



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 003 262 A1** 2006.08.03

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 003 262.1**

(22) Anmeldetag: **24.01.2005**

(43) Offenlegungstag: **03.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01F 17/52** (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 5/16 (2006.01)

C09D 153/00 (2006.01)

C08F 2/16 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 79104
Freiburg, DE**

(74) Vertreter:

Koepe & Partner, 80538 München

(72) Erfinder:

**Tiller, Joerg C., 79110 Freiburg, DE; Fuchs,
Andreas D., 79249 Merzhausen, DE; Waschinski,
Christian, 79104 Freiburg, DE; Thiel, Matthias,
79106 Freiburg, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 31 24 815 C2

DE 42 33 026 A1

DE 38 42 539 A1

DE 35 45 814 A1

WO 03/0 68 848 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verwendung antimikrobieller Polymere als Emulgatoren und Emulgatoren enthaltende antimikrobielle Polymer-Dispersionen**

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung antimikrobieller Polymere als Emulgatoren und betrifft Emulgatoren enthaltende antimikrobielle Polymerdispersionen. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung antimikrobieller Polymerdispersionen zur Schaffung von antimikrobiellen Polymer-Beschichtungen.

[0002] Dispersionen von Polymeren in geeigneten Lösungsmitteln sind nicht nur eine Form üblicher Systeme, in Form derer Polymere nach ihrer Herstellung beispielsweise im Wege der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation anfallen; sie sind auch wichtige Zwischenstufen in der Herstellung moderner Farben, Lacke und Beschichtungssysteme. Wegen der Notwendigkeit, aus Gründen des Umweltschutzes und der Belastung am Arbeitsplatz auf organische Lösungsmittel zu verzichten oder deren Einsatz wenigstens zu reduzieren, werden immer mehr Polymer-Dispersionen auf Basis Wasser enthaltender Lösungsmittel-Systeme oder gar auf Wasserbasis hergestellt.

[0003] Wasserbasierte Polymer-Dispersionen sind jedoch bei Lagerung anfällig gegen Befall durch Mikroorganismen. Sie enthalten daher regelmäßig Biozide. Der Zusatz von Bioziden hat neben der Funktion, zu verhindern, daß bereits die Dispersionen durch Mikroorganismen befallen werden, auch den Zweck, den Befall von aus den wasserbasierten Polymer-Dispersionen hergestellten Endprodukten, wie beispielsweise den Befall von Beschichtungen und Farben, die aus solchen Polymer-Dispersionen hergestellt werden, durch Mikroorganismen zu erschweren oder sogar ganz zu verhindern.

[0004] Häufig verwendete Biozide für diese Zwecke sind Formaldehyd, Glutardialdehyd, andere Aldehyde und Triclosan [5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol]. Auch andere mit Wasser kompatible Biozide werden verwendet. Nachteil der genannten (und auch der meisten weiteren), als biozide Ausrüstung in wasserbasierten Polymer-Dispersionen verwendeten organischen Verbindungen ist ihre Wasserlöslichkeit und ihr mehr oder weniger niedriges Molekulargewicht. Diese ermöglichen nicht nur, daß sie aus den Dispersionen verdampfen können und damit die Arbeitsumwelt bei der Herstellung und Weiterverarbeitung solcher Systeme unzulässig belasten, sondern auch, daß sie ausgewaschen werden können, beispielsweise aus mit Wasser in Kontakt kommenden Beschichtungen, die unter Verwendung solcher Dispersionen hergestellt wurden. Letzteres führt nicht nur im industriellen Bereich, sondern auch beim Endverbraucher zu Belastungen, die – teilweise bereits auf gesetzlicher Basis – aufgrund der zu erwartenden Schädigungen verhindert werden müs-

sen.

Aufgabenstellung

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, Dispersionen von Polymeren in wäßrigen Systemen bereitzustellen, denen keine flüchtigen Biozide zugesetzt werden müssen, um den Polymer-Dispersionen oder unter deren Verwendung hergestellten Beschichtungen mikrobizide Eigenschaften zu verleihen. Aufgabe der Erfindung war weiter, Beschichtungssysteme vorzuschlagen, die zu nicht gegen Befall von Mikroorganismen anfälligen Beschichtungen führen.

[0006] Es wurde überraschend gefunden, daß amphiphile, nicht wasserlösliche Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymerblock oder – alternativ zu dem mindestens einen antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block – mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymerblock mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe als Emulgatoren in der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation wasserunlöslicher Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite verwendet werden können. Überraschend war weiter, daß bei Verwendung der genannten Emulgatoren Dispersionen wasserunlöslicher Polymere entstehen, die gegen den Befall von Mikroorganismen beständig sind. Weiter wurde überraschend gefunden, daß Beschichtungen, die unter Verwendung der so erhaltenen Polymer-Dispersionen hergestellt werden, dauerhaft antimikrobiell ausgerüstet sind und Mikroben bei Kontakt abtöten, ohne daß aus solchen Dispersionen oder von so erhaltenen Beschichtungen Biozide durch Abdampfen oder Auswaschen freigesetzt werden können.

[0007] Die Erfindung betrifft daher die Verwendung amphiphiler Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von wasserunlöslichen Polymeren, Polymer-Netzwerken und Polymer-Kompositen in Wasser oder Wasser enthaltenden Medien.

[0008] Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung amphiphiler Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe als Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von wasserunlöslichen Polymeren, Polymer-Netzwerken und Poly-

mer-Kompositen in Wasser oder Wasser enthaltenden Medien.

[0009] Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verwendung sind in den Unteransprüchen 3 bis 8 beansprucht.

[0010] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion in Wasser unlöslicher Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite mit antimikrobiellen Eigenschaften durch Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von einem oder mehreren in Wasser unlöslichen Monomer(en) für die genannten, in Wasser unlöslichen Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite in Wasser oder einem Wasser enthaltenden Medium, wobei man als Emulgator(en) mindestens ein amphiphiles Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block verwendet.

[0011] Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion in Wasser unlöslicher Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite mit antimikrobiellen Eigenschaften durch Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation von einem oder mehreren in Wasser unlöslichen Monomer(en) für die genannten, in Wasser unlöslichen Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite in Wasser oder einem Wasser enthaltenden Medium, wobei man als Emulgator(en) mindestens ein amphiphiles Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe verwendet.

[0012] Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Ansprüchen 11 bis 16 beansprucht.

[0013] Die Erfindung betrifft weiter wäßrige Dispersionen von in Wasser unlöslichen Polymeren, Polymer-Netzwerken oder Polymer-Kompositen mit antimikrobiellen Eigenschaften, die erhältlich sind nach den erfindungsgemäßen, nachfolgend im Detail beschriebenen Verfahren.

[0014] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung wäßriger Dispersionen gemäß der Erfindung zur Herstellung von Beschichtungen und Materialien mit antimikrobiellen Eigenschaften.

[0015] Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Ansprüchen 19 bis 21 beansprucht.

[0016] Der Begriff „Copolymer“, wie er in der vorlie-

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

[0017] Der Begriff „Block-Copolymer“, wie er in der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet wird, definiert ein aus mehr als einer Art von Monomeren gebildetes Polymer, dessen wiederkehrende Einheiten aus meist (jedoch nicht zwingend) linear verknüpften Molekül-Blöcken bestehen, die wiederum untereinander meist (jedoch nicht zwingend) linear verbunden sind, wobei unter „Molekül-Block“ ein Abschnitt des Polymer-Moleküls verstanden wird, der mehrere identische konstitutionelle Einheiten umfaßt und mindestens ein konstitutionelles oder konfiguratives Merkmal besitzt, das in den unmittelbar angrenzenden Abschnitten (Blöcken) nicht auftritt.

