



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C07c 43/00

Zgłoszono: 04.09.1972 (P.157586)

Pierwszeństwo _____

Int. Cl.² C07C 43/00

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.1974

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1977

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Alojzy Kłopotek, Marek Brochocki, Krystyna Bensch,
Wiesława Jakubowska

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

**Sposób wytwarzania jodowych związków kompleksowych
z substancjami powierzchniowo-czynnymi**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania jodowych związków kompleksowych z niejonowymi związkami powierzchniowo-czynnymi.

Związki te posiadają własności bakteriobójcze, grzybobójcze i wirusobójcze oraz własności myjące, w związku z tym mogą być stosowane do zapobiegania zapaleniu gruczołu mlecznego u krów (Mastitis), profilaktyki i terapii grzybic, do zwalczania chorób zakaźnych i inwazyjnych oraz do mycia i dezynfekcji w jednym zabiegu roboczym aparatury, urządzeń i sprzętu mleczarskiego, a zwłaszcza do mycia i odkażania urządzeń udojowych. Związki te mogą być również stosowane do mycia i dezynfekcji pomieszczeń w gospodarstwach hodowlanych, przemyśle spożywczym, weterynarii, medycynie, gospodarce komunalnej i transporcie.

Sposób wytwarzania środków myjąco-dezynfekujących zawierających jod podany na przykład w patentach angielskich nr 962.955, 2.977.315; amerykańskich 2.931.777, 2.759.869, 3.285.816; niemieckich: 1.134.798, 1.234.908 itp. polega na tworzeniu mieszanin jodu z detergentami (zwłaszcza z niejonowymi substancjami powierzchniowo-czynnymi) z ewentualnym dodatkiem stabilizatorów w postaci na przykład kwasów — głównie fosforowego lub cytrynowego i halogenków alkalicznych. Preparaty te występują pod ogólną nazwą jodofory.

Mieszaniny jodu i chloru ze związkami powierzchniowo-czynnymi mają tę wadę, że są nietrwałe i stosunkowo łatwo rozkładają się wydzielając jod

2

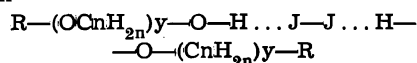
lub chlor, który działa toksycznie na organizmy stałocieplne, wywołują podrażnienie skóry i błon śluzowych, ponadto działa korodująco na tworzywa mytych i dezynfekowanych powierzchni.

5 Przyczyną nietrwałości tych preparatów jest fakt, że są one mieszaninami, a nie trwałymi kompleksowymi związkami substratów. Próby poprawienia trwałości omawianych preparatów polegały na przykład według patentu niemieckiego nr 1.570.668 na tworzeniu specjalnej struktury preparatu. Polega to na tym, że w celu zmniejszenia szybkości rozkładu preparatu powierzchnię jego zalewa się monomerm nienasyconym, a następnie polimeryzuje go w obec katalizatora wytwarzając powłokę ochronną. Sposób ten jest kłopotliwy i wymaga dodatkowych operacji technologicznych.

10 Sposób wytwarzania jodowych związków kompleksowych o własnościach myjąco-dezynfekujących według wynalazku charakteryzuje się tym, że w wyniku syntezy substratów otrzymuje się nie mieszaninę, lecz trwały związek kompleksowy, który nie wykazuje ujemnych właściwości dotychczasowych preparatów jodowych. Uzyskuje się trwałe jodowe związki kompleksowe z niejonowymi związkami powierzchniowo-czynnymi dzięki zastosowaniu w syntezie tych związków kompleksowego jodu trójjodowego J_3 zamiast, jak to stosowano w cytowanych patentach jodu metalicznego oraz dzięki zastosowaniu bezwodnych lub mało uwodnionych

związków powierzchniowo-czynnych i odpowiednich reakcji syntezy.

Sposób wytwarzania według wynalazku polega na tym, że na niejonowe związki powierzchniowo-czynne (na przykład oksyalkilowane alkohole tłuszczowe, oksyalkilowane alkilofenole, oksyalkilowane amidy i aminy kwasów tłuszczowych itp.) działa się trójjodowym jonem kompleksowym J_3 uzyskując jodowy związek kompleksowy o wzorze ogólnym



gdzie:

R — oznacza rdzeń alkilowy, aryłowy, alkiloaryłowy lub alkiloloamidowy o ilości atomów węgla od 3—84

n — 2—4

y — oznacza ilość grup oksyalkilowych 1—120.

