PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **05.09.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **08.09.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19739303**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.06.2000**
(Věstník č. 6/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/05619**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/12423**

(21) Číslo dokumentu:
2000 - 825

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
A 01 N 43/80
//(A 01 N 43/80, A 01 N 47:28, A 01 N 43:50, A 01 N 37:20, A 01 N 37:12, A 01 N 31:02)

(71) Přihlašovatel:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:
Tropsch Jürgen, Römerberg, DE;
Zeller Dieter, Wiesloch, DE;

(74) Zástupce:
Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 120 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Použití směsí z polymerů a aminoisotiazolů

(57) Anotace:

Použití směsí z polymerů a aminoisotiazolů z A) polymerů, které zapolymerizované obsahují a) 0,1 až 100 mol % vinylaminových nebo ethyleniminových jednotek, b) 0 až 99,9 mol. % jednotek alespoň jednoho monomeru ze skupiny, sestávající z amidů kyseliny N-vinylkarboxylové vzorce I, ve kterém značí R^1, R^2 vodík nebo C_1.C_6-alkyl, vinylmravenčanu, vinylacetátu, vinylpropionátu, vinylalkoholu, C_1-C_6alkylvinyleteru, monoetylenicky nenasycených kyselin. C_3-C_8-karboxylových, jejich esterů, nitrilů, amidů a anhydridů, N-vinylmočoviny, N-vinylimidazolů a N.vinylimidazolinů a c) 0 až 5 mol % jednotek monomerů s alespoň dvěma etylenicky nenasycenými dvojnými vazbami, přičemž součet a), b) a c) v mol. % činí 100 a B) aminoisotiazolů vzorce V, ve kterém značí R vodík nebo C_1-C_4-alkyl a X halogen, NO_2, CN a SCN, a rovněž jejich kovových komplexů a solí, jako biocidů.

CZ 2000 - 825 A3

PV 2000-864
07.03.00

Použití směsí z polymerů a aminoisotiazolů

Oblast techniky

Vynález se týká použití směsí z polymerů a aminoisotiazolů.

Dosavadní stav techniky

Ze Z. Chem., svazek 27, 1 (1987) jsou známé k imobilizaci antimikrobiologicky účinných substancí speciálně funkcionalizované polyvinylalkoholy, polyakrylany a polyetyleniminy. Při použití takovýchto systémů se kontrolovaně uvolňují účinné látky. Antimikrobilogická účinnost však podle údajů v publikaci spočívá v uvolnění biocidně účinných látek.

Z SU-A-1 071 630 je známé, že kopolymery z chloridu diallyldimetylamonného a akrylanu sodného mají baktericidní účinnost. Z EP-A-0 331 528 jsou známé kopolymery z etylenu a dialkylaminoalkylakrylamidů s biocidní účinností. O antimikrobiologicky účinných polymerech, které obsahují vinylfosfoniové a vinylsulfoniové skupiny, bylo referováno v J. Polym. Sci. část A: Polym. Chem., svazek 31, 335, 1441, 1467 a 2873 (1993) a rovněž v Arch. Pharm. (Weinheim) 321, 89 (1988). Biocidně účinné kopolymery z N-vinylpyrrolidonu a vinylaminů jsou známé z Makrol. Chem., Suppl. svazek 9, 25 (1985).

Jsou známé mikrobicidní vlastnosti isotiazolenu (US 3,761,488, US 4,105,431, US 4,252,694, US 4,265,899, US 4,279,762, US 5,430,046, EP-A 697 409) a benzotiofenových derivátů (DE-A 44 11 912) a rovněž směsí jednotlivých azolových derivátů s amonnými sloučeninami (EP-A 533 016). Výroba těchto sloučenin je zčásti velmi nákladná a jejich účinnost, zejména při nízkých používaných množstvích, není vždy uspokojivá.

5-aminoisotiazoly jsou již popsány jako vazební komponenty v azobarvivech (EP-A 362 708, EP-A 315 898). Pro (často N-acylizované) 5-aminoisotiazoly je rovněž známá herbicidní (EP-A 640 597, DE-A 24 34 922, DE-A 22 49 162, FR 2132691, US 4,032,321, US 4,032,322, ZA 7202352), baktericidní a virucidní aktivita (L. Kuczynski a kolektiv, Pol. J. Pharmacol. Pharm. (1984), 36(5), 485-491) a rovněž jejich vhodnost jako meziprodukty pro farmaka a prostředky ochrany růstu.

Podstata vynálezu

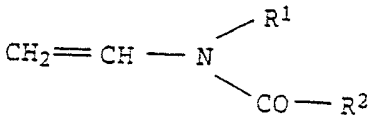
Předložený vynález spočívá v základu úkolu vytvořit pro použití nové biocidní prostředky.