[0018] Der Begriff „antimikrobiell“, wie er in der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen verwendet wird, definiert eine Eigenschaft (im Rahmen der vorliegenden Erfindung: eines Polymers), nicht einem Angriff durch Mikroben ausgesetzt werden zu können, weil diese ihre Wirkung nicht entfalten können. Die Mikroben können dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung Bakterien, Viren, Pilze (einschließlich Hefen), Algen sein, ohne die Erfindung auf diese Gruppen oder auf besondere Spezies oder gar Stämme dieser Gruppen zu beschränken. Dabei kann erfindungsgemäß der mikrobielle Angriff ein die (Co) Polymer-Beschichtung in irgendeiner ihrer Eigenschaften verschlechternder Angriff oder lediglich ein Versuch des jeweiligen Mikrobiums sein, die Beschichtung als Transfer-Medium beim Übergang von einem früheren Wirt (beispielsweise einem Träger des Bakteriums oder Pilzes) zu einem neuen Wirt (beispielsweise einem zu infizierenden Lebewesen) zu benutzen. Der Begriff „antimikrobiell“ schließt daher erfindungsgemäß die Begriffe „antibakteriell“, „antiviral“, „antimykotisch“ usw. ein, ist jedoch nicht auf diese beschränkt.

[0019] Unter „nicht wasserlöslich“ wird im Rahmen der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen verstanden, daß sich das erfindungsgemäß verwendete amphiphile Block-Copolymer in Wasser nicht oder nur in geringen, vorzugsweise in

verschwindend geringen Mengen löst. Erfindungsgemäß beträgt die Wasserlöslichkeit der antimikrobiellen Copolymere weniger als 1 g/l, bevorzugt weniger als 0,1 g/l, noch weiter bevorzugt weniger als 0,05 g/l. Die geringe Wasserlöslichkeit der als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymere führt dazu, daß sie sich in wäßrigen, für die Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation verwendeten Medien nicht lösen, sondern an der Grenzfläche zwischen wäßriger Phase und organischer (hydrophober) Phase anordnen.

[0020] Amphiphile Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymerblock oder – alternativ zu letzterem – mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe sind als solche aus dem Stand der Technik bekannt; verwiesen wird beispielsweise auf die Druckschrift WO 02/085,542.

[0021] Das erfindungsgemäß verwendete, nicht wasserlösliche amphiphile Copolymer umfaßt mindestens einen hydrophoben Polymer-Block. Es kann ein hydrophober Polymer-Block oder können mehrere hydrophobe Polymer-Blöcke zugegen sein. Im letzteren Fall können diese mehreren Polymer-Blöcke aus gleichen Monomer-Bausteinen oder aus unterschiedlichen Monomer-Bausteinen bestehen, oder es können gleiche und unterschiedliche Monomer-Bausteine zu Blöcken unterschiedlichen Polymerisationsgrades kombiniert sein. Die Stellung des hydrophoben Polymer-Blocks/der hydrophoben Polymerblöcke im Molekül des erfindungsgemäß verwendeten, nicht wasserlöslichen amphiphilen Copolymers oder – speziell bevorzugt, jedoch nicht beschränkt – Block-Copolymers kann beliebig sein, und es ist erfindungsgemäß möglich, endständige oder seitenständige hydrophobe Polymer-Blöcke oder mittelständige hydrophobe Polymer-Blöcke zu realisieren.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer bzw. Block-Copolymer der mindestens eine hydrophobe Polymer-Block ein aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeter Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block.

[0023] Unter dem Begriff „Oligomer-Block“ bzw. „Homopolymer-Block“ bzw. „Copolymer-Block“ wird im Rahmen der vorliegenden Beschreibung und in den Patentansprüchen ein kettenförmiges (d. h. im wesentlichen lineares) oder netzförmiges (d. h. im wesentlichen flächiges) oder sternförmiges (d. h. im wesentlichen dreidimensionales) Gebilde aus wenigen („Oligomer“) oder vielen wiederkehrenden gleichartigen („Homopolymer“) oder voneinander verschiedenen („Copolymer“), im Grundzustand miteinander polymerisierbaren und im Oligomer-Block,

Homopolymer-Block bzw. Copolymer-Block miteinander polymerisierten Monomer-Einheiten verstanden, die durch kovalente Bindungen untereinander zu einem größeren Gebilde mit im Vergleich zu der/den Monomer-Einheit(en) deutlich höherer Molekularmasse verbunden sind. Die in dem Polymer oder Copolymer wiederkehrenden Monomer-Einheiten können erfindungsgemäß beliebigen Charakters sein und können gewählt sein aus nur Kohlenstoff und Wasserstoff umfassenden Kohlenwasserstoff-Einheiten, die meist hydrophobe Moleküle sind, oder neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Heteroatome wie O, N, S und/oder P (vorzugsweise zumindest O) umfassenden Einheiten, die zumindest Bereiche mit einer gewissen Hydrophilie neben größeren hydrophoben Bereichen aufweisen. Die reinen Kohlenwasserstoff-Einheiten können beispielsweise (jedoch die Erfindung nicht beschränkend) aus Ethylen-Gruppen, n-Propylen-Gruppen und/oder i-Propylen-Gruppen, n-Butylen-Gruppen und/oder i-Butylen-Gruppen und/oder t-Butylen-Gruppen und/oder höheren Homologen, aber auch Styrol-Gruppen, α -Methylstyrol-Gruppen und/oder Divinylbenzol-Gruppen gewählt sein. Dabei können die Grundgerüste aus Homopolymeren einer Monomer-Einheit oder Copolymeren mehrerer Monomer-Einheiten bestehen, wobei letztere regelmäßige, statistische oder Block-Copolymere sein können. Heteroatome enthaltende Einheiten sind meist hydrophiler; sie weisen zumindest Bereiche mit gewisser Hydrophilie auf. Exemplarische (nicht jedoch beschränkende) Beispiele von Monomeren dieses Typs sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Vinylchlorid, Acrylchlorid, Methacrylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, C₁- bis C₆-Alkylacrylat (wie beispielsweise Methylacrylat oder Ethylacrylat oder Propylacrylat oder n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat), C₁- bis C₆-Alkylmethacrylat (wie beispielsweise Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat oder Propylmethacrylat oder n-Butylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat), Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Heptyloxazolin, Nonyloxazolin und Phenylloxazolin. Aus solchen Monomer-Einheiten bestehende Oligomere, Homopolymere oder Copolymere weisen zumindest bereichsweise eine gewisse Hydrophilie auf. Copolymere dieses Typs können ebenfalls regelmäßige, statistische oder Block-Copolymere sein. Selbstverständlich ist es auch möglich, Kohlenwasserstoffe und Heteroatome enthaltende Monomer-Einheiten miteinander zu Copolymer-Grundgerüsten zu verknüpfen, wobei auch solche Copolymere regelmäßige, statistische oder Block-Copolymere sein können. Insbesondere können Block-Copolymere des letztgenannten Typs stark hydrophobe (vorwiegend Kohlenwasserstoff-Einheiten aufweisende) Bereiche des Grundgerüsts neben hydrophileren Bereichen des Grundgerüsts umfassen.

[0024] Bevorzugt werden als Emulgatoren erfindungsgemäß solche amphiphilen Copolymere ver-

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

[0025] Aufgrund der guten Ergebnisse der antimikrobiellen Wirkung weiter bevorzugt umfaßt das als Emulgator verwendete amphiphile Copolymer-Molekül bzw. Block-Copolymer-Molekül einen aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeten Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, wobei die hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gewählt sind aus der Gruppe einer oder mehrerer der Einheiten Ethylen, Propylen, Propylenoxid, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylversat, Styrol, Methyacrylat, Methymethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylnitril, Heptyloxazolin, Nonyloxazolin und Phenylloxazolin. Es kann eine der genannten Einheiten oder es können mehrere der genannten Einheiten als hydrophobe wiederkehrende Einheiten gewählt werden.

