.-% Citronensäure, 2 Gew.-% ethanol, 1 Gew.-% Texapon NSO (Laurylethersulfat, Natriumsalz von Cognis France SA.), 0,002 Gew.-% Patent Blue (Farbstoff) und 0.02 Gew.-% eines Duftstoffs.

Rezeptur 3

Wässrige Lösung enthaltend

1 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Copolymers (vorzugsweise bestehend aus 20 Gew.-% AMPS und 80 Gew.-% PEG-MA 2080), 1 Gew.-% Monoethanolamin (MEA), 2 Gew.-% Ethanol, 0,6 Gew.-% Texapon LS 35 (Fettalkoholsulfat, Natriumsalz von Cognis Deutschland GmbH), 0,002 Gew.-% Patent Blue (Farbstoff) und 0,02 Gew.-% eines Duftstoffs.

Abbildungen

In Fig. 1 sind die Ergebnisse des in Beispiel 3 beschriebenen Adhäsionsversuchs dargestellt. Die genannten Polymere wurden auf Kunststoffoberflächen aufgetragen und anschließend untersucht,

wie stark die Adhäsion von *Staphylococcus aureus* im Vergleich zu einer unbehandelten Kunststoffoberfläche ist. Die Menge an adhärenierten Bakterien wurde in Prozent dargestellt, wobei die Adhäsion an die unbehandelte Oberfläche auf 100 % gesetzt wurde.

In Fig. 2 sind die Ergebnisse des in Beispiel 4 beschriebenen Adhäsionsversuchs im anwendungsnahen Labortest mit *Staphylococcus aureus* auf mit Polymer beschichteten Keramik-Kacheln für die Polymere 9007-009 (jeweils rechter Balken) und 8406-108 (jeweils mittlerer Balken) im Vergleich zu einer nicht mit Polymer behandelten Referenz (jeweils linker Balken), die auf 100 % gesetzt wurde, dargestellt. Während mit dem Polymer 9007-009 auch nach drei Spülgängen noch eine deutliche Reduktion der Adhäsion von *Staphylococcus aureus* bewirkt werden konnte, zeigte das Polymer 8406-108 nur beim ersten Spülgang eine fast vollständige Reduktion der Adhäsion von *Staphylococcus aureus*, was dadurch zu erklären ist, dass das Polymer 8406-108 bereits im ersten Spülgang mit abgespült wird, während das Polymer 9007-009 semipermanent an der Oberfläche haftet.

In Fig. 3 sind die Ergebnisse des in Beispiel 5 beschriebenen Adhäsionsversuchs im anwendungsnahen Labortest mit einem Biofilm im WC-Reaktor auf Keramik-Oberflächen und unter Verwendung des Polymers 9007-009 dargestellt. Angegeben sind die Ergebnisse nach 41,5; 48 und 65,5 Stunden Inkubation. Die Menge an an die weder mit WC-Reiniger noch mit Polymer behandelten Kacheln adhärenierten Zellen wurde jeweils auf 100 % gesetzt. Es ist zu erkennen, dass nach 48 und 65,5 Stunden Inkubation die Menge an an die mit Polymer-haltigem WC-Reiniger behandelten Kacheln adhärenierten Zellen deutlich reduziert ist sowohl gegenüber den Kacheln, die weder mit WC-Reiniger noch mit Polymer behandelt wurden als auch gegenüber den Kacheln, die nur mit handelsüblichem WC-Reiniger behandelt wurden.

□ bezeichnet jeweils die Kontrollkachel ohne Polymer und WC-Produkt; □ bezeichnet jeweils die nur mit handelsüblichem WC-Reiniger behandelte Kachel, □ bezeichnet jeweils die Kachel, die mit WC-Reiniger enthaltend eine 10%ige Polymerlösung behandelt wurde.