Podle vynálezu se jako biocidy používají směsi z

A) polymerů, které zapolymerizované obsahují

a) 0,1 až 100 mol. % vinylaminových nebo etyleniminových jednotek,

b) 0 až 99,9 mol. % jednotek alespoň jednoho monomeru ze skupiny, sestávající z amidů kyseliny N-vinylkarboxylové vzorce I



(I),

ve kterém značí R^1, R^2 vodík nebo C_1- až C_6-alkyl, vinylmaravenčanu, vinylacetátu, vinylpropionátu, vinylalkoholu, C_1- až C_6-alkylvinyleteru, monoetylenicky nenasycených kyselin C_3- až C_8-karboxylových, jejich esterů, nitrilů, amidů a anhydridů, N-vinylmočoviny, N-vinyl-

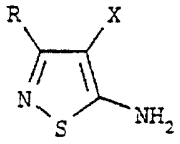
07.03.00

imidazolů a N-vinylimidazolinů a

c) 0 až 5 mol. % jednotek monomerů s alespoň dvěma etylenicky nenasycenými dvojnými vazbami,

a

B) aminoisotiazolů vzorce V



V

ve kterém značí

R vodík nebo C_1-C_4-alkyl a
X halogen, NO_2, CN a SCN, a rovněž jejich kovové komplexy a soli.

Polymery obsažené ve směsích používaných podle vynálezu jako komponenty A) jsou známé ze stavu techniky, viz EP-B-0 071 050 a EP-B-0 216 387. Polymery obsahující vinylaminové jednotky lze obdržet například tím, že se polymerizují směsi, které jsou polymerizovány z

(a) 0,1 až 100 mol. % amidů kyseliny N-vinylkarboxylové s otevřeným řetězcem shora uvedeného vzorce I,

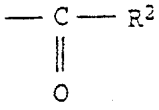
(b) 0 až 99,9 mol. % alespoň jednoho monomeru ze skupiny sestávající z vinylmravenčanu, vinylacetátu, vinylpropionátu, C_1- až C_6-alkylvinyleteru, monoetylenicky nenasycených C_3- až C_8-karboxylových kyselin jejich esterů, nitrilů, amidů a anhydridů, N-vinylmočoviny, N-vinylimidazolů a N-vinylimidazolinů a

(c) 0 až 5 mol. % jednotek monomerů s alespoň dvěma etylenicky

07.03.00

nenasycenými dvojnými vazbami,

a následně se částečně nebo zcela ze zapolymerizovaných monomerů vzorce I odštěpí skupina



(II),

ve které má R^2 význam uvedený ve vzorci I.

Amidy kyseliny N-vinylkarboxylové s otevřeným řetězcem vzorce I jsou například N-vinylformamid, N-vinyl-N-metylformamid, N-vinylacetamid, N-vinyl-N-metylacetamid, N-vinyl-N-etylacetamid, N-vinyl-N-metylpropionamid a N-vinylpropionamid. Amidy kyseliny vinylkarboxylové s otevřeným řetezcem se mohou při polymerizaci použít samostatně nebo ve směsi. Přednostně se z této skupiny používají monomery N-vinylformamidu.

U polymerů obsahujících etyleniminové jednotky se jedná o polyetyleniminy, které lze obdržet polymerizací etyleniminu za přítomnosti kyselin, Lewisových kyselin, nebo katalyzátorů štěpících kyseliny jako alkylhalogenidy, například metylchlorid, etylchlorid, propylchlorid, metylenchlorid, trichlorchlorid, chlorid uhličitého nebo tetrachlotmetan. Polyetyleniminy mají molekulovou hmotnost 300 až 1000000. Kromě toho jsou vhodné takové polymery obsahující etyleniminové jednotky, které lze obdržet roubováním polyamidoaminů etyleniminem nebo roubováním polymerů amidů kyseliny N-vinylkarboxylové s otevřeným řetězcem vzorce I etyleniminem. Roubované polyamidoaminy jsou známé například z US-A-4 144 123.

Podle vynálezu používané polymery obsahují jako komponenty (a) 0,1 až 100 mol. %, přednostně 10 až 90 mol. %

vinylaminových nebo etyleniminových jednotek. Z polymerů obsahujících etyleniminové jednotky se používá přednostně polyetylenimin s molekulovou hmotností 500 až 500000.