[0026] Die Tatsache, daß die erfindungsgemäß als Emulgator verwendeten nichtwasserlöslichen amphiphilen Copolymere zu einer antimikrobiellen Wirkung bei den Ziel-Polymeren, -Polymer-Netzwerken oder -Polymer-Kompositen führen, ist eng mit dem Vorhandensein des mindestens einen antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Blocks oder des keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Blocks mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen verbunden. Im Rahmen der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart eines oder mehrerer Emulgatoren in Form der erfindungsgemäß verwendeten amphiphilen Copolymere werden antimikrobielle Wirkung der Ziel-Polymere, -Polymer-Netzwerke oder -Polymer-Komposite bewirkende Gruppen auf die Ziel-Polymere aufgepfropft und dort kovalent gebunden.

[0027] Unter „aufgepfropft“ wird im Rahmen der vorliegenden Beschreibung und der Patentansprüche verstanden, daß die eine oder die mehreren antimikrobiell wirksamen Gruppen im Wege einer Pfropf-Copolymerisation auf das Polymer oder Copolymer aufgepfropft ist/sind, wobei im wesentlichen solche Gruppen des Polymers/Copolymers und/oder der antimikrobiell wirksamen Gruppe für die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen Polymer/Copolymer und antimikrobiell wirksamer bzw. wirksamer Gruppe(n) verwendet werden, die sich im Wege einer Pfropf-Copolymerisation verknüpfen lassen. Ohne

hierauf beschränkt zu sein, wird angenommen, daß dies im wesentlichen Gruppen mit Mehrfachbindungen zwischen zwei benachbarten Atomen, insbesondere C=C-Doppelbindungen und/oder C≡C-Dreifachbindungen in den miteinander zu verknüpfenden Molekülen des Polymers bzw. Copolymers einerseits und in den antimikrobiell wirksamen, aufzupropfenden Molekülen andererseits sind.

[0028] Erfindungsgemäß entspricht es einer bevorzugten Ausführungsform, daß in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block des amphiphilen Copolymers ein hydrophiler Polymer-Block ist. Es kann in dem Copolymer bzw. vorzugsweise Block-Copolymer ein einziger antimikrobielle Wirkung aufweisender Polymer-Block zugegen sein, oder es können mehrere antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Blöcke zugegen sein. Im letztgenannten Fall können die mehreren Blöcke gleiche, hinsichtlich ihrer antimikrobiellen Wirkung verschiedene, aber sonst gleiche oder in jeder Hinsicht (insbesondere in ihrer antimikrobiellen Wirkung) verschiedene Polymer-Blöcke sein. Mit verschiedenen Polymer-Blöcken können beispielsweise unterschiedliche antimikrobielle Wirksamkeiten realisiert werden, beispielsweise antimikrobielle Wirksamkeiten unterschiedlicher Intensität und/oder gegen unterschiedliche Mikroorganismen (z. B. unterschiedliche Bakterien und/oder unterschiedliche Viren und/oder unterschiedliche Pilze bzw. Hefen und/oder unterschiedliche Algen) gerichtete Wirksamkeiten.

[0029] Die Stellung des antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Blocks/der antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymerblöcke im Molekül des erfindungsgemäß verwendeten, nicht wasserlöslichen amphiphilen Copolymers bzw. Block-Copolymers kann beliebig sein, und es ist erfindungsgemäß möglich, endständige oder seitenständige antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Blöcke oder mittelständige antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Blöcke zu realisieren.

[0030] Noch weiter bevorzugt ist in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block ein hydrophiler antimikrobieller Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block. Mit besonderem Vorteil liegt in dem vorhandenen hydrophilen Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block der Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000.

[0031] Ganz besonders bevorzugt ist in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer oder Block-Copolymer der mindestens eine antimikrobielle Polymer-Block ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, dessen Polymer gewählt ist aus der Gruppe eines oder mehrerer

der Polymere Poly-N-(C₁- bis -C₂₂-)Alkyl-4-vinylpyridine, Poly-N-(C₈- bis -C₂₂-)Alkylethylenimine und Polyhexylbiguanidine. Es kann ein oder es können mehrere (auch mehrere gleiche, nur hinsichtlich ihrer Molekularmasse verschiedene) der genannten Polymere verwendet werden.

[0032] Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung nicht wasserlöslicher amphiphiler Copolymere ist es darüber hinaus bevorzugt, daß der mindestens eine keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen ist. Es kann ein oder es können mehrere keine antimikrobielle Wirkung aufweisende(r) Polymer-Block/Polymer-Blöcke in den Emulgatoren verwendet werden. In gleicher Weise ist es erfindungsgemäß möglich, daß der mindestens eine keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block eine oder mehrere antimikrobielle Seitengruppen oder eine oder mehrere antimikrobielle Endgruppen oder eine oder mehrere antimikrobielle Seitengruppen neben einer oder mehreren antimikrobiellen Endgruppen aufweist. Darüber hinaus wird zur Definition der Oligomere, Homopolymere und Copolymere auf die obigen Definitionen verwiesen.

[0033] Einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Verwendung entsprechen amphiphile Copolymere oder Block-Copolymere als Emulgatoren, in denen der keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 30 bis 10.000 mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen ist.

[0034] Mit besonderem Vorteil ist bei der erfindungsgemäßen Verwendung der amphiphilen Copolymere bzw. Block-Copolymere als Emulgatoren der nicht antimikrobielle Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, dessen Polymer(e) gewählt ist/sind aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol, Polymethyloxazolin, Polyethyloxazolin und Polypropyloxazolin, mit einer oder mehreren Seiten- und/oder Endgruppen, die gewählt sind aus einer oder mehreren der Gruppen Antibiotika, quartäre Ammoniumsalze, quartäre Phosphoniumsalze, tertiäre Sulfoniumsalze, Guanidine und Biguanidine. Die für die Seiten- und/oder Endgruppen infrage kommenden Verbindungen der vorgenannten Gruppen können beliebig und insbesondere auf bestimmte antimikrobielle Wirksamkeit hin ausgewählt werden, ohne daß dies erfindungsgemäß Beschränkungen unterliegt. In allen Fällen werden die genannten, die antimikrobielle Wirksamkeit

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

[0035] Die erfindungsgemäße Verwendung der amphiphilen Copolymere als Emulgatoren bei der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation erfolgt in Wasser oder Wasser enthaltenden Medien, noch mehr bevorzugt in Wasser oder überwiegend, zum Beispiel mehr als 50 Vol.-% oder weiter bevorzugt mehr als 70 Vol.-%, Wasser enthaltenden Medien. Die Restmengen an Medium können – ohne Beschränkung und dem Fachmann im Gebiet der Emulsions- und Suspensionspolymerisation wohlbekannt und leicht auswählbar – beliebige Flüssigkeiten sein und sind besonders bevorzugt mit Wasser kompatible organische Lösungsmittel. Dabei entspricht es einer besonderen Ausführungsform der Erfindung, neben einem oder mehreren der erfindungsgemäßen Emulgatoren einen oder mehrere, an sich bekannte und in der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation üblicherweise verwendete (auch nicht antimikrobiell oder in sonst irgendeiner Weise keine Bioaktivität aufweisende) Emulgatoren als Co-Emulgatoren zu verwenden. Diese können entweder die emulgierende Wirkung des/der erfindungsgemäß verwendeten Emulgators/Emulgatoren verstärken oder modifizieren. Die Konzentration des/der Co-Emulgators/Co-Emulgatoren ist nicht beschränkt und kann von einem Fachmann im Gebiet der Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation leicht und ohne großen Aufwand experimentell ermittelt oder nach seiner Erfahrung eingestellt werden.