Patentansprüche

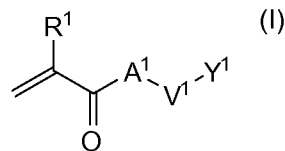
1. Verwendung eines Copolymers aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zur Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen und/oder zur Verminderung der Ausbildung von Biofilmen an Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass die copolymerisierten ethylenisch ungesättigten Monomere ausgewählt sind aus:
 - 5 - 95 Gew.-% mindestens eines anionischen Vinylmonomers (A);
 - 0 - 50 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomers (B) umfassend eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe;
 - 5 - 95 Gew.-% mindestens eines nichtionischen hydrophilen Vinylmonomers (C); und/oder
 - 0 - 15 Gew.-% mindestens eines polyfunktionalen Vinylmonomers (F); sowie
 - 0 - 30 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Vinylmonomers (D); und
 - 0 - 20 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomers (E) enthaltend Silikogruppen;wobei die Summe der Monomere (A), (B), (C), (D), (E) und (F) 100 Gew.-% beträgt.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die copolymerisierten ethylenisch ungesättigten Monomere ausgewählt sind aus:
 - 5 - 95 Gew.-% mindestens eines anionischen Vinylmonomers (A);
 - 0 - 5 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomers (B) umfassend eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe;
 - 5 - 25 Gew.-% mindestens eines nichtionischen hydrophilen Vinylmonomers (C); und/oder
 - 0 - 2 Gew.-% mindestens eines polyfunktionalen Vinylmonomers (F); sowie
 - 0 - 2 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Vinylmonomers (D); und
 - 0 - 2 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomers (E) enthaltend Silikogruppen;wobei die Summe der Monomere (A), (B), (C), (D), (E) und (F) 100 Gew.-% beträgt.

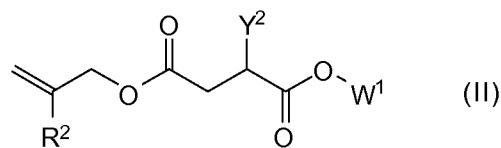
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Monomere (A) und (C) mindestens 98 % beträgt.

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die copolymerisierten ethylenisch ungesättigten Monomere ausgewählt sind aus:
 - 5 - 30 Gew.-% mindestens eines anionischen Vinylmonomers (A);
 - 0 - 5 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomers (B) umfassend eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe;
 - 70 - 95 Gew.-% mindestens eines nichtionischen hydrophilen Vinylmonomers (C); und/oder
 - 0 - 2 Gew.-% mindestens eines polyfunktionalen Vinylmonomers (F); sowie
 - 0 - 2 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Vinylmonomers (D); und
 - 0 - 2 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomers (E) enthaltend Silikogruppen;wobei die Summe der Monomere (A), (B), (C), (D), (E) und (F) 100 Gew.-% beträgt.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Monomere (A) und (C) mindestens 98 % beträgt.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer ein durchschnittliches Molgewicht von 10000 bis 1000000 g/mol aufweist.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Vinylmonomer (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure (AA); Methacrylsäure (MAA); einem Monomer der allgemeinen Formel (I)

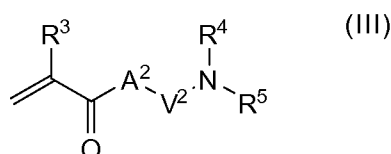


wobei R^1 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, Y^1 für Sulfato oder Sulfonato steht, A^1 für O oder NH steht und V^1 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 C-Atomen steht; sowie einem Monomer gemäß Formel (II)



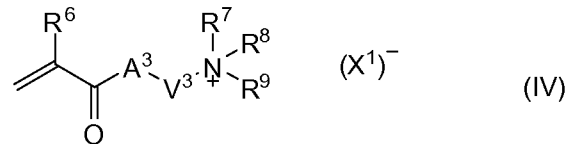
wobei R^2 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, Y^2 für Sulfato oder Sulfonato steht, W^1 für einen linearen, verzweigten oder alicyclischen, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen steht; sowie beliebigen Alkalisalzen, Ammoniumsalzen, Monoethanolaminsalzen sowie Triethylaminsalzen der zuvor genannten Verbindungen.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Vinylmonomer (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure (AMPS), Methacrylsäure (MAA) und Acrylsäure (AA).
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Vinylmonomer mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe oder quaternärer Ammoniumgruppe (B) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monomeren der allgemeinen Formel (III)