Polymery obsahující vinylaminové jednotky mohou být modifikovány tím, že se při výrobě monomerů vzorce I kopolymerizují jinými monomery. K do úvahy přicházejícím monomerům patří vinylmravenčan, vinylacetát, vinylpropionát, C_1- až C_6-alkylvinyleter, monoetylenicky nenasycené C_3- až C_8-karboxylové kyseliny, jejich estery, nitrily, amidy a pokud jsou dostupné také anhydridy, N-vinylmočovina, N-vinylimidazoly a N-vinylimidazoliny. Příkladem pro uvedené monomery skupiny (b) jsou vinylestery nasycených kyselin karboxylových s 1 až 6 atomy uhlíku jako vinylmravenčan, vinylacetát, vinylpropionát a vinylmáselnan, monoetylenicky nenasycené kyseliny C_3- až C_8-karboxylové, jako kyselina akrylová, kyselina metakrylová, kyselina dimetakrylová, kyselina etakrylová, kyselina krotonová, kyselina vinyloctová, kyselina allyloctová, kyselina maleinová, kyselina fumarová, kyselina citronová, kyselina itakonová a rovněž jejich estery, anhydridy, amidy a nitrily. Přednostně vhodné anhydridy jsou například anhydrid kyseliny maleinové, anhydrid kyseliny citronové a anhydrid kyseliny itakonové.

Vhodné estery, které jsou odvozeny například od alkoholů s 1 až 6 atomy uhlíku, jsou metylakrylan, metylmetakrylan, etylakrylan, etylmetakrylan, isobutylakrylan, hexylakrylan nebo glykoly nebo polyalkylenglykoly, přičemž je monoetylenickými nenasycenými karboxylovými kyselinami esterifikována jen OH skupina glykolů nebo polyglykolů, například hydroxyetylakrylan, hydroxymetakrylan, hydroxypropylakrylan a hydroxybutylmetakrylan. Kromě toho jsou vhodné monoestery kyseliny akrylové a monoestery kyseliny metakrylové polyalkylenglykolů molekulové hmotnosti až k 10000, přednostně 1500 až 9000 a estery uvedených karboxylových kyselin s

aminoalkoholy, například dimetylaminoetylakrylan, dimetylaminoetylametakrylan, dietylaminoetylakrylan, dietylaminoetylmetylkrylan, dimetylaminopropylakrylan a dimetylaminopropylmetakrylan. Vhodné amidy jsou například akrylamid a metakrylamid. Zasadité akrylany se mohou použít ve formě volných zásad, solí s minerálními kyselinami nebo karboxylovými kyselinami nebo také ve kvarterní formě. Kromě toho jsou vhodné jako komonomery akrylnitril, metakrylnitril, N-vinylimidazol a rovněž substituované N-vinylimidazoly jako N-vinyl-2-metylimidazol a N-vinyl-2-etylimidazol, N-vinylimidazolin a substituované N-vinylimidazoliny, například N-vinyl-2-metylimidazolin. Vedle uvedených monomerů se mohou jako jiné monoetylenicky nenasycené monomery použít také monomery obsahující sulfonové skupiny, jako například kyselina vinylsulfonová, kyselina allylsulfonová, kyselina styrensulfonová a 3-sulfopropylester kyseliny akrylové.

Polymery obsahující vinylaminové jednotky obsahují přednostně

(a) 1 až 99 mol. % vinylaminových jednotek a

(b) 1 až 99 mol. % jednotek monomerů ze skupiny amidů kyseliny N-vinylkarboxylové s otevřeným řetězcem, vinylmravenčanu, vinylacetátu, vinylpropionátu, C_1- až C_6-alkylvinyleteru, N-vinylmočoviny, kyseliny akrylové, kyseliny metakrylové, kyseliny maleinové a rovněž anhydridů, esterů, nitrilů a amidů uvedených karboxylových kyselin, N-vinylimidazolů, N-vinylimidazolinů a/nebo vinylalkoholových jednotek, přičemž součet (a), (b) a (c) v mol. % činí vždy 100.

Polymery obsahující vinylaminové jednotky mohou být ještě modifikovány tak, že se při kopolymerizaci použijí směsi monomerů, které obsahují jako komonomer (c) až k 5 mol. % sloučeniny mající v molekule alespoň dvě etylenicky nenasycené

dvojné vazby. Vznikají potom zesíťované kopolymery, které zapolymerizované obsahují až k 5 mol. % jednotek monomerů s alespoň dvěma etylenicky nenasycenými dvojnými vazbami v molekule. Jestliže se při kopolymerizaci používá zesíťovací prostředek, činí přednostně použité množství 0,05 až 2 mol. %. Použití monomerů (c) způsobuje zvýšení molekulové hmotnosti kopolymeru. Vhodné sloučeniny tohoto typu jsou například metylen-bis-akrylamid, estery kyseliny akrylové nebo kyseliny metakrylové s vícemocnými alkoholy, například glykoldi-metakrylan nebo glycerintrimetakrylan a rovněž alespoň dvakrát kyselinou akrylovou nebo kyselinou metakrylovou zesíťované polyoly, jako pentaerytrit a glukoza. Vhodné zesíťovací prostředky kromě toho jsou divinyletylenmočovina, divinylbenzen, N,N´-divinylmočovina, divinyldioxan, penta-erytrittriallyleter a pentaallylsacharóza. Přednostně se používají z této skupiny sloučenin vodou rozpustné monomery, například glykoldiakrylan nebo glykoldiakrylany nebo glykoldi-metakrylany polyetylenglykolů molekulové hmotnosti až 3000. Kopolymery mají K-hodnotu 5 až 300, přednostně 10 až 200. K-hodnota se stanoví podle H. Fikentschera v 5 %ním vodnatém roztoku jedlé soli při pH 7, teplotě 25 °C a koncentraci polymerů 0,5 hmotn. %.