[0036] Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung werden die amphiphilen Copolymere – gegebenenfalls zusammen mit den vorgenannten Co-Emulgatoren – in einer Menge von mindestens 2 ppm verwendet. Bevorzugte Mengen liegen bei mindestens 10 ppm, mit weiterem Vorteil im Bereich von 20 bis 50.000 ppm und noch weiter bevorzugt im Bereich von 50 bis 1.000 ppm Emulgator (im Sinne des erfindungsgemäß verwendeten amphiphilen Copolymers). Die vorstehenden Angaben sind bezogen auf die Masse der eingesetzten, in Wasser unlöslichen

Monomere, die zur Herstellung der Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite verwendet werden.

[0037] Wird/werden entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung ein oder mehrere, vorstehend als „Co-Emulgatoren“ bezeichnete (gegebenenfalls auch nicht bioaktive) Verbindung(en) in einem solchen System verwendet, kann eine ausgezeichnete Emulgierung für den späteren Polymerisationsvorgang allein aufgrund der emulgierenden Wirkung der Co-Emulgatoren erfolgen, oder es kann gegebenenfalls auch auf einen zusätzlichen Co-Emulgator vollständig verzichtet werden, beispielsweise in der Tensid-freien Miniemulsionspolymerisation. Mit anderen Worten: Auf eine emulgierende Wirkung der ansonsten erfindungsgemäß als Emulgatoren verwendeten Copolymere bzw. Block-Copolymere kann vollständig verzichtet und dadurch deren Konzentration stark erniedrigt werden. In diesem Fall kann gegebenenfalls die Konzentration der Copolymere sogar auf einen Wert unter dem vorstehend genannten Mindestwert von 2 ppm Copolymer gesenkt werden, kann jedoch auch höher liegen, beispielsweise im vorgenannten Bereich.

[0038] Ein Teil der Erkenntnis, auf dem die vorliegende Erfindung beruht, besteht darin, daß amphiphile Copolymere bzw. Block-Copolymere mit mindestens einem hydrophoben Molekül-Block und mindestens einem hydrophilen Molekülblock, der entweder ein antimikrobiell wirksames Oligomer oder Polymer ist oder ein nicht antimikrobiell wirksames Oligomer oder Polymer mit einer oder mehreren antimikrobiell wirksamen Seiten- und/oder Endgruppen ist, bei Einstellung eines bestimmten, leicht experimentell für den Fachmann ermittelbaren Molverhältnisses von hydrophobem Block bzw. hydrophoben Blöcken zu hydrophilem Block bzw. hydrophilen Blöcken nicht mehr in Wasser löslich ist. Wenn man solche (per definitionem auf Grund der Gegenwart des antimikrobiell wirksamen Oligomers und/oder Polymers oder des antimikrobiell nicht wirksamen Oligomers und/oder Polymers mit einer oder mehreren antimikrobiell wirksamen Seiten- und/oder Endgruppen antimikrobiell wirksamen) amphiphilen Moleküle als Emulgatoren verwendet, beispielsweise in einer Emulsion eines oder mehrerer hydrophober (d. h. in der wäßrigen Emulsion nicht löslicher) Monomere in einem wäßrigen Lösungsmittel-System oder in Wasser, lösen sie sich in der wäßrigen Phase nicht, sondern ordnen sich an der Grenzfläche der wäßrigen mit der hydrophoben (Monomer-) Phase an, und zwar mit der hydrophileren Seite bzw. dem hydrophileren Ende des amphiphilen Moleküls zur wäßrigen Phase ausgerichtet und mit der hydrophoberen Seite bzw. dem hydrophoberen Ende des amphiphilen Moleküls zur hydrophoben Monomer-Phase ausgerichtet. So stabilisieren sie die Emulsion. Bei nachfolgen-

der Einstellung von geeigneten Polymerisationsbedingungen im System (beispielsweise Zugabe eines Initiators, Erwärmen, Belichten, sonstige Polymerisationsaktivierung, ohne daß diese erfindungsgemäß eine Beschränkung darstellen) bilden sich aus dem (hydrophoben) Monomer Polymermoleküle, auf die das antimikrobiell wirksame Oligomer und/oder Polymer oder das nicht antimikrobiell wirksame Oligomer und/oder Polymer mit einer oder mehreren antimikrobiell wirksamen Seiten- und/oder Endgruppen aufgepfropft ist. Im Ergebnis ist so der die antimikrobielle Wirksamkeit vermittelnde Molekülteil kovalent mit dem Polymer-Grundgerüst oder Copolymer-Grundgerüst verbunden. Es kann weder durch Ausdampfen noch durch Auswaschen niedermolekulare antimikrobiell wirksame Substanz aus der hergestellten Dispersion oder aus dem emulsionspolymerisierten Produkt freigesetzt werden.

[0039] Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die Herstellung einer wäßrigen Dispersion in Wasser unlöslicher Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite mit antimikrobiellen Eigenschaften durch Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation eines oder mehrerer in Wasser unlöslicher Monomere(s) für die genannten, in Wasser unlöslichen Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite in Wasser oder einem Wasser enthaltenden Medium. Derartige Verfahren sind als solche aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus der Druckschrift WO 02/085/542, deren Offenbarung durch die Inbezugnahme in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung übernommen wird. Die im Stand der Technik und insbesondere in der vorgenannten Druckschrift genannten Polymere, Polymer-Netzwerke und Polymer-Komposite können auch im Rahmen des vorliegenden Verfahrens hergestellt werden, wenn man für die Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation als Emulgatoren die Copolymere gemäß der Erfindung verwendet.

[0040] In dem erfindungsgemäßen Verfahren wählt man also als Emulgator(en) mindestens ein Copolymer oder – bevorzugt, nicht jedoch beschränkend – Block-Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block. Erfindungsgemäß wählt man für das Verfahren ein Copolymer oder Block-Copolymer aus, oder man kann zwei oder mehr verschiedene Copolymere oder Block-Copolymere oder auch ein oder mehrere Copolymer(e) neben einem oder mehreren Block-Copolymer(en) verwenden. Dies ist nicht nur für die Emulgierung bei der Emulsions-, Miniemulsions- oder Suspensionspolymerisation vorteilhaft, da ein gutes Emulgieren in dem wäßrigen oder wasserhaltigen Medium erreicht wird, sondern kann auch für die Übertragung der für die antimikrobielle Wirkung des

hergestellten Polymers verantwortliche(n) Gruppe(n) bzw. für die gezielte Einstellung einer antimikrobiellen Wirkung gegen bestimmte Mikroorganismen wünschenswert sein.

[0041] Alternativ wählt man in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Emulgator(en) mindestens ein amphiphiles Copolymer oder Block-Copolymer mit mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe. Erfindungsgemäß wählt man für das Verfahren ein Copolymer oder Block-Copolymer aus, oder man kann zwei oder mehr verschiedene Copolymere oder Block-Copolymere oder ein oder mehrere Copolymere neben einem oder mehreren Block-Copolymeren verwenden. Dies ist nicht nur für die Emulgierung bei der Emulsions-, Miniemulsions- oder Suspensionspolymerisation vorteilhaft, da ein gutes Emulgieren in dem wäßrigen oder wasserhaltigen Medium erreicht wird, sondern kann auch für die Übertragung der für die antimikrobielle Wirkung des hergestellten Polymers verantwortliche(n) Gruppe(n) bzw. für die gezielte Einstellung einer antimikrobiellen Wirkung gegen bestimmte Mikroorganismen wünschenswert sein.