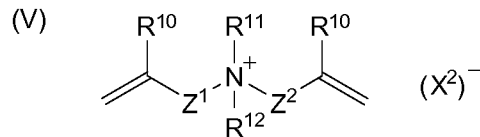
wobei R^3 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, A^2 für O oder NH steht, V^2 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 C-Atomen steht, R^4 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl steht und R^5 voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl steht;

Monomeren der allgemeinen Formel (IV)



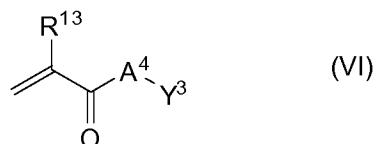
wobei R^6 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, A^3 für O oder NH steht, V^3 für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 C-Atomen steht, X^1 ein Gegenion darstellt, R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl stehen; und

Monomeren der allgemeinen Formel (V)



wobei die Reste R^{10} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen, R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl stehen, X^2 ein Gegenion darstellt, und Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander für Methylen, Ethylen oder lineares Propylen stehen.

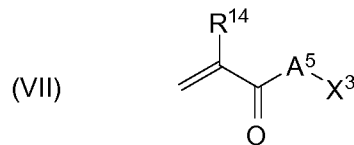
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Vinylmonomer mit sekundärer oder tertiärer Aminogruppe oder quaternärer Ammoniumgruppe (B) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methacryl-amidopropyl-trimethylammoniumchlorid (MAPTAC), Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid (AAPTAC), Dimethylaminoethyl-methacrylat (DM), Methacryloxy-aminoethyl-trimethylammoniumchlorid (DMC), Dimethylaminopropylacrylamid (DMAPAA) und Dimethylaminopropyl-methacrylamid (DMAPMAA).
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hydrophilen Vinylmonomer (C) um ein Monomer der allgemeinen Formel (VI) handelt



wobei R^{13} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, A^4 für O oder NH steht, Y^3 für $[(CH_2)_{m^1}O]_{n^1}B^1$ steht, wobei B^1 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, m^1 einen Wert von 2 bis 4 und n^1 einen Wert von 1 bis 60 annimmt und wobei für jede $[(CH_2)_{m^1}O]$ -Gruppe der Wert für m^1 derselbe oder unterschiedlich sein kann.

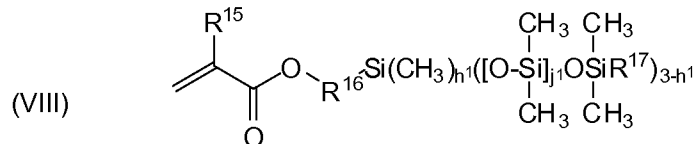
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass R^{13} und B^1 für Methyl stehen, A^4 für O steht, $m^1 = 2$ und $n^1 = 9, 23$ oder 45 sind.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hydrophoben Vinylmonomer (D) um ein Monomer der allgemeinen Formel (VII) handelt



wobei R^{14} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, A^5 für O oder NH steht, und X^3 für einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 C-Atomen steht.

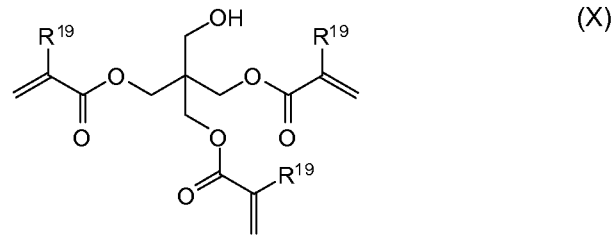
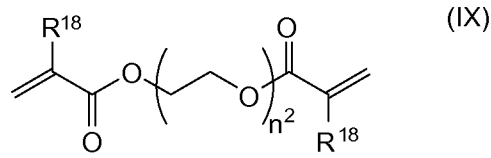
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Vinylmonomeren mit Silikongruppe (E) um Monomere der allgemeinen Formel (VIII) handelt