Wzór ten określa miejsce i wiązanie jodu z substancjami powierzchniowo-czynnymi i wskazuje na to, że w związku otrzymanym sposobem według wynalazku jod związany jest wiązaniem koordynacyjnym z wodorem grupy OH na końcu łańcucha poliglikolowego cząsteczki związku powierzchniowo-czynnego. W ten sposób cząsteczka jodu tworzy jak gdyby pomost między dwiema cząsteczkami niejonowego związku powierzchniowo-czynnego, zwróconymi ku sobie grupami OH. Potwierdza to fakt braku tworzenia się kompleksów jodu przy zablockowanej grupie OH w związkach typu alkoholoeterów.

Wszystkie te dane ustalono na podstawie przeprowadzonych badań chemicznych i magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) układów wzorcowych złożonych z prostych związków, zawierających analogicznie jak w związkach powierzchniowo-czynnych niezbędną do tworzenia kompleksu z jodem końcową grupą OH łańcucha glikolowego.

Aby udowodnić niezbędność grupy OH w związku eterowym do wytworzenia kompleksu z jodem przeprowadzono próby dowodowe z dwoma rodzajami związków:

1. z eterem metylo-*n*-butylowym o wzorze $CH_3-O-CH_2CH_2CH_2CH_3$ bez wolnych grup OH
2. z eterem monoetylowym glikolu etylenowego o wzorze



Wykonano widma (NMR) najpierw czystych związków 1 i 2, a następnie poddanych działaniu jodu ($KJ + J_2$) wraz z czterometylosilanem (TMS), jako standardem wewnętrznym. Widmo związku czystego 1 nie wykazuje żadnych różnic w stosunku do widma związku 1, po reakcji z jodem. Oznacza to, że eter metylo-*n*-butylowy nie wiąże jodu, gdyż nie posiada wolnych grup OH. Natomiast widma (NMR) czystego związku 2 i jego kompleksu z jodem są różne. Zaobserwowano tu znaczną różnicę w wyglądzie widm i w wartościach przesunięć chemicznych sygnału protonu grupy OH. Sygnały protonów pozostałych grup występują przy tych samych wartościach. W czystym związku nr 2 sygnał protonu grupy OH znajduje się przy $\delta = 4,37$ i posiada typowy wygląd — niski i poszerzony wskutek wymiany. Natomiast w kompleksie z jodem sygnał ten znajduje się przy $\delta = 5,05$ i nie jest rozmyty (poszerzony). Ze względu na obecność jodu w otoczeniu atomu wodoru grupy OH sygnał tej grupy uległ przesunięciu w dół pola $\Delta\delta = 0,68$ ppm.

Stwierdzono ponadto, w oparciu o badanie chemiczne, że kompleksowy związek jodu z niejonowymi związkami powierzchniowo-czynnymi zawiera 2 gramocząsteczki związków powierzchniowo-czynnych na 1 gramocząsteczkę jodu aktywnego. Wyniki badań nad ustaleniem maksymalnej ilości J_2 , jaką wiąże dany niejonowy związek powierzchniowo-czynny, ujęto w tabelicy 1.

Tabela 1

Ustalenie maksymalnych możliwości wiązania jodu aktywnego przez niejonowe związki powierzchniowo-czynne

Nośnik jodu	Próba I			Próba II			Próba III			Próba IV		
	SM Ja NJ	Połączenie Ja z NJ		SM Ja NJ	Połączenie Ja z NJ		SM Ja NJ	Połączenie Ja z NJ		SM Ja NJ	Połączenie Ja z NJ	
		Kla- row- na	Z osa- dem J ₂		Kla- row- na	Z osa- dem J ₂		Kla- row- na	Z osa- dem J ₂		Kla- row- na	Z osa- dem J ₂
I	0,9 : 2	+	—	1 : 2	+	—	1,1 : 2	±	+	1,5 : 2	—	++
II	0,9 : 2	+	—	1 : 2	+	—	1,1 : 2	±	+	1,5 : 2	—	++
III	0,9 : 2	+	—	1 : 2	+	—	1,1 : 2	±	+	1,5 : 2	—	++