[0042] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer der mindestens eine hydrophobe Polymer-Block ein aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeter Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block.

[0043] Die Begriffe „Oligomer“, „Homopolymer“ und „Copolymer“ wurden oben definiert, und es wird auch für das erfindungsgemäße Verfahren auf diese Definition Bezug genommen.

[0044] Die in dem Polymer oder Copolymer wiederkehrenden Monomer-Einheiten können erfindungsgemäß beliebigen Charakters sein und können gewählt sein aus nur Kohlenstoff und Wasserstoff umfassenden Kohlenwasserstoff-Einheiten, die meist hydrophobe Moleküle sind, oder neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Heteroatome wie O, N, S und/oder P (vorzugsweise zumindest O) umfassenden Einheiten, die zumindest Bereiche mit einer gewissen Hydrophilie neben größeren hydrophoben Bereichen aufweisen. Die reinen Kohlenwasserstoff-Einheiten können beispielsweise (jedoch die Erfindung nicht beschränkend) aus Ethylen-Gruppen, n-Propylen-Gruppen und/oder i-Propylen-Gruppen, n-Butylen-Gruppen und/oder i-Butylen-Gruppen und/oder t-Butylen-Gruppen und/oder höheren Homologen, aber auch Styrol-Gruppen, α -Methylstyrol-Gruppen und/oder Divinylbenzol-Gruppen gewählt sein. Dabei können die Grundgerüste aus Homopolymeren einer Monomer-Einheit oder Copoly-

meren mehrerer Monomer-Einheiten bestehen, wobei letztere regelmäßige, statistische oder Block-Copolymere sein können. Heteroatome enthaltende Einheiten sind meist hydrophiler; sie weisen zumindest Bereiche mit gewisser Hydrophilie auf. Exemplarische (nicht jedoch beschränkende) Beispiele von Monomeren dieses Typs sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Vinylchlorid, Acrylchlorid, Methacrylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, C₁- bis C₆-Alkylacrylat (wie beispielsweise Methylacrylat oder Ethylacrylat oder Propylacrylat oder n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat), C₁- bis C₆-Alkylmethacrylat (wie beispielsweise Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat oder Propylmethacrylat oder n-Butylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat), Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Heptyloxazolin, Nonyloxazolin und Phenylloxazolin. Aus solchen Monomer-Einheiten bestehende Oligomere, Homopolymere oder Copolymere weisen zumindest bereichsweise eine gewisse Hydrophilie auf. Copolymere dieses Typs können ebenfalls regelmäßige, statistische oder Block-Copolymere sein. Selbstverständlich ist es auch möglich, Kohlenwasserstoffe und Heteroatome enthaltende Monomer-Einheiten miteinander zu Copolymer-Grundgerüsten zu verknüpfen, wobei auch solche Copolymere regelmäßige, statistische oder Block-Copolymere sein können. Insbesondere können Block-Copolymere des letztgenannten Typs stark hydrophobe (vorwiegend Kohlenwasserstoff-Einheiten aufweisende) Bereiche des Grundgerüsts neben hydrophileren Bereichen des Grundgerüsts umfassen.

[0045] Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren als Emulgatoren solche amphiphilen Copolymere oder Block-Copolymere verwendet, die einen aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeten Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000 aufweisen. Bei Verwendung solcher Emulgatoren kann nicht nur eine gute emulgierende Wirkung für den (Co-) Polymerisationsschritt bei der Herstellung der Dispersion erreicht werden, sondern es findet auch ein angestrebter Transfer der die antimikrobielle Wirkung begründenden Gruppen auf das Ziel-Polymer statt.

[0046] Aufgrund der guten Ergebnisse der antimikrobiellen Wirkung weiter bevorzugt wird als Emulgator ein amphiphiles Copolymer-Molekül verwendet, das einen aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeten Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block umfaßt, wobei die hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gewählt sind aus der Gruppe einer oder mehrerer der Einheiten Ethylen, Propylen, Propylenoxid, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylversat, Styrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylnitril, Heptyloxazolin, Nonyloxazolin

und Phenyloxazolin. Es kann eine der genannten Einheiten oder es können mehrere der genannten Einheiten als hydrophobe wiederkehrende Einheiten gewählt werden.

[0047] Daß die erfindungsgemäß als Emulgator verwendeten nicht-wasserlöslichen amphiphilen Copolymere bzw. Block-Copolymere zu einer antimikrobiellen Wirkung bei den Ziel-Polymeren, -Polymer-Netzwerken oder -Polymer-Kompositen führen, geht auf das Vorhandensein des mindestens einen antimikrobiellen Wirkung aufweisenden Polymer-Blocks oder des keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Blocks mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen zurück. Im Rahmen der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart eines oder mehrerer Emulgatoren in Form der erfindungsgemäß verwendeten amphiphilen Copolymere werden antimikrobielle Wirkung der Ziel-Polymere, -Polymer-Netzwerke oder -Polymer-Komposite bewirkende Gruppen auf die Ziel-Polymere aufgefropft und dort kovalent gebunden.

[0048] Erfindungsgemäß entspricht es einer bevorzugten Ausführungsform, daß in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer bzw. Block-Copolymer der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block des amphiphilen Block-Copolymers ein hydrophiler Polymer-Block ist. Es kann in dem Copolymer ein einziger antimikrobielle Wirkung aufweisender Polymer-Block zugegen sein, oder es können mehrere antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Blöcke zugegen sein. Im letztgenannten Fall können die mehreren Blöcke gleiche, hinsichtlich ihrer antimikrobiellen Wirkung verschiedene, aber sonst gleiche oder in jeder Hinsicht (insbesondere in ihrer antimikrobiellen Wirkung) verschiedene Polymer-Blöcke sein. Mit verschiedenen Polymer-Blöcken können beispielsweise unterschiedliche antimikrobielle Wirksamkeiten realisiert werden, beispielsweise antimikrobielle Wirksamkeiten unterschiedlicher Intensität und/oder gegen unterschiedliche Mikroorganismen (z. B. unterschiedliche Bakterien und/oder unterschiedliche Viren und/oder unterschiedliche Pilze bzw. Hefen und/oder unterschiedliche Algen) gerichtete Wirksamkeiten

[0049] Noch weiter bevorzugt ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren, daß bei dem oder den als Emulgator(en) verwendeten amphiphilen Copolymer(en) bzw. Block-Copolymer(en) der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block ein hydrophiler antimikrobieller Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block. Mit besonderem Vorteil liegt in dem vorhandenen hydrophilen Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block der Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000.

[0050] Ganz besonders bevorzugt verwendet man in dem als Emulgator verwendeten amphiphilen Copolymer bzw. Block-Copolymer als den mindestens einen antimikrobiellen Polymer-Block einen hydrophilen Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, dessen Polymer gewählt ist aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Poly-N-(C₁- bis -C₂₂-)Alkyl-4-vinylpyridine, Poly-N-(C₈- bis -C₂₂-)Alkylethylenimine und Polyhexylbiguanidine. Es kann ein oder es können mehrere (auch mehrere gleiche, nur hinsichtlich ihrer Molekularmasse verschiedene) der genannten Polymere verwendet werden.