Polymery obsahující vinylaminové jednotky se vyrobí podle známého způsobu polymerací amidů kyseliny N-vinylkarboxalové vzorce I s otevřeným řetězcem s

(b) 0 až 99,9 mol. % alespoň jednoho monomeru ze skupiny sestávající z vinylmravenčanu, vinylacetátu, vinylpropionátu, C_1- až C_6-alkylvinyleteru, monoetylenicky nenasycené kyseliny C_3- až C_8-karboxylové, jejich esterů, nitrilů, amidů a anhydridů, N-vinylimidazolenu a N-vinylimidazolinenu a

(c) 0 až 5 mol. % alespoň jednoho monomeru se dvěma etylenicky

07.03.00

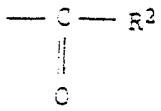
nenasycenými dvojnými vazbami,
za přítomnosti nebo také v nepřítomnosti inertních rozpouštědel nebo ředidel. Potom nastává odštěpení $-CO-R^2$ skupin za tvorby vinylaminových jednotek. Poněvadž polymerace v nepřítomnosti inertních rozpouštědel vede zpravidla k nejednotným polymerům, je přednostní polymerace v inertních rozpouštědlech. Vhodná jsou například taková inertní rozpouštědla, v nichž jsou rozpustné amidy kyseliny N-vinylkarboxylové s otevřeným řetězcem. Pro polymerizaci v rozpouštědle jsou vhodná například inertní rozpouštědla jako metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, sekundární butanol, tetrahydrofuran, dioxan, voda a rovněž směsi uvedených inertních rozpouštědel. Polymerace se může provádět kontinuálně nebo diskontinuálně. Nastává v přítomnosti polymerizačních inhibitorů tvořících radikály, které se používají například v množstvích 0,01 až 20, přednostně 0,05 až 10 hmotn. %, vztaženo na monomery. Polymerizace se může iniciovat případně sama působením záření bohatého na energii, například elektronového záření nebo UV-záření.

K výrobě polymerů s nízkou K-hodnotou, například 5 až 50, přednostně 10 až 30, se polymerizace přednostně provádí za přítomnosti regulátorů. Vhodné regulátory jsou například organické sloučeniny obsahující ve vázané podobě síru. Mezi ně patří například merkaptosloučeniny, jako merkaptoetanol, merkaptopropanol, merkaptobutanol, kyselina merkaptooctová, kyselina merkaptopropionová, butylmerkaptan a dodekylmerkaptan. Jako regulátory jsou kromě toho vhodné allylsloučeniny, jako allylalkohol, aldehydy, jako formaldehyd, acetaldehyd, propionaldehyd, n-butyraldehyd a isobutyraldehyd, kyselina mravenčí, mravenčan amonný, kyselina propionová, hydrazinsulfát a butenoly. Jestliže se polymerace provádí za přítomnosti regulátorů, je jich potřeba 0,05 až 20 hmotn. %, vztaženo na monomery použité při polymeraci.

Polymerace monomerů nastává obvykle v inertní atmosféře za vyloučení vzdušného kyslíku. Během polymerace se dbá na dobré promíchání účastníků reakce. Při menších vsázkách, při nichž je zajištěn bezpečný odvod polymerizačního tepla, se mohou monomery kopolymerizovat diskontinuálně tím, že se reakční směs ohřeje na polymerizační teplotu a potom se nechá proběhnout reakce. Tyto teploty přitom leží v oblasti 40 až 180 °C, přičemž se může pracovat při tlaku sníženém pod normální tlak nebo při zvýšeném tlaku. Polymery s vysokou molekulovou hmotností se získají, když se polymerizace provádí ve vodě. Toto může nastat například při výrobě vodou rozpustných polymerů ve vodnatém roztoku, jako v emulzi voda-olej nebo podle postupu obrácené suspenzní polymerace.

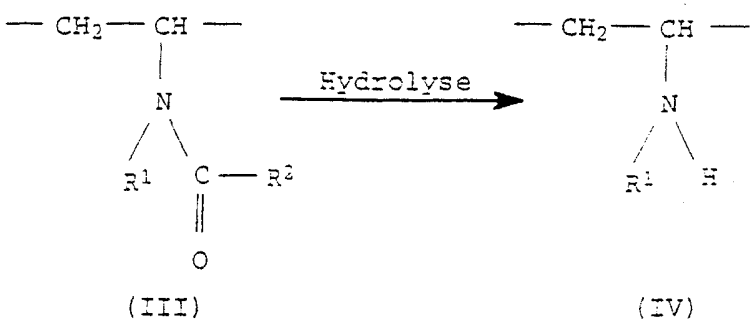
K zabránění zmýdelnění monomerních amidů kyseliny N-vinylkarboxylové během polymerace ve vodném roztoku se provádí polymerizace v rozsahu hodnot pH 4 až 9, zejména 5 až 8. V mnoha případech se doporučuje přídavně pracovat ještě za přítomnosti pufrů, například přidat k vodnaté fázi primární nebo sekundární fosforečnan sodný.

Ze shora popsaných polymerů se obdrží štěpením skupiny vzorce



(II),

z monomerových jednotek vzorce III za vzniku aminových, respektive amoniových skupin, polymery obsahující vinylaminové jednotky používané podle vynálezu:



(III) (IV)

Substituenty R^1 a R^2 mají ve vzorcích II až IV význam uvedený ve vzorci I.

Hydrolýza se provádí přednostně za přítomnosti vody za působení kyselin, zásad nebo enzymů, může se však provádět také bez přítomnosti kyselin, zásad nebo enzymů. V závislosti na reakčních podmínkách při hydrolýze, to znamená na množství kyseliny nebo zásady, vztaženo na hydrolyzovaný polymer, a reakční teplotě při hydrolýze se obdrží různé stupně hydrolýzy. Hydrolýza se dále provádí tak, že se z polymeru štěpí 0,1 až 100 mol. %, přednostně 1 až 99 mol. % zapolymerizovaných monomerových jednotek III. Zvláště přednostně se podle vynálezu používají takové polymery, které obsahují 1 až 99 mol. % vinylaminových jednotek a 1 až 99 mol. % jednotek vzorce III, přednostně N-vinylformamidových jednotek, přičemž součet údajů v mol. % činí vždy 100.

Pro hydrolýzu vhodné kyseliny jsou například minerální kyseliny, jako halogenvodík (plynný nebo ve vodnatém roztoku), kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina fosforečná (orto-, meta- nebo polyfosforečná kyselina) a organické kyseliny, například C_1- až C_5-karboxylové kyseliny, jako kyselina mravenčí, kyselina octová a kyselina propionová nebo alifatické nebo aromatické sulfonové kyseliny, jako kyselina metansulfonová, kyselina benzolsulfonová nebo kyselina toluensulfonová. Přednostně se k hydrolýze používají kyselina chlorovodíková nebo kyselina sírová. Při hydrolýze s kyselinami činí hodnota pH 0 až 5. Na ekvivalent formylových skupin v polymeru je potřeba například 0,05 až 1,5 ekvivalentů kyseliny, přednostně 0,4 až 1,2.

U hydrolýzy se zásadami se mohou použít hydroxydy kovů první a druhé hlavní skupiny periodického systému, například jsou vhodné hydroxid lithný, hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid vápenatý, hydroxid stroncnatý a hydroxid barnatý.

Rovněž se ale také mohou použít amoniak a alkylové deriváty amoniaku, například alkylaminy nebo arylaminy, například trietylamin, monoetanolamin, dietanolamin, trietanolamin, morfolin nebo anilin. Při hydrolýze zásadami činí hodnota pH 8 až 14. Zásady se mohou použít zředěné nebo nezředěné v pevném, tekutém nebo případně také plynném stavu. Přednostně se jako zásady pro hydrolýzu používají amoniak, hydroxid sodný nebo hydroxid draselný. Hydrolýza nastává v kyselé nebo v alkalické oblasti pH, například při teplotách 30 až 170 °C, přednostně 50 až 120 °C. Ukončí se po 2 až 8 hodinách, přednostně 3 až 5 hodinách. Zvláště se osvědčil postup, při němž se k hydrolýze používaly zásady nebo kyseliny ve vodnatém roztoku. Po hydrolýze se provádí neutralizace tak, že hodnota pH hydrolyzovaného polymerové roztoku činí 2 až 8, přednostně 3 až 7. Neutralizace je potřebná tehdy, když se má zabránit nebo zpomalit pokračování hydrolýzy částečně hydrolyzovaných polymerů. Hydrolýza se může provádět také pomocí enzymů.

U hydrolýzy kopolymerů z amidů kyseliny N-vinylkarboxylové s otevřeným řetězcem vzorce I a alespoň jednoho shora do úvahy přicházejícího kopolymeru nastává případně další modifikace polymerů tím, že se zapolymerozovaný komonomer rovněž hydrolyzuje. Tak vznikají například ze zapolymerizovaných jednotek vinylesterů vinylalkoholové jednotky. V závislosti na podmínkách hydrolyzace mohou být zapolymerizované vinylestery hydrolyzovány zcela nebo částečně. Při parciální hydrolyzaci kopolymerů obsahujících vinylacetátové jednotky obsahuje hydrolyzovaný kopolymer vedle nezměněných vinylacetátových jednotek vinylalkoholové jednotky a rovněž jednotky vzorců III a IV. Z jednotek monoetylenicky nenasycených anhydridů kyrboxylových kyselin vznikají při hydrolýze jednotky kyseliny karboxylové. Zapolymerizované monoetylenicky nenasycené kyseliny karboxylové jsou při hydrolýze chemicky neměnné. Naproti tomu zmýdelněné esterové a amidové jednotky se mění na jednotky kyseliny karboxylové. Ze

zapolymerizovaných monoetylenicky nenasycených nitrilů vznikají například jednotky amidů nebo karboxylových kyselin. Ze zapolymerizované N-vinylmočoviny se mohou vytvořit rovněž vinylaminové jednotky. Hydrolyzační stupeň zapolymerizovaných komonomerů se může snadno stanovit analyticky.

Přednostně se používají polymery, které zapolymerizované obsahují:

(a) vinylaminové jednotky a

(b) N-vinylformamidové, vinylmravenčanové, vinylacetátové, vinylpropionové, vinylalkoholové a/nebo N-vinylmočovinové jednotky.

Přednostně polymery obsahují

(a) 0,1 až 100 mol. % vinylaminových jednotek nebo etyleniminových jednotek a

(b) 0 až 99,9 mol. % N-vinylformamidových jednotek.

U těchto polymerů se jedná buď o částečně nebo úplně hydrolyzované homopolymery vinylformamidu nebo o polyetyleniminy.

Částečně hydrolyzované homopolymery N-vinylformamidu zapolymerizováné přednostně obsahují

(a) 1 až 99 mol. % vinylaminových jednotek a

(b) 1 až 99 mol. % N-vinylformamidových jednotek

a mají K-hodnotu 5 až 300 (stanoveno podle H. Fikentschera v 0,1 hmotn. %ním vodnatém roztoku jedlé soli při 25 °C a

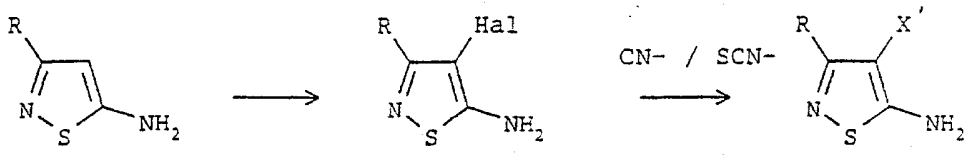
koncentraci polymerů 0,5 hmotn. %). Zvláště přednostně se používají takové hydrolyzované homopolymery N-vinylformamidu, které zapolymerizované obsahují

(a) 10 až 90 mol. % vinylaminových jednotek a

(b) 10 až 90 mol. % N-vinylformamidových jednotek

a mají K-hodnotu 10 až 120 (stanoveno podle H. Fikentschera v 0,1 hmotn. %ním vodnatém roztoku jedlé soli při 25 °C a koncentraci polymerů 0,5 hmotn. %). Součet složek (a) a (b) v mol. % činí vždy 100.

Sloučeniny B, vhodné pro použití podle vynálezu, se obdrží posloupností reakcí, známou z EP-A-640 597, ve které se isotiazoly obecného vzorce VI,



VI Va Vb

převádí pomocí halogenizačního prostředku na halogenovou sloučeninu Va, přičemž Hal značí F, Cl, Br, nebo J, která se potom v případě potřeby transformuje pomocí reakce s rhodanidy nebo kyanidy na sloučeninu Vb, přičemž X' značí SCN nebo CN. Výroba isotiazolenu obecného vzorce VI je popsána například v DE-OS 17 70 819. Výroba 3-metyl-5-aminoisotiazolu byla popsána A. Adamsem a kolektivem v J. Chem. Soc. 1959, s. 3061.

Směsi používané podle vynálezu mají silný mikrobicidní účinek a mohou se tím použít k potírání nežádoucích mikroorganismů. Směsi a z nich vyrobené formulace jsou určeny k ničení, odpuzování a zneškodňování chemickou cestou škodlivých organismů, brání proti škůdcům nebo potírají jinou

cestou.

Podle vynálezu používané směsi, případně jejich formulace zabraňují mikrobiologickému napadení technických materiálů, to znamená mohou se použít ke konzervaci. Slouží také k biocidnímu vybavení produktů, to znamená mohou se použít k vytvoření konzervačního filmu.

Pod technickými materiály se rozumí neživé materiály, jaké vznikají v technických/průmyslových procesech. Technické materiály, které se mají chránit použitím směsí, respektive formulací podle vynálezu před mikrobiologickými změnami nebo zničením, jsou například:

apretury, vrtací oleje, disperze, lepidla, klihy, pigmentační přísady, papír, textilie, pomocné prostředky pro textilie, kůže, pomocné prostředky pro kůži, dřevo, malířské prostředky, barviva, plastické hmoty, kosmetika, prací a čistící prostředky, chladící maziva, hydraulické kapaliny, spárové těsnící hmoty, okenní tmely, zhutňovací roztoky a rovněž jiné materiály, které mohou být napadeny nebo zničeny mikroorganismy.

Rovněž se mohou směsi, případně formulace použít při ošetřování vody. Pod ošetřováním vody se rozumí přídavek polymeru, případně formulace, k vodě pro výrobu, například k potírání slizu v papírenství nebo ke kontrole škodlivých organismů v cukrovarnictví. Zabraňují růstu nebo kontrolují růst mikroorganismů v chladících okruzích, zvlhčovačích vzduchu, nebo ve vrtaných nebo dopravovaných kapalinách v ropném průmyslu.

Rovněž se mohou směsi a jejich formulace použít v desinfekci.

Jako mikroorganismy, které mohou způsobit rozklad nebo změnu technických materiálů, se uvádí například bakterie, viry, spory, kvasinky, houby, řasy a slizy. Přednostně působí podle vynálezu používané polymery, případně jejich přípravky proti bakteriím, kvasinkám a houbám.

Jako mikroorganismy jsou uváděny například následující druhy: staphylococcus aureus, escherichia coli, proteus mirabilis, citrobacter freudii, pseudomonas aeruginosa, candida albicans, saccheromyces cerevisiae, alternaria alternata, aspergillus niger, penicillium funiculosum.

Směsi používané podle vynálezu se mohou v závislosti podle svých chemických a fyzikálních vlastností převést na obvyklé formulace a přípravky, jako například emulze, suspenze, disperze, roztoky, prášky, pasty nebo v kombinaci s nosnými materiály. Proto se případně k formulacím a přípravkům přidávají povrchově aktivní substance (například aniontové tenzidy jako alkylsulfonáty, etersulfáty, neiontové tenzidy tenzidy jako etoxiláty mastných alkoholům, amorfní tenzidy), komplexotvorná činidla (například kyselina etylendiamintetraoctová, kyselina nitrilotrioctová, kyselina metylglycindioctová), ztekucovače (například alkoholy jako etanol, n-propanol, i-propanol, nebo glykoly, například propylenglykol, polypropylenglykol) kyseliny nebo zásady (například kyselina fosforečná, hydroxyd sodný) anorganické soli a/nebo další aditiva (jako například inhibitory koroze, prostředek na odpěňování, barviva).

Způsoby výroby takovýchto biocidně účinných formulací jsou odborníkovi známé a jsou popsány v příslušné literatuře.

Účinnost a účinné spektrum podle vynálezu používaných polymerů, případně z nich vyrobených prostředků nebo formulací se může zvýšit, když se případně přidají k rozšíření účinného

spektra nebo k docílení zvláštních efektů další mikrobicidně účinné sloučeniny jako fungicidy, baktericidy a/nebo herbicidy, insekticidy a/nebo jiné účinné látky. V mnoha případech se přitom docílí synergické efekty, to znamená účinné spektrum směsi překračuje účinek jednotlivých komponent. Takovéto látky jsou odborníkovi známé a jsou popsány v literatuře.

Směsný poměr komponent A a B ve směsích, případně formulacích, používaných podle vynálezu, není kritický a může se volit v širším rozsahu. Zpravidla leží směsný poměr (hmotnostní poměr) v rozmezí 1:1000 až 1000:1, přednostně 1:100 až 100:1 a zvláště přednostně v rozsahu 20:80 až 80:20.

K-hodnoty polymerů A byly stanoveny podle H. Fikentschera, Cellulose-Chemie, svazek 13, 58 až 64 a 71 až 74 (1932) v 5 hmotn. %ním vodnatém roztoku jedlé soli při 25 °C a pH 7 a koncentraci polymerů 0,5 hmotn. %.

Mikrobicidní a mikrobistatické vlastnosti se stanoví experimentálně. Velmi dobře vhodné zkušební metody byly detailně popsány společností Deutsche Gesellschaft für Hygiene a Mikrobiologie (DGHM) pro zkoušení desinfekčních prostředků.

Byly provedeny testy podle směrnice pro zkoušení a vyhodnocení chemických způsobů desinfekce (stav 01.01.81, způsob lehce modifikovaný) s médiem z kaseinového peptonu a peptonu moučky ze sojových bobů. Zředění bylo provedeno vodou standartní tvrdosti bez dalších pomocných prostředků jako například tenzidů. Nastavení hodnoty pH na 7,2 ± 0,2 bylo provedeno 0,1 mol/l NaOH, případně 0,1 mol/l HCl. Odstupňování zkušební koncentrace bylo provedeno podle koncentračních stupňů navržených DGHM. Vyhodnocení nastalo po 72 hodinovém rozmnožování při 36 °C.

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW

PV 2000-825
07.03.00

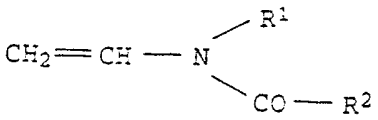
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Použití směsí z polymerů a aminoisotiazolů z

A) polymerů, které zapolymerizované obsahují

(a) 0,1 až 100 mol. % vinylaminových nebo etyleniminových jednotek,

(b) 0 až 99,9 mol. % jednotek alespoň jednoho monomeru ze skupiny, sestávající z amidů kyseliny N-vinylkarboxylové vzorce I



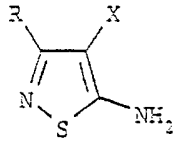
(I),

ve kterém značí R^1, R^2 vodík nebo C_1- až C_6-alkyl, vinylmaravenčanu, vinylacetátu, vinylpropionátu, vinylalkoholu, C_1- až C_6-alkylvinyleteru, monoetylenicky nenasycených kyselin C_3- až C_8-karboxylových, jejich esterů, nitrilů, amidů a anhydridů, N-vinylmočoviny, N-vinylimidazolů a N-vinylimidazolinů a

(c) 0 až 5 mol. % jednotek monomerů s alespoň dvěma etylenicky nenasycenými dvojnými vazbami,

přičemž součet (a), (b) a (c) v mol. % činí 100 a

B) aminoisotiazolů vzorce V



V

ve kterém značí

R vodík nebo C_1-C_4-alkyl a

X halogen, NO_2, CN a SCN,

a rovněž jejich kovových komplexů a solí jako biocidů.

2. Použití podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se jako komponenta A) používají polymery, které zapolymerizované

obsahují

(a) vinylaminové jednotky,

(b) N-vinylformamidové, vinylmravenčanové, vinylacetátové, vinylpropionátové, vinylalkoholové a/nebo vinylmočovinové jednotky.

3. Použití podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že jsou komponentou A) polymery, které zapolymerizované obsahují

(a) 0,1 až 100 mol. % vinylaminových jednotek nebo etylen-iminových jednotek a

(b) 0 až 99,9 mol. % N-vinylformamidových jednotek,

přičemž součet (a), (b) a (c) činí v mol. % vždy 100.

4. Použití podle jednoho z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že jsou komponentou A) polymery, které zapolymerizované obsahují

(a) 1 až 99 mol. % vinylaminových jednotek a

(b) 1 až 99 mol. % N-vinylformamidových jednotek,

přičemž součet (a), (b) a (c) činí v mol. % vždy 100 a polymery mají K-hodnotu 5 až 300 (stanoveno podle H. Fikentschera v 5 hmotn. %ním vodnatém roztoku jedlé soli při 25 °C a koncentraci polymerů 0,5 hmotn. %).

5. Použití podle jednoho z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že jsou komponentou A) polymery, které zapolymerizované obsahují

(a) 10 až 90 mol. % vinylaminových jednotek a

(b) 10 až 90 mol. % N-vinylformamidových jednotek,

přičemž součet (a), (b) a (c) činí v mol. % vždy 100 a polymery mají K-hodnotu 10 až 120 (stanoveno podle H. Fikentschera v 5 hmotn. %ním vodnatém roztoku jedlé soli při 25 °C a koncentraci polymerů 0,5 hmotn. %).

6. Použití podle jednoho z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že jsou komponentou B) aminoisotiazoly, v nichž R značí

C_1-C_4-alkyl a X CN a SCN.

7. Použití podle jednoho z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím,** že jsou komponentou B) aminoisotiazoly, v nichž R značí metyl.

8. Použití podle jednoho z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím,** že jsou komponentou B) aminoisotiazoly, v nichž X značí SCN.

9. Použití podle jednoho z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím,** že je komponentou B) 3-metyl-4-rhodano-5-aminoisotiazol (vzorec Ic).

PETR KALENSKÝ
ATTORNEY AT LAW