1) I — $C_9H_{19}-C_6H_4-(OC_2H_4)_8-OH$

2) II — $CH_3(CH_2)_{17}-(OC_2H_4)_8-OH$

3) III — $CH_3(CH_2)_{16}-CONH-(C_2H_4O)_{36}-H$

4) SM — stosunek molowy,

5) Ja — jod aktywny w postaci KJ_3

6) NJ — nośnik jodu

7) SM $\frac{J_a}{NJ}$ — stosunek molowy jodu aktywnego do nośnika jodu

8) „+” — tak

9) „—” — nie

Stwierdzono, że stabilne kompleksowe związki jodu można uzyskać tylko wtedy, gdy stosunek moliowy J_2 do niejonowych związków powierzchniowoczynnych nie przekracza 1:2. Gdy ilość dodawanego jodu będzie wyższa niż 1:2 następuje wydzielanie się niezwiązanego jodu w postaci osadu i ciecz mętnieje. Synteza według wynalazku jodowych związków kompleksowych przebiega następująco: Do nasyconego roztworu wodnego jodku metalu alkalicznego lub metali ziem alkalicznych mieszając, w temperaturze od 0°C do 70°C wprowadza się w ilości stechiometrycznej lub zbliżonej do stechiometrycznej jod metaliczny otrzymując trójjodowy jon kompleksowy J_3^- . Otrzymany jon kompleksowy dozuje się do bezwodnego lub mało zawodnionego niejonowego związku powierzchniowoczynnego w ilościach nie większych niż 1 gromacząsteczka J_3^- na dwie gramocząsteczki związku powierzchniowoczynnego. Reakcję prowadzi się w temperaturze nie przekraczającej 70°C, a temperaturę reguluje się stosując odpowiednie dozowanie J_3^- i chłodzenie.

Sporządzone sposobem według wynalazku jodowe związki kompleksowe z niejonowymi związkami powierzchniowoczynnymi przygotowuje się do bezpośredniego użytku przez ich rozpuszczenie w wodzie z ewentualnym dodatkiem ogólnie znanych środków pomagających ich działanie drobnoustrojobójcze i myjące, jak: kwasy alkiloarylosulfonowe i alkilosulfonowe ich alkaliczne sole, alkiloloamidy kwasów tłuszczowych, karboksymetyloceululoza itp. Sposób według wynalazku pozwala uzyskać trwałe jodowe związki kompleksowe, o silnych właściwościach bakteriogrybo- i wirusobójczych w połączeniu z właściwościami myjącymi, które nie wykazują działań ubocznych, nie wywołują podrażnienia skóry i błon śluzowych oraz nie są toksyczne dla organizmów stałocieplnych. Na bazie tych związków można wytwarzać szeroką gamę preparatów dezynfekujących i myjąco-dezynfekujących, które mogą być stosowane w weterynarii, medycynie, rolnictwie, w przemyśle mleczarskim, mięsny, w wielu gałęziach przemysłu spożywczego w gospodarce komunalnej i transporcie.

Wymienione działanie myjąco-dezynfekujące preparatów sporządzonych na bazie związków otrzymanych sposobem według wynalazku ustalono w oparciu o przeprowadzone badania. Badania te polegały na:

1) określeniu drobnoustrojobójczości w stosunku do zastosowanych bakterii i grzybów w zależności od stężenia jodu aktywnego, temperatury, czasu i pH,

2) określeniu zdolności myjącej, polegającej na usuwaniu tłuszczu i białka mlecznego z powierzchni szkła w zależności od rodzaju związku powierzchniowoczynnego, dodatków pomagających, stężenia, pH i temperatury kąpeli, a także rodzaju i warunków tworzenia się zabrudzeń mlecznych.

Niżej podane przykłady objaśniają bliżej sposób wytwarzania związków jodu, ich strukturę i działanie myjąco-dezynfekujące.

Przykład I. 6,6 kg jodku potasu rozpuszcza się w 4,6 kg wody. Do roztworu dodaje się 10,12 kg jodu metalicznego, utrzymując w czasie reakcji chemicznej temperaturę nie wyższą niż 70°C. Otrzy-

many roztwór trójjodku potasu wprowadza się do reaktora z mieszadłem, zawierającego 100 kg alkoholu laurylowego zetyfikowanego glikolem dziesięcioetylenowym. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się tak, aby jej temperatura nie przekroczyła 70°C. W wyniku reakcji otrzymuje się ciekły jodowy związek kompleksowy, który rozpuszcza się w wodzie bez oznak rozkładu. Tak otrzymany związek rozcieńcza się do bezpośredniego użytku wodą w stosunku 1:5 do 1:200 części wagowych.