[0051] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung nicht wasserlöslicher amphiphiler Copolymere bzw. Block-Copolymere ist es darüberhinaus bevorzugt, daß der mindestens eine keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen ist. Es kann ein oder es können mehrere keine antimikrobielle Wirkung aufweisende(r) Polymer-Block/Polymer-Blöcke in den Emulgatoren verwendet werden. In gleicher Weise ist es erfindungsgemäß möglich, daß der mindestens eine keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block eine oder mehrere antimikrobielle Seitengruppen oder eine oder mehrere antimikrobielle Endgruppen oder eine oder mehrere antimikrobielle Seitengruppen neben einer oder mehreren antimikrobiellen Endgruppen aufweist. Darüber hinaus wird zur Definition der Oligomere, Homopolymere und Copolymere auf die obigen Definitionen verwiesen.

[0052] Einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahrensweise entsprechen amphiphile Copolymere oder Block-Copolymere als Emulgatoren, in denen der keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 30 bis 10.000 mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen ist.

[0053] Mit besonderem Vorteil ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung der amphiphilen Copolymere bzw. Block-Copolymere als Emulgatoren der nicht antimikrobielle Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, dessen Polymer(e) gewählt ist/sind aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol, Polymethyloxazolin, Polyethyloxazolin und Polypropyloxazolin, mit einer oder mehreren Seiten- und/oder Endgruppen, die gewählt sind aus einer oder mehreren der Gruppen Antibiotika, quartäre Ammoniumsalze, quartäre Phosphoniumsalze, terti-

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

[0054] Das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung der amphiphilen Copolymere bzw. Block-Copolymere als Emulgatoren bei der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation wird durchgeführt in Wasser oder Wasser enthaltenden Medien, noch mehr bevorzugt in Wasser oder überwiegend, zum Beispiel mehr als 50 Vol.-% oder weiter bevorzugt mehr als 70 Vol.-%, Wasser enthaltenden Medien. In einer ebenfalls bevorzugten Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Lösungsmittel für die Emulsionspolymerisations-Reaktion gemäß der Erfindung reines Wasser verwendet. Es versteht sich, daß der Fachmann das konkret verwendete Lösungsmittel aus einer Vielzahl denkbarer Lösungsmittel und deren Mischungen auswählen kann, ohne daß die Erfindung diesbezüglich Beschränkungen auferlegt. Dies schließt auch die Reinheit des verwendeten Wassers ein: Grundsätzlich ist Leitungswasser, voll-entsalztes Wasser oder destilliertes Wasser, gegebenenfalls auch zusätzlich von störenden Gasen befreites Wasser, bevorzugt; die Reinheit des Wassers kann jedoch ebenfalls vom Fachmann anhand der geplanten Verwendung gewählt und im Zweifel experimentell ohne Aufwand bestimmt werden. Am meisten bevorzugt wird im Verfahren destilliertes und gegebenenfalls zusätzlich entgastes Wasser verwendet. Die Restmengen an Medium können – ohne Beschränkung und dem Fachmann im Gebiet der Emulsions- und Suspensionspolymerisation wohlbekannt und leicht auswählbar – beliebige Flüssigkeiten sein und sind besonders bevorzugt mit Wasser kompatible organische Lösungsmittel.

[0055] Dabei entspricht es einer besonderen Ausführungsform der Erfindung, neben einem oder meh-

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

[0056] Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die amphiphilen Copolymere und/oder Block-Copolymere – gegebenenfalls zusammen mit den vorgenannten Co-Emulgatoren – in einer Menge von mindestens 2 ppm verwendet. Bevorzugte Mengen liegen bei mindestens 10 ppm, mit weiterem Vorteil im Bereich von 20 bis 50.000 ppm und noch weiter bevorzugt im Bereich von 50 bis 1.000 ppm Emulgator (im Sinne des erfindungsgemäß verwendeten amphiphilen Block-Copolymers). Die vorstehenden Angaben sind bezogen auf die Masse der eingesetzten, in Wasser unlöslichen Monomere, die zur Herstellung der Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite verwendet werden.

[0057] Wird/werden entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ein oder mehrere vorstehend als „Co-Emulgatoren“ bezeichnete (gegebenenfalls auch nicht-bioaktive) Verbindung(en) in einem solchen System verwendet, kann eine ausgezeichnete Emulgierung für den späteren Polymerisationsvorgang allein aufgrund der emulgierenden Wirkung der Co-Emulgatoren erfolgen. Mit anderen Worten: Auf eine emulgierende Wirkung der ansonsten in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Emulgatoren verwendeten Block-Copolymere kann vollständig verzichtet und dadurch deren Konzentration stark erniedrigt werden. Gegebenenfalls können im Verfahren Emulgatoren sogar vollständig weggelassen werden, wie beispielsweise bei der Tensid-freien Miniemulsionspolymerisation. In diesem Fall kann die Konzentration der erfindungsgemäß verwendeten Copolymere bzw. Block-Copolymere sogar auf einen Wert unter dem vorstehend genannten Mindestwert von 2 ppm (Block-) Copolymerisat gesenkt werden, kann jedoch auch höher liegen, beispielsweise im vorgenannten Bereich. Dies kann ein Fachmann aufgrund seines Fachwissens leicht bestimmen oder experimentell ohne großen Aufwand ermitteln. Leitend kann dabei unter anderem auch die Notwendigkeit sein, auf die herzustellenden Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite eine aus-

reichende antimikrobielle Wirksamkeit durch Aufpfropfen der aus dem/den Emulgator(en) stammenden Gruppen zu übertragen.

[0058] Die Wahl der weiteren Bedingungen des Emulsionspolymerisations-Verfahrens kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls dem Fachmann obliegen, ohne daß Beschränkungen durch die Erfindung vorgegeben werden. Dies gilt insbesondere für die Temperatur, den Druck, etwaig verwendete Initiatoren bzw. initiiierend wirkende Bedingungen (Bestrahlung, Wellenlänge und Intensität der verwendeten Strahlung), etwaig verwendete Katalysatoren, das Bewegen (beispielsweise Rühren oder Schüttern) des Reaktionssystems und andere Variablen. Besonders bevorzugt wird erfindungsgemäß in Gegenwart von (häufig wasserlöslichen) Initiatoren wie beispielsweise Kaliumpersulfat oder 2,2'-Azobis(2-methyl-propionamid-) dihydrochlorid und bei erhöhter Temperatur (beispielsweise 30 bis 100°C, weiter bevorzugt 50 bis 80°C, beispielsweise 50 bis 60°C) unter Rühren der Reaktionsmischung gearbeitet.

[0059] Die Erfindung betrifft auch eine wäßrige Dispersion mindestens eines in Wasser nicht löslichen Polymers, Polymer-Netzwerks oder Polymer-Komposits mit antimikrobiellen Eigenschaften in einem Wasser enthaltenden, weiter bevorzugt in einem überwiegend (noch mehr bevorzugt in einem > 50 Vol.-% Wasser enthaltenden, noch weiter bevorzugt in einem > 70 Vol.-% Wasser enthaltenden) Lösungsmittel-System oder in Wasser. Eine solche Dispersion ist nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich, insbesondere mittels des Emulsionspolymerisations-, Miniemulsionspolymerisations- oder Suspensionspolymerisations-Verfahrens, das Gebrauch von einem oder mehreren amphiphilen Copolymeren und/oder Block-Copolymeren aus mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block als Emulgatoren oder aus mindestens einem hydrophoben Polymer-Block und mindestens einem keine antimikrobielle Wirkung aufweisenden Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe als Emulgator(en) macht.