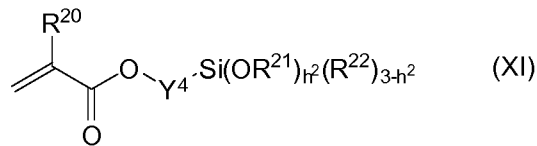
wobei R^{15} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, R^{16} für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise für Methylen, Ethylen, Propylen oder Butylen, steht, wobei in dem Kohlenwasserstoffrest eine oder mehrere CH_2 -Gruppen gegebenenfalls auch durch O substituiert sein können, R^{17} für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise für einen linearen, gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 22 C-Atomen steht, wobei der Kohlenwasserstoffrest gegebenenfalls auch ein- oder mehrfach durch Fluor substituiert sein kann, und wobei h^1 1 oder 2 ist und j^1 einen Wert von 0 bis 500, vorzugsweise 0 bis 300, annimmt.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das

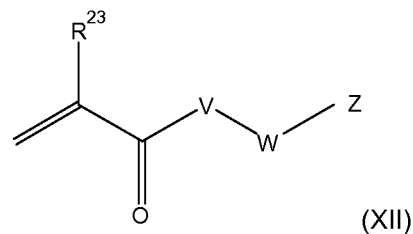
polyfunktionale Vinylmonomer (F) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Monomeren der allgemeinen Formeln (IX), (X), (XI) und (XII)



wobei in den allgemeinen Formeln (IX) und (X) R^{18} und R^{19} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und n^2 eine Zahl von 1 bis 20 darstellt;



wobei in der allgemeinen Formel (XI) R^{20} für Wasserstoff oder Methyl steht, R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander für aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, Y^4 für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht und h^2 1, 2 oder 3 ist;



wobei in der allgemeinen Formel (XII) R^{23} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, V für O oder NH steht, W für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 C-Atomen steht, Z für OR^{24} , NHR^{24} , COOH, Br, Epoxyethylen oder NCO steht und R^{24} für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht.

16. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer ausschließlich durch Copolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere (A) und (C) erhalten wurde.

17. Copolymere, die erhältlich sind durch Copolymerisation folgender ethylenisch ungesättigter Monomere:
- 65 - 95 Gew.-% mindestens eines anionischen Vinylmonomers (A), vorzugsweise von AMPS;
 - 0 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0 □ 2 Gew.-%, mindestens eines Vinylmonomers (B) umfassend eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe;
 - 5 - 25 Gew.-% mindestens eines nichtionischen hydrophilen Vinylmonomers (C), vorzugsweise von PEG-Methylethermethacrylat 2080;
 - 0 - 2 Gew.-% mindestens eines polyfunktionalen Vinylmonomers (F);
 - 0 - 2 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Vinylmonomers (D); und
 - 0 - 2 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomers (E) enthaltend mindestens eine Silikongruppe;
- wobei die Summe der Monomere (A) und (C) mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, beträgt und die Summe der Monomere (A), (B), (C), (D), (E) und (F) 100 Gew.-% beträgt, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die Summe der Monomere (A) und (C) mindestens 98 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-%, beträgt.
18. Copolymere, die erhältlich sind durch Copolymerisation folgender ethylenisch ungesättigter Monomere:
- 5 - 30 Gew.-%, bevorzugt 15 □ 25 Gew.-%, mindestens eines anionischen Vinylmonomers (A), vorzugsweise von AMPS;
 - 0 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0 □ 2 Gew.-%, mindestens eines Vinylmonomers (B) umfassend eine sekundäre oder tertiäre Aminogruppe oder eine quaternäre Ammoniumgruppe;
 - 70 - 95 Gew.-%, bevorzugt 75 - 85 Gew.-%, mindestens eines nichtionischen hydrophilen Vinylmonomers (C), vorzugsweise von PEG-Methylethermethacrylat 2080;
 - 0 - 2 Gew.-% mindestens eines polyfunktionalen Vinylmonomers (F);
 - 0 - 2 Gew.-% mindestens eines hydrophoben Vinylmonomers (D); und
 - 0 - 2 Gew.-% mindestens eines Vinylmonomers (E) enthaltend mindestens eine Silikongruppe;
- wobei die Summe der Monomere (A) und (C) mehr als 80 Gew.-%, bevorzugt mehr als 90 Gew.-%, beträgt und die Summe der Monomere (A), (B), (C), (D), (E) und (F) 100 Gew.-% beträgt, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die Summe der Monomere (A) und (C) mindestens 98 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-%, beträgt.
19. Copolymer, das erhältlich ist durch Copolymerisation folgender Monomere:
- 5 - 30 Gew.-%, bevorzugt 15 □ 25 Gew.-%, vor allem 18 □ 22 Gew.-%, mindestens eines anionischen Vinylmonomers (A), vorzugsweise von AMPS;
 - 70 - 95 Gew.-%, bevorzugt 75 - 85 Gew.-%, vor allem 78 □ 82 Gew.-% mindestens eines nichtionischen hydrophilen Vinylmonomers (C), vorzugsweise von PEG-Methylethermethacrylat 2080, wobei die Summe der Monomere (A) und (C) vorzugsweise mindestens 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 100 Gew.-% beträgt.

20. Wasch- und/oder Reinigungsmittel, enthaltend mindestens ein Copolymer nach einem der Ansprüche 17 bis 19.
21. Wasch und/oder Reinigungsmittel nach Anspruch 20, enthaltend
0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Copolymers nach einem der Ansprüche 17 bis 19,
0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polyethylenglycols mit einem durchschnittlichen mittleren Molekulargewicht von 200 bis 600.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 200.000 g/mol,
0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Tensids, vorzugsweise mindestens eines anionischen oder nichtionischen Tensids,
0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Verdickers,
0,01 bis 80 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels,
0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines komplexierenden Agens und/oder Gerüststoffs,
0,01 bis 10 Gew.-% mindestens einer anorganischen oder organischen Säure,
0,001 bis 10 Gew.-% mindestens eines Duftstoffs und
0,001 bis 10 Gew.-% mindestens eines Farbstoffs.
22. Wasch- und/oder Reinigungsmittel nach Anspruch 21, enthaltend:
0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% mindestens eines Copolymers nach einem der Ansprüche 17 bis 19,
0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Polyethylenglycols mit einem durchschnittlichen mittleren Molekulargewicht von 200 bis 600.000 g/mol, vorzugsweise 10.000 bis 200.000 g/mol,
0,1 bis 3 Gew.-% mindestens eines Tensids, vorzugsweise mindestens eines anionischen oder nichtionischen Tensids,
0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Verdickers,
0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels,
0,1 bis 3 Gew.-% mindestens eines komplexierenden Agens und/oder Gerüststoffs,
0,2 bis 5 Gew.-% mindestens einer anorganischen oder organischen Säure,
0,01 bis 1 Gew.-% mindestens eines Duftstoffs und
0,02 bis 1 Gew.-% mindestens eines Farbstoffs.
23. Wasch- und/oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet,
dass die Tenside ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkylpolyglycoside, insbesondere C₈₋₁₀-Alkyl-1,5-glucosid, Natriumlaurylethersulfat und Natriumlaurylsulfat;
dass organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkanol, insbesondere Ethanol, Propylenglycole, Glycolether und Benzol;

dass die Gerüststoffe ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Natriumcitrat, Natriumcarbonat und Phosphonaten;

dass die Verdicker ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polysacchariden, substituierter Cellulose, insbesondere Hydroxypropylmethylcellulose, Poly(meth)acrylaten, Guar-Gum und Xanthan-Derivativen wie Xanthan-Gum;

und dass die Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Citronensäure, Ameisensäure, Milchsäure und Amidosulfonsäure.

24. Wasch- und/oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 0 bis 10, vorzugsweise 1 bis 4 aufweist.
25. Verwendung eines Wasch- und/oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 20 bis 24 zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere im sanitären Bereich.
26. Kosmetische oder pharmazeutische Zubereitung, enthaltend mindestens ein Copolymer nach einem der Ansprüche 17 bis 19.
27. Verfahren zur Kontrolle von auf mikrobieller Interaktion beruhenden Vorgängen, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - gegebenenfalls die interagierenden Mikroorganismen bestimmt,
 - gegebenenfalls unter den Copolymeren gemäß Anspruch 17 bis 19 die geeignete Verbindung oder die geeigneten Verbindungen auswählt, und
 - die ausgewählte Verbindung oder ausgewählten Verbindungen in für die gewünschte Kontrolle ausreichender Menge dem Medium zusetzt, in dem die mikrobielle Interaktion stattfindet.
28. Verwendung eines Copolymers nach einem der Ansprüche 17 bis 19 zur Kontrolle von auf mikrobieller Interaktion beruhenden Vorgängen, insbesondere zur Kontrolle der Ausbildung und/oder Reifung von Biofilmen, besonders bevorzugt von Biofilmen, an denen Gram-negative Bakterien beteiligt sind.

Fig. 1

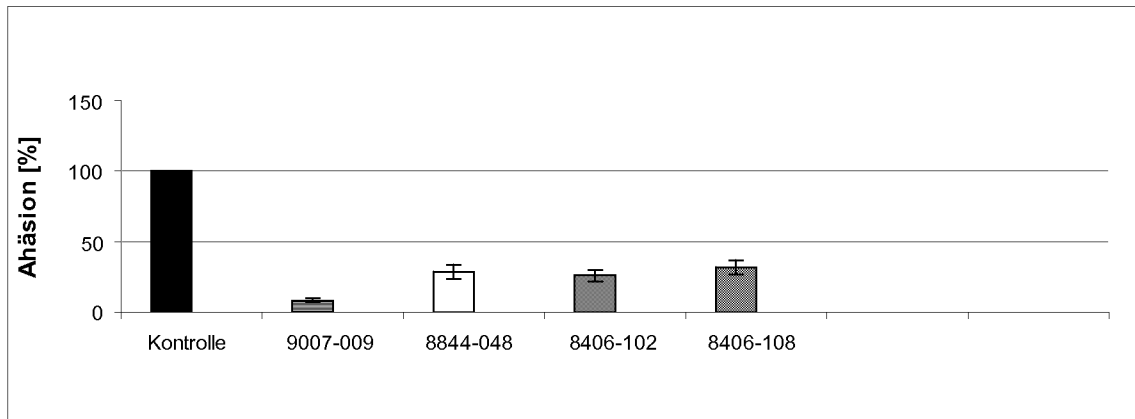


Fig. 2

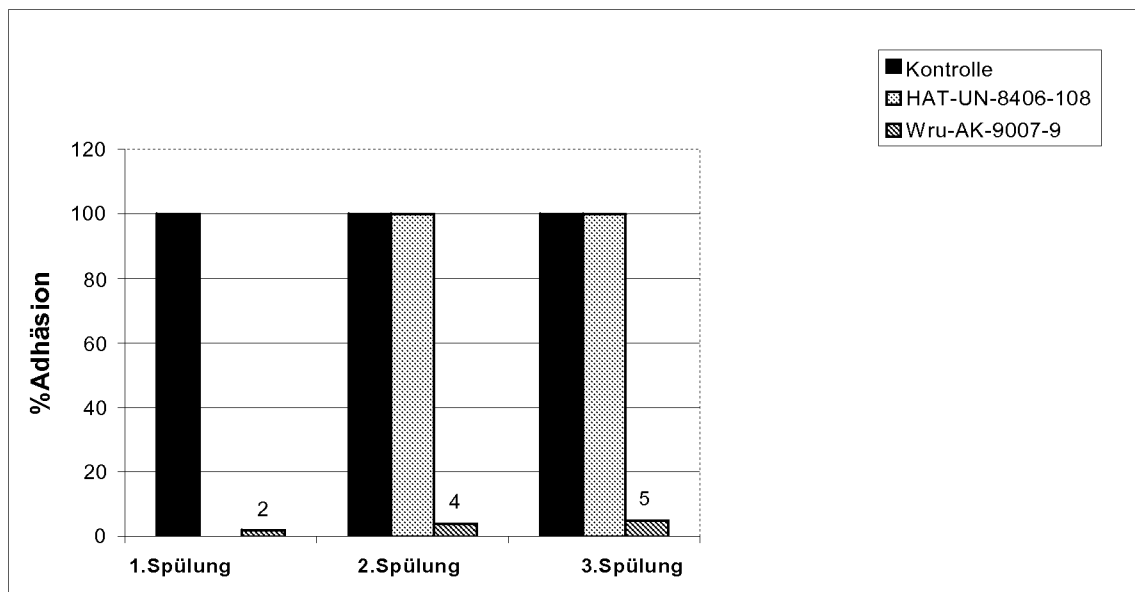


Fig. 3