Strukturę otrzymanego ciekłego jodowego związku kompleksowego ustalono na podstawie analizy jego widma (NMR). Okazało się, że różnica między widmem tego jodowego związku a widmem samej czystej substancji powierzchniowoczynnej jest taka sama jak widm kompleksu jodowego nr 2 układu wzorcowego i czystego związku alkoholoeterowego. Ze względu na obecność jodu w otoczeniu atomu grupy OH — sygnał tej grupy wytworzonego związku uległ przesunięciu w dół pola o $\Delta\delta = 0,67$ ppm (spadek od 5,05 do 4,38). Jest to spadek typowy dla koordynacyjnego wiązania jodu z wodorem grupy OH na końcu łańcucha poliglikolowego.

Przykład II. 1,30 kg jodku potasu rozpuszcza się w 0,9 kg wody. Do roztworu dodaje się mieszając 7,97 kg jodu metalicznego utrzymując temperaturę nie wyższą niż 70°C. Otrzymany roztwór trójjodku potasu wprowadza się do reaktora z mieszadłem zawierającego 10 kg alkoholu oktylodecyłowego zetyfikowanego glikolem osiemnastoetylenowym i 5 kg alkoholu laurylowego zetyfikowanego glikolem dziesięcioetylenowym.

Mieszaninę reakcyjną chłodzi się tak, aby jej temperatura nie przekroczyła 70°C. W wyniku reakcji otrzymuje się ciekłe jodowe związki kompleksowe, rozpuszczalne w wodzie bez oznak rozkładu. Tak otrzymane związki kompleksowe rozcieńcza się do bezpośredniego użytku wodą w stosunku od 1:5 do 1:200 części wagowych. W widmie NMR otrzymanego ciekłego jodowego związku kompleksowego obserwuje się przesunięcie sygnału grupy OH w dół pola o $\Delta\delta = 0,66$ ppm (spadek od 5,05 do 4,39 ppm). Tego rodzaju zmiana sygnału grupy OH jest typowa dla wiązania OH...J—J...OH...

Przykład III. Sporządzenie preparatu myjąco-dezynfekującego na bazie jodowego związku kompleksowego z dodatkiem substancji pomagających: 1,5 kg jodku sodu rozpuszcza się w 1,15 kg wody. Do roztworu dodaje się 2,54 kg jodku metalicznego, utrzymując w czasie reakcji temperaturę nie wyższą niż 70°C. Otrzymany roztwór trójjodku sodowego wprowadza się do reaktora z mieszadłem zawierającego 10 kg alkoholu izotridecyłowego zetyfikowanego glikolem dziesięcioetylenowym i 10 kg monoetanoloamidu kwasów łojowych oksyetylenowanego 35 molami tlenu etylenu. Mieszaninę chłodzi się tak, aby jej temperatura nie przekroczyła 70°C. W wyniku reakcji otrzymuje się ciekły jodowy związek kompleksowy, rozpuszczalny w wodzie bez oznak rozkładu, do którego dodaje się jako środek pomagający 5 kg dodecylobenzenosulfonianu sodowego. Tak otrzymany preparat, zależnie od przeznaczenia, rozcieńcza się wodą w stosunku od 1:5 do 1:200 części wagowych.

Przykład IV. 0,57 kg jodku litu rozpuszcza się

w 0,5 kg wody. Do roztworu dodaje się 1,1 kg jodu metalicznego, utrzymując w czasie reakcji temperaturę nie wyższą niż 70°C. Otrzymany roztwór trójjodku sodowego wprowadza się do reaktora z mieszadłem zawierającego 5 kg alkoholu laurylowego zetyfikowanego glikolem dziesięcioetylenowym i 10 kg alkoholu okta-decyłowego zetyfikowanego glikolem osiemnastoetylenowym. Mieszaninę chłodzi się tak, aby jej temperatura nie przekroczyła 70°C. W wyniku reakcji otrzymuje się ciekłe jodowe związki kompleksowe rozpuszczalne w wodzie bez oznak rozkładu, zależnie od przeznaczenia, rozcieńcza się je wodą w stosunku od 1:5 do 1:200 części wagowych. Analiza widma (NMR) potwierdza kompleksową budowę otrzymanego związku.