[0060] Derartige erfindungsgemäße Dispersionen sind besonders vorteilhaft hinsichtlich ihrer Eigenschaften bei der Herstellung im Wege der Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation (niedrige Viskosität, gute Rührbarkeit, gute Abführung der Reaktionswärme des Polymerisations-Schrittes, weitestgehendes Führen der Reaktion zu den Produkten, geringe Restmengen Edukte, insbesondere Monomere), ihrer Lagerung unter üblichen wie unter außergewöhnlichen Lagerbedingungen und ihrer Eigenschaften bei der Verarbeitung der in der Dispersion vorliegen-

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

[0061] Die erfindungsgemäßen Dispersionen können neben den vorgenannten Komponenten (vornehmlich (Co-) Polymer, Restmengen Edukte, Initiator-Reste bzw. Folgeprodukte in geringen Mengen, Emulgator-Reste) zusätzlich weitere Substanzen enthalten. Dies sind beispielsweise Co-Emulgatoren, Farbstoffe, Stabilisatoren und weitere, dem Fachmann geläufige, die Eigenschaften nicht beeinträchtigende Substanzen sein.

[0062] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer Dispersion mit den vorgenannten (und gegebenenfalls noch weiteren) Komponenten zur Herstellung von Beschichtungen und Gegenständen mit antimikrobiellen Eigenschaften. Dies können beliebige Beschichtungen sein; nicht beschränkende Beispiele hierfür sind Farben als Beschichtungen, Lacke als Beschichtungen oder Beschichtungen, deren Zweck in erster Linie die antimikrobielle Ausrüstung der Oberfläche eines Gegenstandes ist. Bevorzugtermaßen finden die Emulsionen Verwendung bei der Aufbringung von Beschichtungen auf medizinische Geräte.

[0063] Die Grundlage für die Aufbringung der Beschichtungen aus dem erfindungsgemäßen Copolymer und/oder Block-Copolymer kann grundsätzlich jede beliebige Grundlage sein. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Beschichtungen auf einem festen Material aufgebracht, bevorzugt aus einem festen Material, das gewählt ist aus Metall oder Legierungen daraus, Kunststoff, Glas, Keramik, Porzellan, Naturfasern, Kunstfasern, Stein oder Beton, um nur eine beliebige, nicht beschränkende Auswahl zu nennen. Besonders bevorzugt lassen sich beispielsweise Beschichtungen aufbringen auf beliebige Grundlagen im Bau-Bereich (z. B. Gebäude-Wände außen und innen oder Teile von Bauwerken), auf Fahrzeuge (z. B. Autos, Schiffe) oder auf metallische Werkstoffe (z. B. auf medizinische Geräte oder Anlagen oder Maschinen). Die Aufbringung der Beschichtungen mittels der erfindungsgemäßen Emulsionen erfolgt nach

an sich bekannten Verfahren.

Ausführungsbeispiel

[0064] Die so aufgetragenen Beschichtungen werden anschließend üblichen Schritten der Fixierung, beispielsweise des Trocknens und/oder Härtens unterworfen. Nach derartigen Nachbehandlungsschritten haben Beschichtungen, die ein oder mehrere Polymer(e) gemäß der Erfindung enthalten, eine Dicke im Bereich von 100 nm bis 10 µm, vorzugsweise von 1 µm bis 10 µm, angegeben als Dicke nach dem Trockenschritt.

[0065] Aus den erfindungsgemäßen Dispersionen können jedoch auch feste Materialien hergestellt werden, indem man das Wasser oder das wässrige Lösungsmittel-System entfernt. Dies kann ebenfalls nach an sich bekannten Verfahrensweisen geschehen, beispielsweise durch Abpressen und Formen des festen polymeren Materials. Im Ergebnis werden so geformte feste Gegenstände aus einem antimikrobiell ausgerüsteten Polymer erhalten. Deren antimikrobielle Eigenschaften richten sich nach den auf das Polymer aufgepfropften antimikrobiellen Gruppen und sind aufgrund der kovalent an das (Co-) Polymer gebundenen antimikrobiellen Gruppen im gesamten Polymer vorhanden. Daher halten derartige Gegenstände einem mikrobiellen Angriff auch dann stand, wenn Beschädigungen der Oberfläche auftreten.

[0066] Überraschenderweise weisen die so erhaltenen Beschichtungen und Materialien nach dem Aufbringen und Nachbehandeln antimikrobielle Eigenschaften auf. Aufgrund der Tatsache, daß die antimikrobielle Eigenschaften erbringenden Moleküle nicht in dem Lösungsmittel-System verbleiben, sondern auf das Polymer der Beschichtung bzw. des Gegenstandes aufgepfropft werden, können sie weder durch Verdampfen entfernt werden noch durch wässrige Systeme oder durch Wasser direkt ausgewaschen werden. Das Polymer und die aus ihm erhaltenen Beschichtungen und Gegenstände sind damit theoretisch permanent antimikrobiell. Die antimikrobiellen Eigenschaften können insbesondere bakterizide, viruzide, fungizide und/oder algizide Eigenschaften sein, ohne die Erfindung hierauf zu beschränken. Insbesondere ist es erfindungsgemäß möglich, Beschichtungen aus einem oder mehreren (Co-) Polymer(en) herzustellen, die aufgrund der speziellen Wahl des die aufgepfropfte Gruppe bestimmenden Emulgators antimikrobielle Eigenschaften gegen ganz bestimmte Mikroben (Bakterien, Viren, Pilze einschließlich Hefen, Algen) haben.

[0067] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, die bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung betreffen, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein.

Beispiel 1

[0068] Für die Emulsionspolymerisation von Polymethylmethacrylat wurde ein Blockcopolymer als Emulgator verwendet, das aus einem Polymethylmethacrylat-Block und einem methylierten Polyvinylpyridin-Block bestand.

[0069] Die Herstellung des Blockcopolymers Polymethylmethacrylat (Polymerisationsgrad 60)-blk-Poly-4-vinyl-N-methylpyridiniumiodid (Polymerisationsgrad 350) erfolgte durch lebende anionische Polymerisation von Methylmethacrylat und nachfolgend 4-Vinylpyridin und anschließender Alkylierung mit Methyljodid.

[0070] In einen 100 ml Rundhalskolben wurden 50 ml entgastes, vollentsalztes Wasser und 90 mg Blockcopolymer (entsprechend 2,5 Gew% bezogen auf das Methylmethacrylat-Gewicht) vorgelegt. Innerhalb einer halben Stunde wurden 4 ml Methylmethacrylat unter Rühren in den Kolben zugetropft, wobei sich eine weiße Emulsion bildete. Nach beendeter Zugabe wurden 29 mg 2,2'-Azobis(2-methylpropionamid-) dihydrochlorid (0,8 Gew-%, bezogen auf das Methylmethacrylat-Gewicht) zugegeben, und die Mischung wurde auf 60°C unter Rühren erwärmt.

[0071] Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden wurde das Ölbad entfernt. Sowohl die weiße stabile Emulsion als auch die daraus hergestellten Beschichtungen zeigten antimikrobielle Eigenschaften gegenüber dem Bakterium *Staphylococcus aureus*, wie durch literaturbekannte Tests (verwiesen wird beispielsweise auf die Druckschrift WO 02/085,542) nachgewiesen wurde.

Beispiel 2

[0072] Für die Emulsionspolymerisation von Polymethylmethacrylat wurde ein Blockcopolymer als Emulgator verwendet. Dabei handelte es sich um ein Polyphenyloxazolin-blk-Polymethyloxazolin-Blockcopolymer mit einer antimikrobiellen Dimethyldodecylammonium-Endgruppe.

[0073] Die Herstellung des Blockcopolymers Polyphenyloxazolin(Polymerisationsgrad 60)-blk-Polymethyloxazolin(Polymerisationsgrad 70) terminiert mit einem quartären N,N-Dimethyldodecylammoniumtriflat erfolgte durch lebende kationische Polymerisation von Phenylloxazolin und nachfolgend Methylloxazolin und Terminierung der Reaktion mit N,N-Dimethyldodecylamin.