Przykład V. 1,16 kg jodku potasu rozpuszcza się w 0,83 kg wody. Do roztworu dodaje się mieszając 1,78 kg jodku metalicznego utrzymując temperaturę nie wyższą niż 70°C. Otrzymany wodny roztwór trójjodku potasu wprowadza się do reaktora z mieszadłem, zawierającego 5 kg lanoliny zetyfikowanej glikolem siedemdziesięciopięcioetylenowym, 10 kg alkoholu laurylowego zetyfikowanego glikolem dziesięcioetylenowym i 8 kg eteru mono-n-okta-decyłowego glikolu osiemnastoetylenowego. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się tak, aby temperatura jej nie przekroczyła 70°C (optymalna 35–40°C). W wyniku reakcji otrzymuje się związki kompleksowe jodu z substancjami powierzchniowo-czynnymi, rozpuszczalne w wodzie bez oznak rozkładu. Otrzymane organiczne związki kompleksowe jodu rozpuszcza się w wodzie w odpowiednim stosunku, zależnym od przeznaczenia. Analiza widma (NMR) potwierdza kompleksową strukturę wytworzonego związku.

Przykład VI. 1,14 kg jodku potasu rozpuszcza się w 0,82 kg wody. Do roztworu dodaje się 2,88 kg jodu metalicznego, utrzymując temperaturę reakcji nie wyższą niż 70°C (optymalna 35–40°C). Otrzymany roztwór trójjodku potasowego wprowadza się do reaktora z mieszadłem, zawierającego 5 kg eteru trzypięciopięcioetylenowego stearynomonoetanoloamidu, 5 kg eteru mono-n-okta-decyłowego glikolu osiemnastoetylenowego i 10 kg eteru mono-n-dodecyłowego glikolu dziesięcioetylenowego. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się tak, aby jej temperatura w czasie reakcji nie przekroczyła 70°C (optymalna 35–40°C). W wyniku reakcji otrzymuje się związki kompleksowe jodu ze związkami powierzchniowo-czynnymi, rozpuszczalne w wodzie bez oznak rozkładu. Otrzymane organiczne związki kompleksowe jodu rozpuszcza się w wodzie w odpowiednim stosunku, zależnym od przeznaczenia preparatu. Analiza widma (NMR) potwierdza kompleksową strukturę uzyskanego związku.

Przykład VII. 0,7 kg jodku potasowego rozpuszcza się w 0,5 kg wody. Do roztworu dodaje się mieszając 1 kg jodu metalicznego utrzymując temperaturę reakcji nie wyższą niż 70°C. Otrzymany roztwór trójjodku potasowego wprowadza się do reaktora z mieszadłem, zawierającego 5,3 kg glikolu studwudziestuetylenowego i 10 kg eteru mono-n-dodecyłowego glikolu dziesięcioetylenowego. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się tak, aby jej temperatura w czasie reakcji nie przekroczyła 70°C. W wy-

niku reakcji otrzymuje się związki kompleksowe jodu z substancjami powierzchniowo-czynnymi rozpuszczalne w wodzie. Analiza widma (NMR) potwierdza kompleksową strukturę wytwarzanego związku.

Przykład VIII. 1,44 kg jodku potasu rozpuszcza się w 1,02 kg wody. Do roztworu dodaje się 2,2 kg jodu metalicznego utrzymując temperaturę reakcji nie wyższą niż 70°C. Otrzymany roztwór trójjodku potasowego wprowadza się do reaktora z mieszadłem, zawierającego 15 kg alkoholu laurynowego etoksyłowanego dziesięcioma molami tlenu etylenu oraz dwunastoma molami tlenu propylenu i 18 kg alkoholi łojowych etoksyłowanych 12 molami tlenu etylenu i 15 molami tlenu propylenu.

Mieszaninę reakcyjną chłodzi się tak, aby jej temperatura nie przekroczyła 70°C. W wyniku reakcji otrzymuje się związki kompleksowe jodu ze związkami powierzchniowo-czynnymi, rozpuszczalne w wodzie. Analiza widma (NMR) potwierdza kompleksową strukturę wytworzonych związków.

Przykład X. Przebadano w sposób znany działanie drobnoustrojobójcze preparatów jodoforowych, w stosunku do testowanych bakterii i grzybów. Przeprowadzono badania w zakresie wpływu:

- a) stężenia jodu aktywnego,
- b) temperatury,
- c) czasu,
- d) pH

na zdolność drobnoustrojobójczą na przykładzie jodoforu uzyskanego z alkoholu okta-decyłowego zetyfikowanego glikolem osiemnastoetylenowym.

ad a) Badania w zakresie wpływu stężenia jodu aktywnego na zdolność drobnoustrojobójczą jodoforu przeprowadzono przy następujących założeniach:

- stężenie roztworów drobnoustrojobójczych: 0,85, 170, 225, 340, 510 ppm w przeliczeniu na jod aktywny,
- pH — charakterystyczne dla danego stężenia jodoforu,
- temperatura działania roztworów bakteriobójczych — 20°C,
- czas działania roztworów bakteriobójczych — 5 minut,
- podłoża do hodowli drobnoustrojów: bakterie-agar odżywczy, agar z 5% krwi baraniej, bulion o pH 7,2–7,6, podłoże Loevensteina, grzyby — agar Sabourando, bulion Sabourando.

Drobnoustrojobójczość poszczególnych próbek jodoforu (w %) obliczono według wzoru:

$$Db = \frac{(K_k - K_i)}{K_k} \cdot 100$$

gdzie:

- Db — drobnoustrojobójczość w %,
- K_i — liczba komórek drobnoustrojów, które przeżyją przy działaniu określonego roztworu jodoforu w określonych warunkach,
- K_k — liczba żywych komórek drobnoustrojów, na które nie działano jodoforem (kontrola).

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelicy 2.

Tablica 2.
Wpływ stężenia JA na działanie bakteriobójcze jodoformu

L.p.	Drobnoustroje testowe	Drobnoustrojebójczość w % przy stężeniu JA:					
		0 ppm	85 ppm	170 ppm	225 ppm	340 ppm	510 ppm
1	Bacillus subtilis	0	53	70	87	99,8	100
2	Streptococcus faecalis	0	27	50	75	100	100
3	Erisipelothrix insidiosa	0	18	43	70	95	100
4	Escherichia coli	0	25	36	53	99,9	100
5	Salmonella cholerae suis	0	25	25	50	82	100
6	Pseudomonas aeruginosa	0	25	76,5	88	97	100
7	Proteus vulgaris	0	25	50	100	100	100
8	Staphylococcus aureus	0	25	74	86	99,9	100
9	Candida albicans	0	99	99,5	99,6	100	100
10	Aspergillus fumigatus	0	99,6	99,6	100	100	100

b) Badania wpływu temperatury działania jodoformu na jego zdolność drobnoustrojebójczą przeprowadzono przy założeniach:

— temperatura działania roztworów drobnoustrojebójczych: 15, 20, 25, 30, 35°C,

— stężenie jodoformu — 170 ppm jodu aktywnego,
— pozostałe założenia — jak w punkcie a).

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 3.

35

Tablica 3
Wpływ temperatury na działanie bakteriobójcze jodoformu

L.p.	Drobnoustroje testowe	Drobnoustrojebójczość średnio w %				
		15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
1	Bacillus subtilis	70	70	70	70	70
2	Streptococcus faecalis	52	52	52	52	52
3	Erisipelothrix insidiosa	50	50	50	50	50
4	Escherichia coli	37	39	38	36	37
5	Salmonella cholerae suis	25	28	24	26	25
6	Pseudomonas aeruginosa	74	76	75	74	75
7	Proteus vulgaris	49	50	50	48	50
8	Staphylococcus aureus	75	74	76	75	75
9	Candida albicans	99,5	100	99,6	99,7	100
10	Aspergillus fumigatus	99,6	99,7	100	99,6	99,6

c) Badania zależności zdolności drobnoustrojebójczej jodoformu od czasu jego działania przeprowadzono w następujących warunkach:

— czas działania roztworów jodoformowych: 1, 3, 5, 10, 20 i 30 min.,

— stężenie roztworów drobnoustrojebójczych: 170 ppm jodu aktywnego,
— temperatura działania jodoformu: 20°C,
— pozostałe parametry — jak w punkcie a).

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 4.

65

Tablica 4

Wpływ czasu na działanie bakteriobójcze jodoformu

L.p.	Drobnoustroje testowe	Drobnoustrojowość w % przy czasie działania w min.					
		1	3	5	10	20	30
1	<i>Bacillus subtilis</i>	75	79	87	99	99,4	99,8
2	<i>Streptococcus faecalis</i>	21	46	49	55	64	67
3	<i>Erysipelothrix insidiosa</i>	16	34	42	71	93	100
4	<i>Escherichia coli</i>	2	5	22	32	48	55
5	<i>Salmonella cholerae suis</i>	3	7	24	33	47	51
6	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	25	49	76	94	95	95,5
7	<i>Proteus vulgaris</i>	14	32	48	68	71	75
8	<i>Staphylococcus aureus</i>	28	57	71	80	91	95
9	<i>Candida albicans</i>	76	88	98	99,5	100	100
10	<i>Aspergillus fumigatus</i>	73	87	99,5	100	100	100

d) Badania wpływu pH na drobnoustrojowość jodoformu wykonano przy następujących założeniach:
 — pH preparatów jodoformowych: 1, 3, 6 i 9,
 — stężenie roztworów jodoformowych — 170 ppm,

— pozostałe założenia — jak w punkcie a).
 Regulację pH prowadzono przy pomocy kwasu ortofosforowego i trójpolifosforanu sodu.
 Otrzymane wyniki przedstawiono w tablicy 5.

35

Tablica 5

Wpływ pH na działanie bakteriobójcze jodoformu

L.p.	Drobnoustroje testowe	Drobnoustrojowość w % przy pH			
		1	3	6	9
1	<i>Bacillus subtilis</i>	99,9	99,9	70,0	100
2	<i>Streptococcus faecalis</i>	100	100	52	100
3	<i>Erysipelothrix insidiosa</i>	100	100	50	100
4	<i>Escherichia coli</i>	100	99,6	25	100
5	<i>Salmonella cholerae suis</i>	100	100	25	99,8
6	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	100	100	77,5	99,9
7	<i>Proteus vulgaris</i>	100	100	50	99,3
8	<i>Staphylococcus aureus</i>	100	99	74	99,9
9	<i>Candida albicans</i>	99	99	99,5	98
10	<i>Aspergillus fumigatus</i>	99,7	99,7	99,6	99

Przedstawione wyniki pozwalają stwierdzić, że wzrost stężenia jodoformu powoduje wprost proporcjonalny wzrost jego zdolności biobójczej mikroorganizmów — aż do pewnego stężenia granicznego, po przekroczeniu którego dalszy wzrost stężenia po-

woduje minimalny lub zerowy przyrost zdolności drobnoustrojowej jodoformu. Zmiana temperatury w granicach 15—35°C nie wpływa na działanie drobnoustrojowe przy stałym stężeniu jodoformu. Zdolność drobnoustrojowa przy stałym stężeniu

65

jodu aktywnego i stałej temperaturze jest funkcją czasu.

Rosnie ona silnie przy działaniu jodu w okresie do 15 minut, przy czym szybkość wzrostu jest różna dla różnych organizmów. Grzyby wykazują wyraźnie mniejszą odporność na działanie jodoforów niż bakterie. Działanie bakteriobójcze jodoforu jest odwrotnie proporcjonalne do wartości pH — najpierw następuje spadek drobnoustrojowości aż po pH 6—7, a następnie jej wzrost.

Podsumowując — działanie drobnoustrojób jodoforów zależy od ich stężenia, pH oraz czasu ich kontaktu z mikroorganizmami, a nie zależy od temperatury w granicach 15—35°C i jest różne w stosunku do różnych szczepów drobnoustrojów.

Przykład X. Przeprowadzono w sposób znany zdolność myjącą, polegającą na usuwaniu tłuszczu i białka mlecznego z powierzchni szkła przez preparaty jodoforowe zawierające jodowe związki kompleksowe z substancjami powierzchniowo-czynnymi, otrzymane sposobem według wynalazku, stosując jako metodę oceny pomiar zwilżalności szkła metodą wagową. Jako podstawowe składniki preparatów zastosowano związki kompleksowe jodu z następującymi związkami powierzchniowo-czynnymi:

- I — nonylofenol zeteryfikowany glikolem ośmioetylenowym,
- II — alkohol oktaacylowy zeteryfikowany glikolem 18-etylenowym,
- III — monoetanoloamid kwasów łojowych zeteryfikowany glikolem trzydziestopięcioetylenowym.

Do każdego związku kompleksowego dodano kolejno następujące procentowe (wagowe) ilości dodatków wspomagających:

- 1—100% etanolu,
- 2—20% dwuetanoloamidu kwasu laurylowego,
- 3—15% karboksymetylocelulozy,
- 4—10% siarczamu sodowego alkoholu laurylowego,
- 5—10% dodecylobenzenosulfonianu sodowego,
- 6—30% siarczamu sodowego alkoholu laurylowego,
- 7—30% dodecylobenzenosulfonianu sodowego,
- 8—60% siarczamu sodowego alkoholu laurylowego,
- 9—60% dodecylobenzenosulfonianu sodowego,
- 10—60% kwasu dodecylobenzenosulfonowego.

Z każdego ze związków kompleksowych uzyskano 10 kompozycji jodoforowych środków myjących, które rozcieńczono wodą do stężenia 150 ppm jodu aktywnego i przy tym stężeniu badano wpływ dodatków wspomagających na własności myjące jodoforów. Równocześnie w tych samych warunkach przebadano własności myjące związków kompleksowych jodu z substancjami powierzchniowo-czynnymi. Temperatura roztworów myjących wynosiła 30°C, pH — charakterystyczne dla danego stężenia jodoforu.

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 6.

Jak wynika z przedstawionych rezultatów preparaty jodoforowe uzyskane na bazie związków kompleksowych jodu z substancjami powierzchniowo-czynnymi wykazują bardzo dobre własności myjące (wyrażone jako zwilżalność szkła w %). Działanie myjące jodoforów w układach z tłuszczem

Tablica 6

Wpływ dodatków wspomagających na własności myjące związków kompleksowych jodu ze związkami powierzchniowo-czynnymi

Zabrudzenie	Dodatek wspomagający	Zwilżalność szkła w %		
		I	II	III
mleko spożywcze o zawartości tłuszczu 2% i kwasowości 6,5—7,4°SH wg PN-61/A-86003	1	91,26	74,51	72,84
	2	91,74	75,82	59,83
	3	93,43	78,38	66,91
	4	92,06	81,43	78,38
	5	92,11	83,04	80,45
	6	92,49	84,39	86,28
	7	93,11	85,37	87,45
	8	93,60	86,61	88,88
	9	96,74	90,22	90,00
	10	97,46	91,92	91,46
śmietana spożywcza o zawartości 18% tłuszczu i kwasowości 12°SH według PN-70/A-86050	bez dodatków	95,29	79,56	62,65
	1	88,72	69,51	58,33
	2	89,10	70,97	47,56
	3	92,16	71,96	54,76
	4	89,99	74,34	61,54
	5	90,42	76,42	63,98
	6	91,39	78,54	71,89
	7	91,98	79,92	76,41
	8	92,26	81,80	80,15
	9	93,45	85,63	84,59
	10	95,32	87,20	86,05
	bez dodatków	83,24	77,46	64,09

i białkiem mlecznym jest funkcją wielu zmiennych, takich jak budowa chemiczna jodoforu, jego stężenie w kąpiel myjącej, pH i temperatura kąpeli, rodzaj i warunki tworzenia się usuwanych zabrudzeń mlecznych (przede wszystkim zawartość tłuszczu w zabrudzeniach, i ich stopnia rozkładu biochemicznego oraz czasu trwania procesu ich przysychania do brudzonej powierzchni) i innych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania jodowych związków kompleksowych z substancjami powierzchniowo-czynnymi o wzorze ogólnym

$R-(OCnH_{2n})_y-OH \dots J-J \dots OH-(CnH_{2n}O)_y-R$
gdzie:

R — oznacza rodnik alkilowy, aryłowy, alkiloaryłowy lub alkiloloamidowy o ilości atomów węgla od 3—34

n — 2—4

y — oznacza ilość grup oksyalkilowych 1—120

znamienny tym, że na bezwodne lub mało zawodnione niejonowe związki powierzchniowo-czynne działa się jonem trójjodowym J_3 , otrzymywanym w reakcji jodu na nasycony wodny roztwór jodku metali alkalicznych lub ziem alkalicznych użytych w ilościach w przybliżeniu stechiometrycznych w temperaturze 0—70°C, przy czym na 1 gram cząsteczkę tak otrzymanego jonu trójjodowego J

stosuje się 2 gramocząsteczki wymienionych związków powierzchniowo-czynnych, a proces prowadzi się w temperaturze 0—70°C.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że

jako niejonowe związki powierzchniowo-czynne stosuje się oksyalkilowane alkohole tłuszczowe, oksyalkilowane alkilofenole, oksyalkilowane amidy i aminy kwasów tłuszczowych.