[0074] In einen 100 ml Rundhalskolben wurden 50 ml entgastes, vollentsalztes Wasser und 90 mg Blockcopolymer (entspricht 2,5 Gew-% bezogen auf

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

[0075] Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden wurde das Ölbad entfernt. Sowohl die weiße stabile Emulsion als auch die daraus hergestellten Beschichtungen zeigten antimikrobielle Eigenschaften gegenüber dem Bakterium *Staphylococcus aureus*, wie durch literaturbekannte Tests (verwiesen wird beispielsweise auf die Druckschrift WO 02/085,542) nachgewiesen wurde.

Beispiel 3

Herstellung von Filmen

[0076] Zur Herstellung von Filmen aus den Dispersionen wurde handelsüblicher Malerpinsel in die Dispersion getaucht. Die aufgenommene Polymerdispersion wurde gleichmäßig auf einen Objektträger gestrichen. Anschließend ließ man die bestrichene Oberfläche an Luft trocknen. Nach zwei Stunden erhielt man einen mechanisch beanspruchbaren, homogenen, weissen Film. Dieser zeigte antimikrobielle Eigenschaften gegenüber dem Bakterium *Staphylococcus aureus*, wie durch literaturbekannte Tests (verwiesen wird beispielsweise auf die Druckschrift WO 02/085,542) nachgewiesen wurde.

Patentansprüche

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

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

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin der mindestens eine hydrophobe Poly-

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

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block des amphiphilen Copolymers und/oder Block-Copolymers ein hydrophiler Polymer-Block ist.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block ein hydrophiler antimikrobieller Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block ist, vorzugsweise ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000 ist, weiter bevorzugt ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block ist, dessen Polymer gewählt ist aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Poly-N-(C₁- bis -C₂₂-)Alkyl-4-vinylpyridine, Poly-N-(C₈- bis -C₂₂-)Alkyl-ethylenimine und Polyhexylbiguanidine.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der mindestens eine keine antimikrobielle Wirkung aufweisender Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen ist, vorzugsweise ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 30 bis 10.000 mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen ist, weiter bevorzugt ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, dessen Polymer(e) gewählt ist/sind aus der Gruppe eines oder mehrerer der Polymere Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol, Polymethyloxazolin, Polyethyloxazolin und Polypropyloxazolin, mit einer oder mehreren Seiten- und/oder Endgruppen ist, die gewählt sind aus einer oder mehreren der Gruppen Antibiotika, quartäre Ammoniumsalze, quartäre Phosphoniumsalze, tertiäre Sulfoniumsalze, Guanidine und Biguanidine, noch weiter bevorzugt, worin die quartären Ammoniumsalze, quartären Phosphoniumsalze und/oder ter-

tiären Sulfoniumsalze mit mindestens einem C_{>4}-Alkylrest substituiert sind.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Wasser oder überwiegend Wasser enthaltenden Medien, vorzugsweise in Wasser oder überwiegend Wasser enthaltenden Medien, weiter bevorzugt in Gegenwart mindestens eines Co-Emulgators und/oder mindestens eines Stabilisators und/oder mindestens eines sonstigen Additivs.

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

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

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

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder Anspruch 10, wobei als der mindestens eine hydrophobe Polymer-Block des als Emulgator verwendeten mindestens einen amphiphilen Copolymers und/oder Block-Copolymers ein aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeter Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block gewählt wird, vorzugsweise ein aus hydrophoben wiederkehrenden Einheiten gebildeter Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000 gewählt wird, weiter bevorzugt ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block gewählt wird, dessen Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe einer oder mehrerer der Polymere Ethylen, Propylen, Propylenoxid, Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinylversat, Styrol, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylnitril, Heptyloxazolin, Nonyloxazolin und Phenylloxazolin.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, worin als der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block des als Emulgator verwendeten, mindestens einen amphiphilen Copolymers und/oder Block-Copolymers ein hydrophiler Polymer-Block gewählt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, worin als der mindestens eine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block des als Emulgator verwendeten, mindestens einen amphiphilen Copolymers und/oder Block-Copolymers ein hydrophiler antimikrobieller Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block gewählt wird, vorzugsweise ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 5 bis 10.000 gewählt wird, weiter bevorzugt ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block gewählt wird, dessen Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe einer oder mehrerer der Polymere Poly-N-(C₁- bis -C₂₂-)Alkyl-4-vinylpyridine, Poly-N-(C₈- bis -C₂₂-)Alkylethylenimine und Polyhexylbiguanidine.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, worin als der mindestens eine keine antimikrobielle Wirkung aufweisende Polymer-Block mit mindestens einer antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppe in dem als Emulgator verwendeten, mindestens einen amphiphilen Copolymer und/oder Block-Copolymer ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen gewählt wird, vorzugsweise ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 30 bis 10.000 mit einer oder mehreren antimikrobiellen Seiten- und/oder Endgruppen gewählt wird, weiter bevorzugt ein hydrophiler Oligomer-, Homopolymer- oder Copolymer-Block, dessen Polymer(e) gewählt ist/sind aus der Gruppe einer oder mehrerer der Polymere Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol, Polymethyloxazolin, Polyethyloxazolin und Polypropyloxazolin, mit einer oder mehreren Seiten- und/oder Endgruppen gewählt wird, die ausgewählt ist/sind aus einer oder mehreren der Gruppen Antibiotika, quartäre Ammoniumsalze, quartäre Phosphoniumsalze, terti-

äre Sulfoniumsalze, Guanidine und Biguanidine, noch weiter bevorzugt, worin die quartären Ammoniumsalze, quartären Phosphoniumsalze und/oder tertiären Sulfoniumsalze mit mindestens einem C_{>4}-Alkylrest substituiert sind.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, worin als Reaktionsmedium Wasser oder ein überwiegend Wasser enthaltendes Medium verwendet wird, vorzugsweise worin zusätzlich mindestens ein Co-Emulgator und/oder mindestens ein Stabilisator und/oder mindestens ein sonstiges Additiv zugesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, worin man den mindestens einen Emulgator in einer Menge von mindestens 2 ppm, vorzugsweise in einer Menge von mindestens 10 ppm, weiter bevorzugt in einer Menge von 20 bis 50.000 ppm, noch weiter bevorzugt von 50 bis 1.000 ppm, des Emulgators verwendet, bezogen auf die Masse der eingesetzten, in Wasser unlöslichen Monomere für die Polymere, Polymer-Netzwerke oder Polymer-Komposite.

17. Wäßrige Dispersionen von in Wasser unlöslichen Polymeren, Polymer-Netzwerken oder Polymer-Kompositen mit antimikrobiellen Eigenschaften, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16.

18. Verwendung wäßriger Dispersionen nach Anspruch 17 zur Herstellung von Beschichtungen und Materialien mit antimikrobiellen Eigenschaften.

19. Verwendung nach Anspruch 18, worin die Beschichtungen mit antimikrobiellen Eigenschaften auf feste Materialien aufgebracht werden, vorzugsweise auf Metall, Kunststoff, Glas, Keramik, Naturfasern, Kunstfasern, Stein oder Beton.

20. Verwendung nach Anspruch 18 oder Anspruch 19, worin die Beschichtungen mit antimikrobiellen Eigenschaften eine Dicke im Bereich von 100 nm bis 10 cm aufweisen, angegeben als Dicke nach dem Trocknen.

21. Verwendung nach einem der Ansprüche 18 bis 20, worin die Beschichtungen bakterizide, viruzide, fungizide und/oder algizide Eigenschaften haben.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen