



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012119073/04, 12.11.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.11.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
12.11.2009 DE 102009052667.6

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2013 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 27.08.2015 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2009/027186, A2, 05.03.2009. RU 2264337, C1, 20.11.2005. KR 924273, B1, 30.10.2009. JP 61006383, A, 13.01.1986. He, B. et.al. Preparation of antimicrobial-wet strength polymer and its polyelectrolyte complex as novel functional additives. 63rd Appita Annual Conference and exhibition, Melbourne, 19-22 aprel 2009

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 13.06.2012

(86) Заявка РСТ:
DE 2010/001317 (12.11.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/057611 (19.05.2011)Адрес для переписки:
191002, Санкт-Петербург а/я 5, ООО "Ляпунов и партнеры"

(54) ПОЛИМЕРЫ ИЛИ ОЛИГОМЕРНЫЕ АКТИВНЫЕ АГЕНТЫ, ОБЛАДАЮЩИЕ БИОЦИДНЫМ ЭФФЕКТОМ, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ ПОЛИМЕРНЫЙ ИЛИ ОЛИГОМЕРНЫЙ АКТИВНЫЙ АГЕНТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полимерным или олигомерным активным агентам, обладающим биоцидным эффектом, к способу их получения, к вариантам композиций для изготовления пластиковых объектов, обладающих биоцидным эффектом, к способу получения таких композиций, а также к применению полимерного или олигомерного активного агента и

(72) Автор(ы):
ГРАЙНЕР Андреас (DE),
АГАРВАЛЬ Зеема (DE),
МАТТАЙС Клаудия (DE)

(73) Патентообладатель(и):
ФИЛИППС-УНИВЕРСИТЕТ МАРБУРГ
(DE)

R U 2 5 6 1 6 0 6 C 2

R U 2 5 6 1 6 0 6 C 2

композиции. Полимерные или олигомерные активные агенты в виде сополимеров получают реакцией поликонденсации соли присоединения кислоты гуанидина со смесью аминов, содержащей один первый компонент и по меньшей мере один второй компонент. Первый компонент представляет собой 4,4'-метиленбис (циклогексиламин). Второй компонент выбирают

R U 2 5 6 1 6 0 6 C 2

из группы, включающей диэтилентриамин, гексаметилендиамин, триэтиленгликольдиамин. Либо первый компонент представляет собой диэтилентриамин, а второй компонент представляет собой гексаметилендиамин и триэтиленгликольдиамин. При этом первый компонент отличается от второго компонента. Способ получения полимерных или олигомерных активных агентов заключается в том, что к одному эквиваленту гуанидингидрохlorida добавляют один эквивалент смеси аминов и нагревают до температуры от 140°C до 180°C. Далее перемешивают расплав при температуре, достигнутой на предыдущей стадии до тех пор, пока реакция образования газа не завершится, но по меньшей мере в течение 5 часов. Композиция для изготовления пластиковых объектов представляет собой пластиковый гранулят. В одном из вариантов композиции содержит по меньшей мере один вышеуказанный полимерный или олигомерный активный агент и по меньшей мере один пластик, выбранный из группы, включающей полиуретан, полиолефин, поливинилхlorид, полипропилен, поликарбонат, полистирол, полиэфирсульфон, силикон и полiamид. При этом полимерный или

олигомерный активный агент ковалентно связан с пластиком. По второму варианту в качестве полимерного или олигомерного активного агента композиция содержит по меньшей мере один гомополимер, полученный реакцией поликонденсации соли присоединения кислоты гуанидина с одним индивидуальным аминным соединением - 4,4'-метиленбис(циклогексиламином) или диэтилентриамином. Способ получения композиции заключается в том, что вышеуказанный полимерный или олигомерный агент в жидкой форме смешивают с вышеуказанным термопластичным полимером. Затем гранулируют полученную смесь. Полимерный или олигомерный активный агент и композицию применяют для изготовления тканей для одежды, функциональных текстильных изделий, антибактериальной бумаги, технических фильтров, упаковочных материалов для пищи или косметических изделий и/или изделий повседневного применения в области медицины. Изобретение позволяет получить полимерные или олигомерные агенты, характеризующиеся минимальной ингибиторной концентрацией, а также получить пластик, обладающий биоцидным эффектом. 7 н. и 8 з. п. ф-лы, 2 ил., 2 табл., 4 пр.

R U 2 5 6 1 6 0 6 C 2

RUSSIAN FEDERATION



(19) RU (11) 2 561 606⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
C08G 73/02 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01)
A61J 1/00 (2006.01)
D06M 13/322 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012119073/04, 12.11.2010

(24) Effective date for property rights:
12.11.2010

Priority:

(30) Convention priority:
12.11.2009 DE 102009052667.6

(43) Application published: 20.12.2013 Bull. № 35

(45) Date of publication: 27.08.2015 Bull. № 24

(85) Commencement of national phase: 13.06.2012

(86) PCT application:
DE 2010/001317 (12.11.2010)

(87) PCT publication:
WO 2011/057611 (19.05.2011)

Mail address:
191002, Sankt-Peterburg a/ja 5, OOO "Ljapunov i
partneriya"

(72) Inventor(s):
GRAJNER Andreas (DE),
AGARVAL' Zeema (DE),
MATTAJS Klaudija (DE)

(73) Proprietor(s):
FILIPPS-UNIVERSITET MARBURG (DE)

C2
C06
16025
RU

R
U
2 5 6 1 6 0 6
C 2

(54) POLYMERS OR OLIGOMERIC ACTIVE AGENTS HAVING BIOCIDAL EFFECT, METHODS FOR PRODUCTION THEREOF AND COMPOSITION CONTAINING POLYMERIC OR OLIGOMERIC ACTIVE AGENT

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to polymeric or oligomeric active agents having a biocidal effect, a method for production thereof, versions of compositions for making plastic objects having a biocidal effect, a method of preparing said compositions, as well as use of the polymeric or oligomeric active agent and the composition. Polymeric or oligomeric active agents in the form of copolymers are obtained via polycondensation of a guanidine acid addition salt with a mixture of amines, which contains a first component and at least a second component. The first component is 4,4'-methylenebis(cyclohexylamine). The second component is selected from a group which includes diethylenetriamine, hexamethylenediamine, triethylene glycol diamine. Alternatively the first component is diethylenetriamine and the second component is hexamethylenediamine and triethylene glycol diamine.

The first component is different from the second component. A method of producing polymeric or oligomeric active agents includes adding one amine mixture equivalent to one guanidine hydrochloride equivalent and heating to temperature of 140°C to 180°C. Further, the melt is stirred at the temperature reached at the previous step until the gas formation reaction is complete, but at least for 5 hours. A composition for making plastic objects is a plastic granulate. In one version the composition contains at least one said polymeric or oligomeric active agent and at least one plastic selected from a group which includes polyurethane, polyolefin, polyvinyl chloride, polypropylene, polycarbonate, polystyrene, polyethersulphone, silicone and polyamide. The polymeric or oligomeric active agent is covalently bonded to the plastic. In the second version, the polymer or oligomeric active agent in the composition is at least

R U 2 5 6 1 6 0 6 C 2

R U 2 5 6 1 6 0 6 C 2

one homopolymer obtained via polycondensation of a guanidine acid addition salt with one separate amine compound - 4,4'-methylenebis(cyclohexylamine) or diethylenetriamine. The method of producing the composition includes mixing said polymeric or oligomeric agent in liquid form with said thermoplastic polymer. The obtained mixture is then granulated. The polymeric or oligomeric active agent and the composition are used to make fabric for clothes,

functional textile articles, antibacterial paper, process filters, packaging materials for food and cosmetic products and/or medical products for everyday use.

EFFECT: invention enables to obtain polymeric or oligomeric agents, characterised by minimum inhibitory concentration, and obtain plastic having a biocidal effect.

15 cl, 2 dwg, 2 tbl, 4 ex

Изобретение относится к полимерным или олигомерным активным агентом, обладающим биоцидным эффектом, в соответствии с ограничительной частью п.1, к способу их получения в соответствии с п.14, к композиции, содержащей полимерный или олигомерный активный агент, в соответствии с п.15 и п.21, к способу получения 5 композиции согласно настоящему изобретению в соответствии с п.22 и к применению полимерных или олигомерных активных агентов и композиции согласно настоящему изобретению в соответствии с п.п.29 и 30.

Полимерные и олигомерные активные агенты, обладающие биоцидным эффектом, например, полигуанидины, давно известны. Они пригодны для использования в широком 10 ряде областей применения.

В US 2325586 A, например, описано получение полигуанидинов и их солей с помощью процесса поликонденсации. В данном случае диамины взаимодействуют с галогенианом, в результате чего образуется цианамид. При последующей полимеризации получают желаемые полигуанидины или их соли.

15 Особым свойством этих полигуанидинов является их биоцидный эффект. В EP 0439699 A2, например, предложен раствор, включающий соли полимерного гуанидина с повышенным биоцидным эффектом.

20 В случае таких биоцидов (как и любых противомикробных активных агентов) проблему составляет быстрое приспособление микроорганизмов к соответствующим активным агентам. Поэтому разработка новых antimикробных активных агентов всегда конкурирует с развитием устойчивости соответствующих организмов-мишеней. Вследствие этого необходимо постоянно разрабатывать новые эффективные биоциды, 25 к которым микроорганизмы, развитие которых нужно подавлять, еще не адаптировались.

25 Таким образом, цель изобретения состоит в разработке новых полимерных или олигомерных активных агентов, которые обладают биоцидным эффектом. Кроме того, этот активный агент должен быть быстро доступен в больших количествах (при необходимости), и при простом, насколько возможно, способе получения. Кроме того, цель изобретения, таким образом, состоит в разработке активных агентов в форме, 30 которую легко обрабатывать и хранить. Соответственно, цель изобретения также состоит в разработке способа получения полимерных или олигомерных активных агентов, композиции, содержащей активный агент в соответствии с настоящим изобретением, и способа получения этой композиции.

Существенные признаки изобретения указаны в отличительной части пп. 1, 14, 15, 35 21, 22, 29 и 30. Частные воплощения приведены в пп.2-13, 16-20 и 23-28.

В изобретении предложены полимерные или олигомерные активные агенты, обладающие биоцидным эффектом, которые могут быть получены посредством поликонденсации соли присоединения кислоты гуанидина со смесью аминов, "содержащей по меньшей мере один диамин и/или один триамин, где по меньшей мере 40 один амин выбран из группы, включающей i) диамин, содержащий по меньшей мере один циклоалифатический остаток, и II) диалкилентриамин.

Полимерные или олигомерные активные агенты в данном случае представляют собой продукт поликонденсации соли присоединения кислоты гуанидина со смесью аминов, содержащей по меньшей мере один диамин и/или один триамин, где по меньшей 45 мере один амин выбран из 4,4'-метиленбис(циклогексиламин)а и диэтилентриамина.

В данном случае как гомополимеры, так и сополимеры являются такими, что они могут быть получены из упомянутых аминов.

В данном случае предпочтительно, чтобы соль присоединения кислоты гуанидина

представляла собой гуанидингидрохлорид.

В первом варианте осуществления полимерный или олигомерный активный агент в соответствии с настоящим изобретением представляет собой гомополимер. В данном случае смеси аминов содержат только одно индивидуальное аминное соединение.

5 Например, полимерный или олигомерный активный агент предпочтительно представляет собой поли(диэтилентриамин гуанидингидрохлорид) (PDETAG) или полииминоimidазол. Таким образом, предпочтительно, чтобы смесь аминов содержала триамин диэтилентриамин.

Гомополимер также предпочтительно представляет собой поли(4,4'-метиленбис 10 (циклогексиламин), если смесь аминов содержит диамин 4,4'-метиленбис (циклогексиламин).

В другом варианте осуществления полимерный или олигомерный активный агент в соответствии с настоящим изобретением представляет собой сополимер, например, полимерное производное гуанидина. В данном случае смесь аминов содержит по 15 меньшей мере два различных амина. Иными словами, смесь аминов содержит один первый компонент и по меньшей мере один второй компонент, где

- первый компонент представляет собой диамин или триамин, выбранные из группы, включающей диамин, содержащий по меньшей мере один циклоалиератический остаток, и диалкилентриамин, где

20 - второй компонент представляет собой диамин или триамин, выбранные из группы, включающей диамин, содержащий по меньшей мере один циклоалифатический остаток, диалкилентриамин, алкилендиамин и оксиалкилендиамин, и

- где первый компонент отличается от второго компонента. Особенно предпочтительные сополимеры представляют собой результат

25 комбинации 4,4'-метиленбис(циклогексиламина) с амином из группы, включающей диэтилентриамин, гексаметилендиамин, триэтиленгликольдиамин, и комбинации диэтилентриамина с гексаметилендиамином или триэтиленгликольдиамином.

Следовательно, в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно:

- первый компонент представляет собой диамин или триамин, выбранные из группы 30 4,4'-метиленбис(циклогексиламина) и диэтилентриамина, и

- второй компонент также представляет собой диамин или триамин, выбранные из группы 4,4'-метиленбис(циклогексиламина), диэтилентриамина, гексаметилендиамина и триэтиленгликольдиамина, и

35 - где первый компонент отличается от второго компонента. Примечательно, что первый компонент в полимерном или олигомерном активном агенте в соответствии с настоящим изобретением в первом предпочтительном полимерном воплощении представляет собой 4,4'-метиленбис(циклогексиламин), и второй компонент выбран из диэтилентриамина, гексаметилендиамина и триэтиленгликольдиамина.

Во втором предпочтительном сополимерном воплощении первый компонент 40 представляет собой диэтилентриамин, а второй компонент выбран из гексаметилендиамина и триэтиленгликольдиамина.

Вообще хорошо известно, что соотношение компонентов смеси исходных мономеров, в частности, играет существенную роль при получении сополимеров. Для воплощений полимерных или олигомерных активных агентов в соответствии с настоящим 45 изобретением, которые представляют собой сополимеры, доказано, что особенно предпочтительно, чтобы мономеры присутствовали в эквимолярном соотношении вплоть до четырехкратного избытка одного из двух мономеров, включая сам указанный четырехкратный избыток. Это означает, что первый компонент и второй компонент

присутствуют в молярном отношении от 4:1 до 1:4, предпочтительно от 2:1 до 1:2.

Также предпочтительно использовать смесь аминов и соли гуанидина в эквимолярном отношении друг к другу.

Все воплощения полимерного или олигомерного активного агента, полученного в

5 этих условиях, включают антибактериальный эффект, который возможно описать с помощью так называемой минимальной ингибиторной концентрации. Эта концентрация означает самую низкую бактерицидную концентрацию, которая ингибирует рост бактерий в определенном растворе. Минимальная ингибиторная концентрация менее 50 мкг/мл, таким образом, особенно благоприятна. Для многих конкретных воплощений,

10 включающих полимерные производные гуанидина, минимальная ингибиторная концентрация даже значительно ниже и достигает менее 10 мкг/мл или даже менее 5 мкг/мл. Чем ниже концентрация, тем лучше соответствующий активный агент пригоден для эффективного применения в качестве биоцида.

Таким образом, особенно благоприятное свойство полимерных или олигомерных

15 активных агентов в соответствии с настоящим изобретением для того, чтобы их можно было продолжительное время эффективно применять в качестве биоцида, состоит в том, что их минимальная ингибиторная концентрация составляет 50 мкг/мл или менее, предпочтительно менее 30 мкг/мл, особенно предпочтительно 10 мкг/мл или менее и в высшей степени предпочтительно менее 5 мкг/мл.

20 Другим преимуществом полимерных или олигомерных активных агентов в соответствии с настоящим изобретением является относительно простой способ получения. Он включает приведенные ниже стадии:

- Взятие одного эквивалента гуанидингидрохlorida

- Добавление одного эквивалента смеси аминов

25 - Нагревание до температуры от 140°C до 180°C, предпочтительно от 145°C до 175°C, особенно предпочтительно от 150°C до 170°C

- перемешивание расплава при температуре от 140°C до 180°C, предпочтительно от 145°C до 175°C, особенно предпочтительно от 150°C до 170°C до тех пор, пока образование газа не завершится, но в течение по меньшей мере 5 часов.

30 Такой способ также легко и практически пригоден для применения в промышленном масштабе. Как таковые, полимерные или олигомерные активные агенты в соответствии с настоящим изобретением можно получать коммерческим путем в широком масштабе без каких-либо особых усилий.

Способ несколько варьирует в зависимости от желаемого конечного продукта,

35 например, в случае получения гомополимера на основе 4,4'-метиленбис (цилогексиламин) температура реакции, например, предпочтительно составляет 170°C. Напротив, получение гомополимера на основе диэтилентриамина целесообразно осуществлять при температуре 150°C. Получение сополимеров в соответствии с настоящим изобретением, с другой стороны, предпочтительно проводят при 170°C.

40 Для этих упомянутых условий реакции совершенно неожиданно наблюдали, что, например, внутри мономерных звеньев при конденсации триаминов образовывались не только полимерные гуанидиновые структуры, но также циклические структуры, а именно иминоимидаольные структуры, что означает, что воплощения полимерного или олигомерного активного агента в соответствии с настоящим изобретением являются

45 производными не только полимерного гуанидина, но также полиминоимидаола.

Кроме полимерных или олигомерных активных агентов и способа их получения в соответствии с настоящим изобретением, согласно изобретению также предложена композиция, содержащая по меньшей мере один полимерный или олигомерный активный

агент в соответствии с настоящим изобретением, где композиция представляет собой пластиковый гранулят.

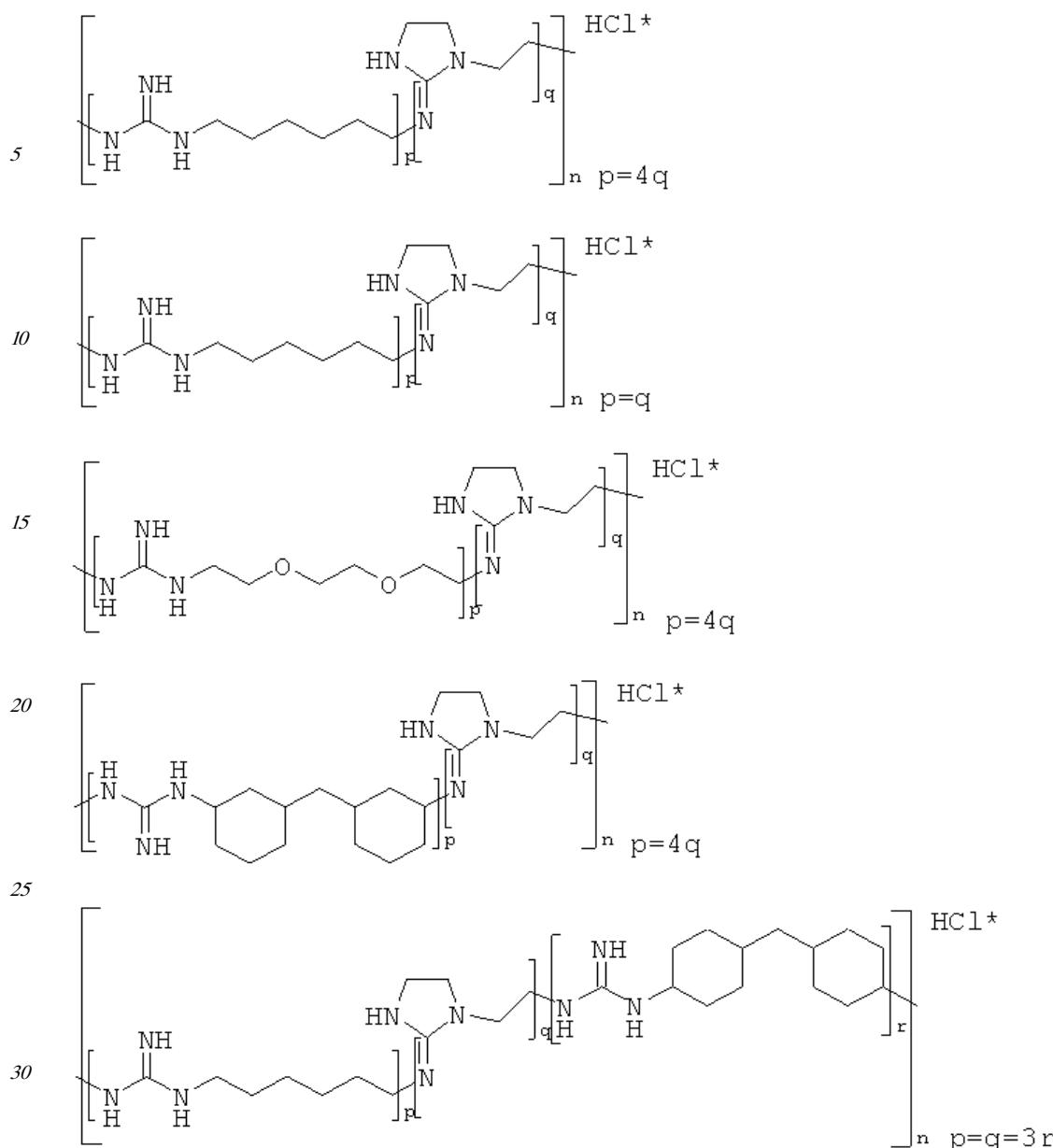
Разработка таких пластиковых гранулятов обладает преимуществами во многих отношениях. Сами эти грануляты не только легко хранить, но также легко дозировать и кроме того они могут быть легко и быстро получены. Например, они пригодны для применения при изготовлении пластиковых объектов, которые обладают соответствующим биоцидным эффектом за счет активного агента, содержащегося в них. Такие изделия пригодны для того, чтобы играть весьма полезную роль во многих областях, относящихся к повседневной жизни, таких как (канализационные) водопроводные трубы, фурнитура, ручки, санитарно-гигиенические изделия, занавески для душа, герметики, упаковка пищевых продуктов, изделия для разлива пищевых продуктов и расфасовки их под напором, аппараты для обработки пищевых продуктов, покрытия полов, ткани для уборки, моющие жидкости, сельскохозяйственные и кормовые установки, попоны для животных, ковры, подошвы обуви, изделия для чистки зубов, сосуды для питья, клавиатуры и другие устройства ввода и операционные элементы, телефонное оборудование и антибактериальная краска. Естественно, предусматриваются многие другие изделия, такие как ткани для одежды, функциональные текстильные изделия, антибактериальная бумага, технические фильтры, упаковочные материалы для косметических изделий и/или изделия повседневного применения в области медицины.

Соответственно, благоприятно, чтобы композиция также содержала по меньшей мере один пластик, предпочтительно по меньшей мере один термопластичный полимер, в частности, выбранный из полиуретана, полиолефина, поливинилхлорида, полипропилена, поликарбоната, полистирола, полизэфирсульфона, силикона и полиамида. Естественно, также предусматриваются другие полимеры, подходящие для выбора в соответствии с желаемым конкретным применением.

Таким образом, особенно предпочтительно, чтобы композиция полимерного или олигомерного активного агента была ковалентно связана с пластиком, где пластик предпочтительно представляет собой термопластичный полимер, который предпочтительно представляет собой термопластичный полимер, выбранный из группы, включающей термопластичные алифатические и алифатические/ароматические полиуретаны, алифатические и алифатические/ароматические полиэфиры, алифатические и алифатические/ароматические полиамиды, алифатические и алифатические/ароматические поликарбонаты, алифатические и алифатические/ароматические полимочевины, алифатические и алифатические/ароматические полиамидоэфиры, и где полимерный или олигомерный активный агент содержит циклические структуры в главной цепи.

Также показано, что композиции, которые доступны в виде соли гидроксида, обладают особенно хорошей биоцидной эффективностью. Например, целесообразно получать их из соответствующих галогенидов, например, хлоридов, посредством замещения основного аниона.

Кроме того, особенно предпочтительно, чтобы полимерный или олигомерный активный агент содержал структуру, которая выбрана из группы, включающей



HCl* в данном случае означает, что HCl не связан ковалентно,

п представляет собой натуральное число, предпочтительно от 1 до 20, более

35 предпочтительно от 2 до 16 и, в частности, от 3 до 8, и

р, q и r представляют собой целые числа, которые определяют предпочтительное молярное соотношение фрагментов структуры в формулах.

Композиция, содержащая по меньшей мере один полимерный или олигомерный активный агент в соответствии с одним из пп.1-13, является особенно предпочтительной и может быть получена посредством взаимодействия

40 а) полимерного или олигомерного активного агента, обладающего биоцидным эффектом, который может быть получен посредством поликонденсации соли присоединения кислоты гуанидина со смесью аминов, содержащей по меньшей мере диамин и/или триамин, где по меньшей мере один амин выбран из группы, включающей

45 i) диамин, содержащий по меньшей мере один циклоалифатический остаток, и ii) диалкилентриамин

и

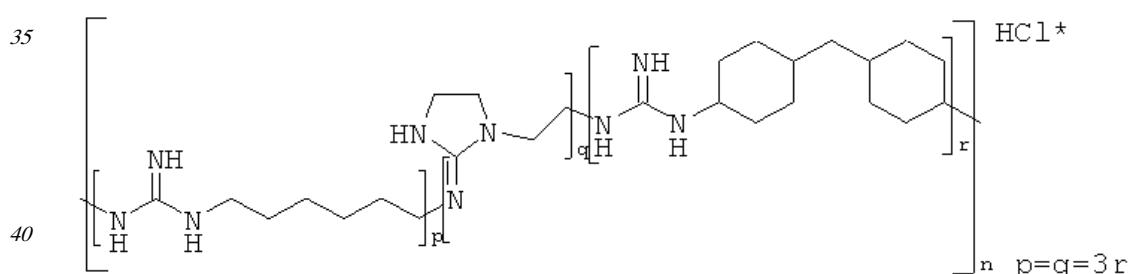
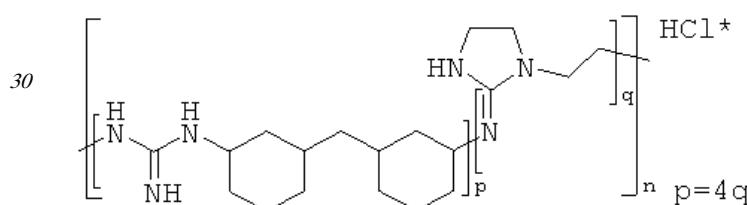
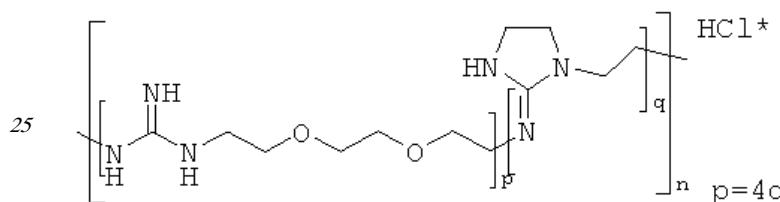
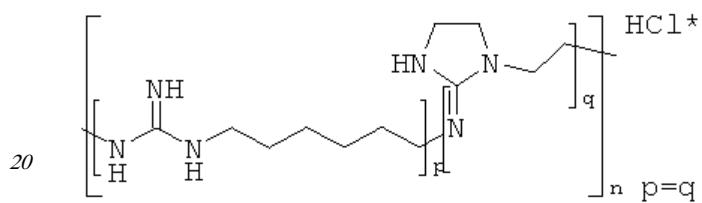
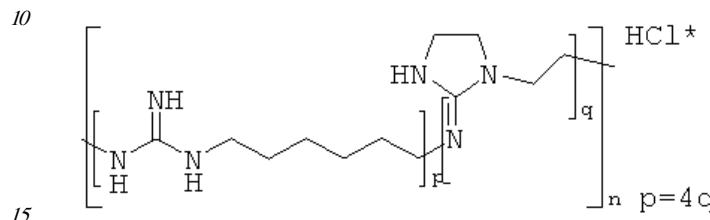
b) пластика,

где полимерный или олигомерный активный агент ковалентно связан с пластиком.

Для получения композиции, в которой полимерный или олигомерный активный

агент ковалентно связан с пластиком, сополимер формируют из компонентов, которые смешивают в процессе компаундирования, используя полимерные или олигомерные

активные агенты в соответствии с настоящим изобретением. Это имеет место, в частности, когда термопластичный полимер представляет собой термопластичный алифатический полиуретан (ТАРУ) или термопластичный алифатический/ароматический полиуретан (ТААРУ), и когда полимерный или олигомерный активный агент содержит циклическую структуру, которая выбрана из группы, включающей



где HCl^* также означает, что HCl не связан ковалентно,

н представляет собой натуральное число, предпочтительно от 1 до 20,

более предпочтительно от 2 до 16 и, в частности, от 3 до 8, и

45 р, q и r представляют собой целые числа, которые определяют

предпочтительное молярное соотношение фрагментов структуры в формулах.

Для получения такой композиции сополимер также формируют, в частности, из компонентов, смешиваемых в процессе компаундирования, когда получение

осуществляют в условиях, в которых имеет место так называемая 'реакционная обработка'. Для этого полимерный или олигомерный активный агент смешивают с термопластичным полимером, и условия реакции выбирают таким образом, чтобы полимерный или олигомерный активный агент ковалентно связывался с

5 термопластичным полимером. Это можно осуществлять, например, путем выбора термопластичного полимера таким образом, чтобы он имел реакционные группы, такие как изоцианатные группы.

Однако связывание также целесообразно осуществлять в выбранных условиях как часть реконденсации. Особенно подходящими для этого термопластичными полимерами 10 являются алифатические полиуретаны и/или ароматические и/или аралифатические полиуретаны. Полимерный или олигомерный активный агент предпочтительно подвергают взаимодействию с термопластичным полимером в жидкой форме, предпочтительно растворенным в растворителе. Неожиданно показано, что ковалентное связывание легко происходит в особенности в этих условиях. Подходящими 15 растворителями являются, например, полярные растворители, такие как спирт; однако, вода также в высшей степени пригодна.

Кроме того, предпочтительно термопластичный полимер экструдируют при температуре массы более 120°C, предпочтительно более 140°C, особенно 20 предпочтительно более 160°C, в высшей степени предпочтительно от 160°C до 300°C, и в высшей степени предпочтительно при 170°C, и к термопластичному полимеру добавляют в качестве присадки от 0,1 до 90 масс.% водного раствора, предпочтительно 20-80 масс.% водного раствора, особенно предпочтительно 30-50 масс.% водного раствора, и в высшей степени предпочтительно 40 масс.% водного раствора полимерного или олигомерного активного агента.

25 В этих реакционных условиях, в частности, наблюдают ковалентное связывание полимерных или олигомерных активных агентов в соответствии с настоящим изобретением с термопластичным полимером композиции пластикового гранулята. Это вещество в соответствии с настоящим изобретением также пригодно для весьма 30 выгодного использования в различных областях применения веществ, обладающих биоцидным эффектом. В частности, такой пластиковый гранулят, в котором полимерный или олигомерный активный агент ковалентно связан с пластиком, обладает биоцидным 35 эффектом. Особое преимущество этих пластиковых гранулятов, в которых полимерный или олигомерный активный агент ковалентно связан с термопластичным полимером, заключается в том факте, что так называемое выщелачивание биоцидных активных агентов значительно уменьшается при приведении в контакт с водой или, например, с жидкостью организма.

Пластиковый гранулят в соответствии с настоящим изобретением можно получать в форме маточной смеси. Затем ее снова разводят перед соответствующим применением. Таким образом, не имеет значения, является ли пластиковый гранулят физической 40 смесью полимерного или олигомерного активного агента в соответствии с настоящим изобретением, или полимерный или олигомерный активный агент ковалентно связан с термопластичным полимером.

Что касается самих полимерных или олигомерных активных агентов в соответствии 45 с настоящим изобретением, другое преимущество изобретения состоит в том, что пластиковый гранулят в соответствии с настоящим изобретением возможно изготовить очень быстро и просто. Способ получения пластикового гранулята включает приведенные ниже стадии:

а) Объединение и смешивание полимерного или олигомерного активного агента,

обладающего биоцидным эффектом, в соответствии с настоящим изобретением с термопластичным полимером,

б) Грануляция смеси, полученной посредством стадии а).

Таким образом, полимерный или олигомерный активный агент добавляют,

5 предпочтительно в жидкой форме, к термопластичному полимеру, и смешивание на стадии а) осуществляют в экструдере. Термопластичный полимер выбирают из группы, включающей полиуретан, полиолефин, поливинилхлорид, полипропилен, поликарбонат, полистирол, полиэфирсульфон, силикон и полиамиид.

Выясняется, что полимерные производные гуанидина в соответствии с настоящим 10 изобретением пригодны для полезного применения для изготовления тканей для одежды, функциональных текстильных изделий, антибактериальной бумаги, технических фильтров, упаковочных материалов для косметических изделий и/или изделий повседневного применения в области медицины.

Например, лабораторные халаты, перчатки, колпаки или обувь, которые пригодны 15 для использования в лабораториях или клинически стерильных зонах, и функциональные текстильные изделия, такие как маски для лица, хирургические салфетки и постельное белье, таким образом, можно изготавливать с использованием полимерных или олигомерных активных агентов в соответствии с настоящим изобретением или пластикового гранулята в соответствии с настоящим изобретением. Ткани для уборки, 20 стерильные фильтры, воздушные фильтры, поверхность фурнитуры или полок, а также занавески в лечебном учреждении также можно выгодным образом изготавливать, по меньшей мере частично, используя активные агенты в соответствии с настоящим изобретением. Их применение для изготовления упаковочных материалов для пищевых продуктов и косметики также является выгодным. В частности, полимерные или 25 олигомерные активные агенты в соответствии с настоящим изобретением выгодным образом подходят для изготовления (канализационных) водопроводных труб, фурнитуры, ручек, санитарно-гигиенических изделий, занавесок для душа, герметиков, упаковок пищевых продуктов, изделий для разлива пищевых продуктов и расфасовки их под напором, аппаратов для обработки пищевых продуктов, покрытий полов, тканей 30 для уборки, моющих жидкостей, сельскохозяйственных и кормовых установок, попон для животных, ковров, подошв обуви, изделий для чистки зубов, сосудов для питья, клавиатуры и других устройств ввода и операционных элементов, телефонного оборудования и антибактериальной краски.

То же применимо к использованию композиции в соответствии с настоящим 35 изобретением для изготовления тканей для одежды, функциональных текстильных изделий, антибактериальной бумаги, технических фильтров, упаковочных материалов для косметических изделий и/или изделий повседневного применения в области медицины.

Дополнительные характеристики, детали и преимущества изобретения понятны из 40 текста формулы изобретения и приведенного ниже описания практических воплощений.

На фигурах изображено следующее:

Фиг.1. Спектр корреляционной спектроскопии (COSY) ^1H - ^1H водного экстракта практического воплощения композиции в соответствии с настоящим изобретением, полученной из термопластичного полимера и полимерного или олигомерного активного агента в соответствии с настоящим изобретением.

Фиг.2. Спектр ^1H - ^1H COSY водного экстракта другого практического воплощения композиции в соответствии с настоящим изобретением, полученной из термопластичного полимера и полимерного или олигомерного активного агента в соответствии с

настоящим изобретением.

Воплощение 1 - Синтез поли(4,4'-метиленбис(циклогексиламин)гуанидингидрохлорида) (PMBCG) трехгорлую колбу на 100 мл, предварительно подогретую три раза, добавляют 1 эквивалент (8,12 г, 85 ммоль) гуанидингидрохлорида в противотоке аргона. Затем в перчаточном боксе добавляют 1 эквивалент (17,88 г, 85 ммоль) 4,4'-метилен(циклогексиламин).

Колба оборудована внутренним термометром и конденсатором горячего орошения, предварительно подогретым три раза, с односторонним клапаном согласно Stutz (далее в данной заявке холодильник Stutz).

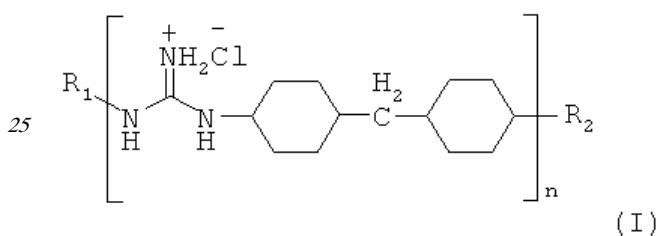
10 Реакционную смесь нагревают в масляной бане, при этом газ начинает медленно образовываться при достижении температуры 100°C и более. Когда температура повышается далее, образование газа увеличивается лишь медленно. Спустя всего 85 минут достигается температура 170°C.

Эту температуру поддерживают в течение 9 часов до окончания образования газа на основании визуального осмотра.

Расплав охлаждают до комнатной температуры путем охлаждения во льду и вакууме с масляным насосом.

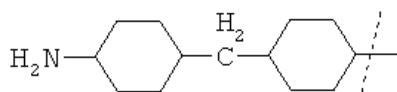
В вышеупомянутых условиях первоначальный количественный выход составляет 24,48 г прозрачного, бесцветного и хрупкого твердого вещества.

20 Структура полученного полимера может быть представлена в соответствии с формулой (I).



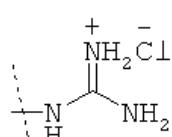
В данном случае $n=$ от 1 до 8, преимущественно от 1 до 3.

30 Оба остатка R_1 и R_2 являются такими, чтобы они могли иметь происхождение из используемого мономера и из используемого гуанидинхлорида, и, таким образом, они определены следующим образом:

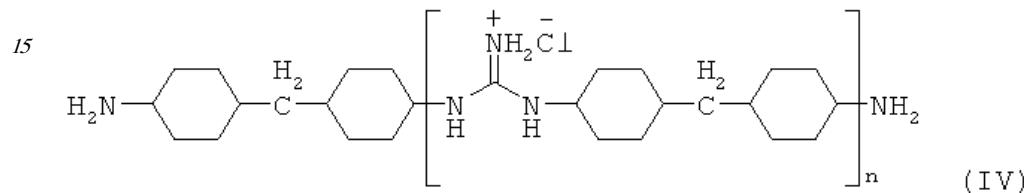
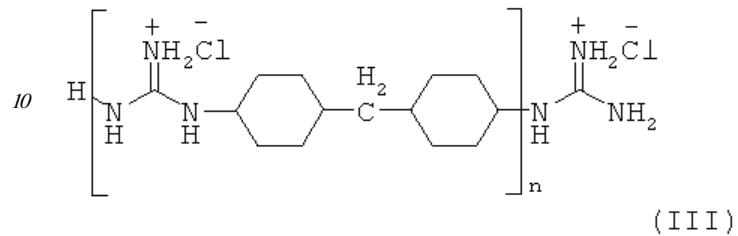
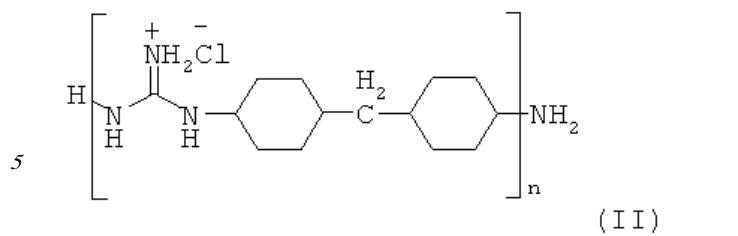


R_1 выбран из N или

И



Полученная в результате смесь продуктов, таким образом, содержит полимерные соединения в соответствии с формулами (II), (III) и (IV):



20 Формулы (I), (II), (III) и (IV) могут быть представлены альтернативно, как показано ниже, например, для формул (VIII) и (VIII'), соответственно. Положительный заряд гуанидинового звена, таким образом, не локализован, но мезомерически распределен по всем трем атомам азота.

Воплощение 2 - Синтез поли(диэтилентриамиングуанидин гидрохлорида) (PDETAG)

25 В трехгорлой колбе на 100 мл, предварительно подогретой три раза и заполненной аргоном, с внутренним термометром, холодильником Stutz и вытяжным элементом с краном нагревают 1 эквивалент (8,12 г, 85 ммоль) гуанидингидрохлорида и 1 эквивалент (8,77 г, 85 ммоль) диэтилентриамина до температуры 150°C в течение 50 минут с помощью масляной бани.

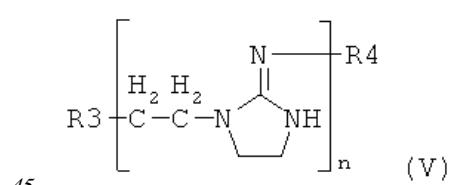
30 При достижении температуры 95°C можно наблюдать образование газа, которое быстро увеличивается, когда температура повышается далее.

Расплав поддерживают при перемешивании в течение пяти часов при 150°C до окончания образования газа.

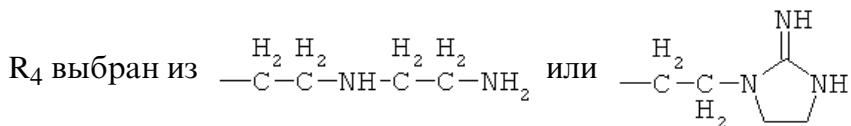
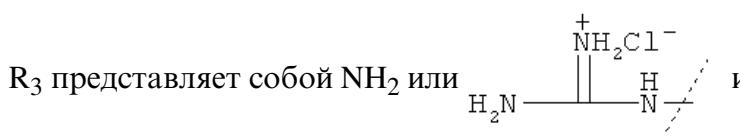
35 Расплав охлаждают до комнатной температуры при охлаждении на льду и в вакууме с масляным насосом.

В вышеупомянутых условиях первоначальный количественный выход составляет 11,96 г белого и хрупкого твердого вещества.

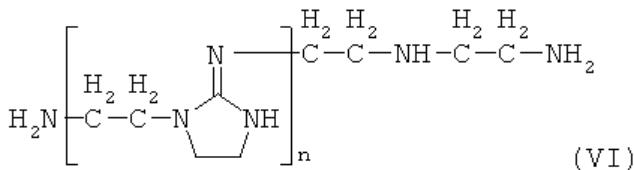
40 Повторяющееся мономерное звено полученного в результате полимерного активного агента неожиданно демонстрирует циклическую структуру в соответствии с формулой (V):



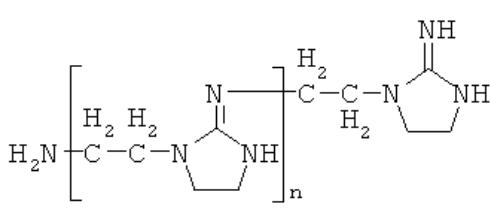
В данном случае n=от 1 до 12, преимущественно от 2 до 8.



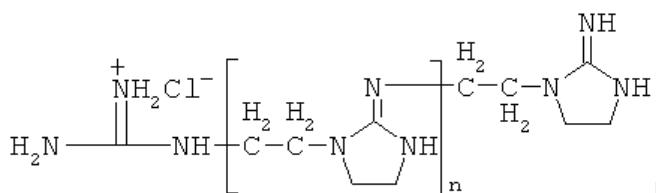
Полученная в результате смесь продуктов, таким образом, содержит полимерные соединения в соответствии с формулами (VI), (VII) и (VIII):



(VI)

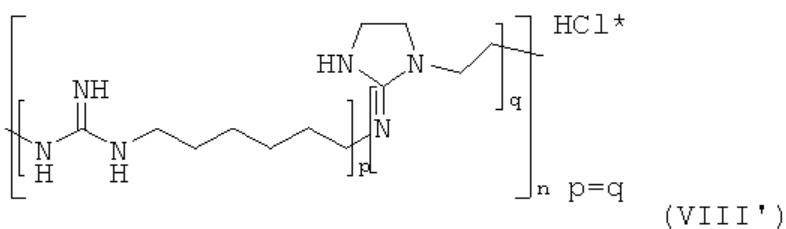


(VII)



(VIII)

Таким образом, предположительно, примерно 90% колец в формулах (VI), (VII) и (VIII) несет положительный заряд. Таким образом, также предположительно, положительный заряд не локализован на одном из атомов азота в кольце, но в действительности делокализован. Альтернативной формой представления формулы (VIII), является, таким образом, приведенная ниже формула (VIII')



(VIII')

где

 HCl^* означает, что HCl не связан ковалентно, n представляет собой натуральное число, которое имеет вышеупомянутое значение, и

р и q представляют собой целые числа, которые определяют предпочтительное молярное соотношение фрагментов структуры в формулах.

Формулы (I)-(IV) воплощения 2 также могут быть представлены аналогично, где положительный заряд мезомерически распределен по всем трем атомам азота гуанидинового звена.

Воплощение 3 - Синтез сополимеров гуанидина в соответствии с настоящим изобретением

В реакционной колбе, подготовленной в соответствии с вышеописанными воплощениями, 1 эквивалент (8,12 г, 85 ммоль) гуанидингидрохлорида и 1 эквивалент сомономеров, взятых в соотношении в соответствии с таблицей 1, соответственно, совместно нагревают до температуры 170°C в течение 30 минут с помощью масляной бани.

Расплав поддерживают при перемешивании в течение пяти часов при этой температуре. Расплав охлаждают до комнатной температуры при охлаждении во льду и вакууме с масляным насосом.

	№	Мономер 1	Мономер 2	Используемое количество мономера 1	Используемое количество мономера 2
10	C1	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	диэтилентриамин	14,30 г 68 ммоль 0,80 экв.	2,21 г 17 ммоль 0,2 экв.
	C2	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	диэтилентриамин	13,41 г 63,75 ммоль 0,75 экв.	2,77 г 21,25 ммоль 0,25 экв.
	C3	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	диэтилентриамин	11,92 г 56,67 ммоль 0,67 экв.	3,69 г 28,33 ммоль 0,33 экв.
15	C4	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	диэтилентриамин	8,94 г 42,50 ммоль 0,50 экв.	5,53 г 42,50 ммоль 0,50 экв.
	C5	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	Гексаметилендиамин	3,58 г 17,00 ммоль 0,20 экв.	7,90 г 68,00 ммоль 0,80 экв.
	C6	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	Гексаметилендиамин	4,47 г 21,25 ммоль 0,25 экв.	7,41 г 63,75 ммоль 0,75 экв.
20	C7	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	Гексаметилендиамин	5,96 г 28,33 ммоль 0,33 экв.	6,59 г 56,67 ммоль 0,67 экв.
	C8	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	Гексаметилендиамин	8,94 г 42,50 ммоль 0,50 экв.	4,94 г 42,50 ммоль 0,50 экв.
	C9	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	Гексаметилендиамин	11,92 г 56,67 ммоль 0,67 экв.	3,29 г 28,33 ммоль 0,33 экв.
25	C10	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	Гексаметилендиамин	13,41 г 63,75 ммоль 0,75 экв.	2,47 г 21,25 ммоль 0,25 экв.
	C11	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	Гексаметилендиамин	14,30 г 68,00 ммоль 0,80 экв.	1,98 г 17,00 ммоль 0,20 экв.
	C12	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	Триэтиленгликоль-диамин	13,41 г 63,75 ммоль 0,75 экв.	3,15 г 21,25 ммоль 0,25 экв.
	C13	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	Триэтиленгликоль-диамин	11,92 г 56,67 ммоль 0,67 экв.	4,20 г 28,33 ммоль 0,33 экв.
30	C14	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	Триэтиленгликоль-диамин	8,94 г 42,50 ммоль 0,50 экв.	6,30 г 42,50 ммоль 0,50 экв.
	C15	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	Триэтиленгликоль-диамин	5,96 г 28,33 ммоль 0,33 экв.	8,40 г 56,67 ммоль 0,67 экв.
	C16	4,4'-метиленбис (циклогексиламин)	Триэтиленгликоль-диамин	4,47 г 21,25 ммоль 0,25 экв.	9,45 г 63,75 ммоль 0,75 экв.
35	C17	диэтилентриамин	Гексаметилендиамин	1,75 г 17,00 ммоль 0,20 экв.	7,90 г 68,00 ммоль 0,80 экв.
	C18	диэтилентриамин	Гексаметилендиамин	2,19 г 21,25 ммоль 0,25 экв.	7,41 г 63,75 ммоль 0,75 экв.
	C19	диэтилентриамин	Гексаметилендиамин	3,69 г 28,33 ммоль 0,33 экв.	6,59 г 56,67 ммоль 0,67 экв.
	C20	диэтилентриамин	Гексаметилендиамин	5,53 г 42,50 ммоль 0,50 экв.	4,94 г 42,50 ммоль 0,50 экв.
	C21	диэтилентриамин	Триэтиленгликоль-диамин	8,30 г 63,75 ммоль 0,75 экв.	3,15 г 21,35 ммоль 0,25 экв.
	C22	диэтилентриамин	Триэтиленгликоль-диамин	7,38 г 56,67 ммоль 0,67 экв.	4,20 г 28,33 ммоль 0,33 экв.
	C23	диэтилентриамин	Триэтиленгликоль-диамин	5,53 г 42,50 ммоль 0,50 экв.	6,30 г 42,50 ммоль 0,50 экв.

Таблица 1: Соотношение компонентов смеси диаминов и триаминов, используемых в - смеси аминов, для получения сополимеров -гуанидина (экв.= эквивалент).

Понятно, что соотношение компонентов смеси двух мономеров, содержащихся в смеси аминов, составляет от 1:1 до 1:4 и от 4:1 до 1:1, соответственно.

Воплощение 4: Определение минимальной ингибиторной концентрации

С целью контроля биоцидного эффекта полимерных или олигомерных активных агентов в соответствии с настоящим изобретением соединения, полученные в соответствии с одним из вышеописанных воплощений, культивируют в бактериальной

культуральной среде, предпочтительно триптонно-соевом бульоне, и разводят до соответствующих концентраций. Эти растворители различных концентраций инокулируют супензией *Escherichia coli* и инкубируют в течение 24 ч при 37°C.

Под минимальной ингибиторной концентрацией (МИК), соответственно, понимают самую низкую концентрацию биоцида в исследуемом растворителе, при которой ингибируется рост бактерий. В соответствующем растворе не должно наблюдаться помутнения за счет роста бактерий.

Для гомополимеров, представленных в воплощениях 1 и 2, в соответствии с формулой (I) и формулой (V) и для сополимеров, полученных из сомономерных смесей С1-С23, упомянутых в воплощении 3, средние минимальные ингибиторные концентрации (МИК) приведены в таблице 2.

Соединение	МИК [мкг/мл]	Соединение	МИК [мкг/мл]
Контрольный полимер	5	C11	9,75
В соответствии с формулой (I)	5	C12	5,5
В соответствии с формулой (V)	>250	C13	8,5
C1	7,5	C14	10
C2	22,5	C15	10
C3	25	C16	10
C4	50	C17	3
C5	1,5	C18	10
C6	4,7	C19	10
C7	4,25	C20	40
C8	2,5	C21	>50
C9	3,5	C22	>50
C10	2,5	C23	>50

Таблица 2: Определение минимальной ингибиторной концентрации полимерных производных гуанидина в соответствии с настоящим изобретением (МИК=минимальная ингибиторная концентрация)

В качестве контроля использовали контрольный полимер, биоцидный эффект которого известен, и минимальная ингибиторная концентрация которого составляет 5 мкг/мл.

Понятно, что полимерные или олигомерные активные агенты в соответствии с настоящим изобретением, в частности, сополимеры в соответствии с настоящим изобретением, которые являются полимерными производными гуанидина, обладают биоцидным эффектом. В частности, сополимеры, которые содержат гексаметилендиамин в качестве второго мономера, обладают минимальной ингибиторной концентрацией даже ниже 5 мкг/мл:

Сополимер	Мономер 1	Мономер 2	Соотношение в смеси	Условия реакции	МИК
C5	MBC	HMD	1:4	5 ч, 170°C	1,5
C6	MBC	HMD	1:3	5 ч, 170°C	4,7
C7	MBC	HMD	1:2	5 ч, 170°C	4,25
C8	MBC	HMD	1:1	5 ч, 170°C	2,5
C9	MBC	HMD	2:1	5 ч, 170°C	3,5
C10	MBC	HMD	3:1	5 ч, 170°C	2,5
C17	DETA	HMD	1:4	5 ч, 170°C	3

Таблица 3: Избранные сополимеры в соответствии с настоящим изобретением с особенно низкой минимальной ингибиторной концентрацией (МИК). (MBC=4'-метиленбис(циклогексиламин), HMD=гексаметилендиамин, DETA=диэтилентриамин)

Воплощение 5 - Пластиковые грануляты с полимерным или олигомерным активным агентом, ковалентно связанным с термопластичным полимером

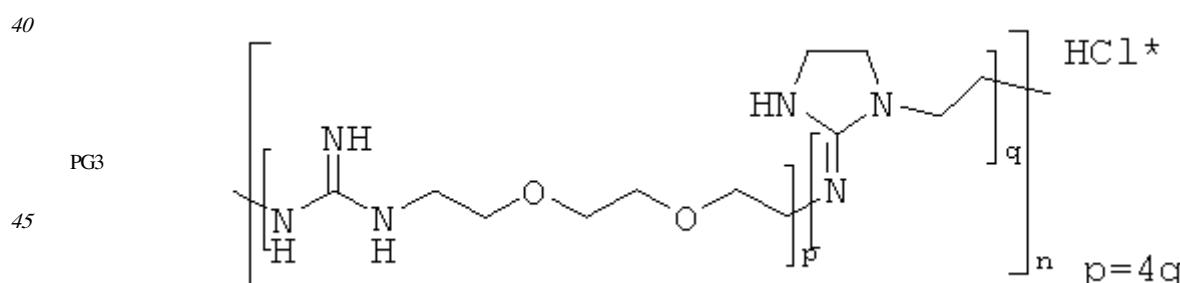
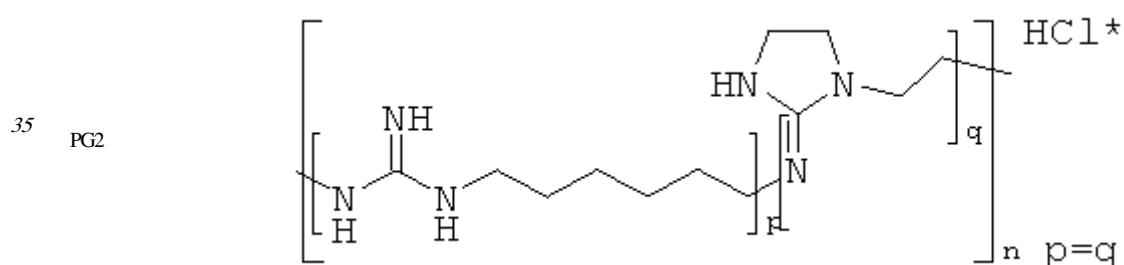
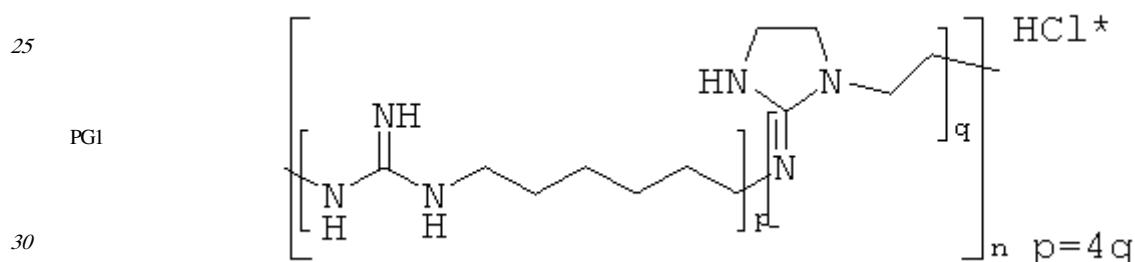
В процессе компаундирования полимерных или олигомерных активных агентов в соответствии с настоящим изобретением в термопластичных полимерах, таких как,

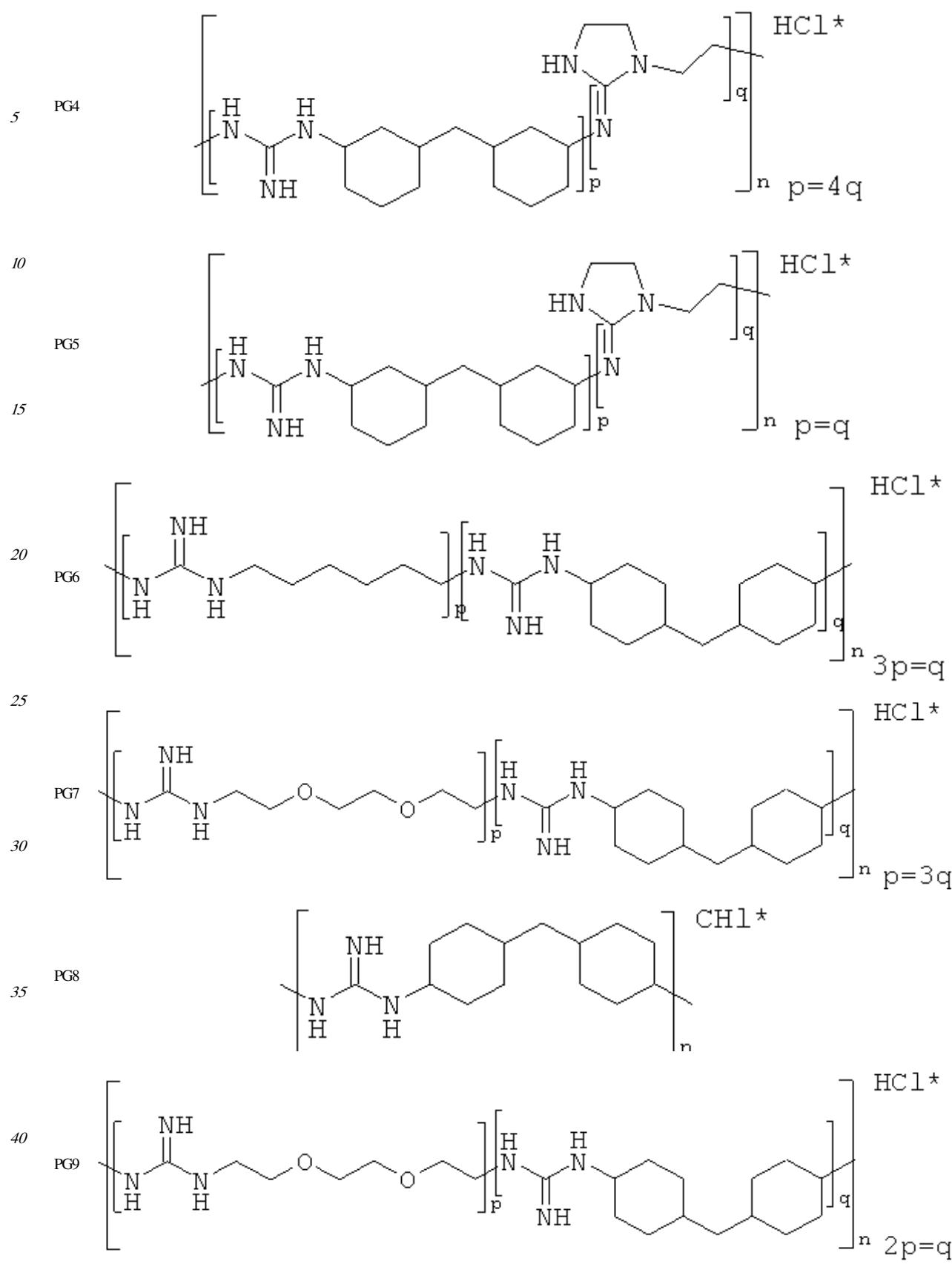
5 например, полиуретаны, в определенных условиях происходит так называемый реакционный процессинг. Полимерные или олигомерные активные агенты, таким образом, ковалентно связываются с используемыми термопластичными полимерами.

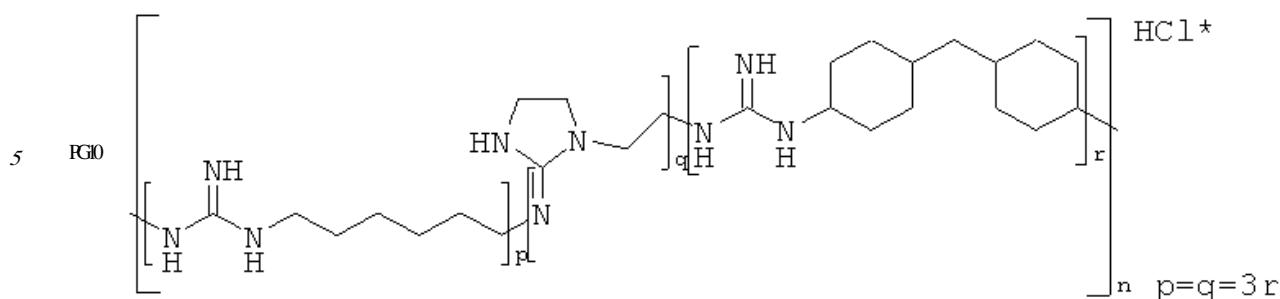
10 При соответствующем способе получения водные растворы биоцидных поликонденсатов, а именно полимерных или олигомерных активных агентов в соответствии с настоящим изобретением, совместно экструдируют с расплавами поликонденсаторов или продуктов полиприсоединения. Таким образом, новые термопластичные полимеры (биоцидные термопластичные полимеры) образуются посредством реконденсации.

15 В качестве исходных термопластичных веществ используют поликонденсаты или продукты полиприсоединения, которые пригодны для обработки путем экструзии расплава, например, полизэфирь, такие как полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, полилактид; полиамиды, такие как, например, полиамид (PA) 6, PA 66, PA 610, PA11, PA12, полиамидоэфиры, алифатические и ароматические поликарбонаты, алифатические и ароматические полиуретаны и полимочевины.

20 В качестве полимерных или олигомерных активных агентов используют водорастворимые полигуанидины (PG), которые имеют, в частности, приведенные ниже структуры:







HCl* означает, что HCl не связан ковалентно,

15 n представляет собой натуральное число, предпочтительно от 1 до 20, более предпочтительно от 2 до 16 и, в частности, от 3 до 8, и

p , q и r представляют собой целые числа, которые определяют предпочтительное молярное соотношение фрагментов структуры в формулах.

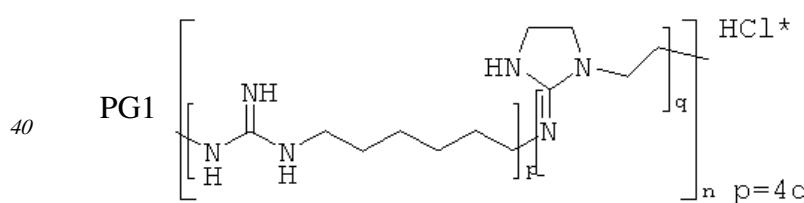
Для получения биоцидных пластиковых гранулятов к термопластичному полимеру при экструзии расплава в обычном экструдере при температурах экструзии 70-300°C в зависимости от термопластичного полимера добавляют водный раствор биоцидного полимерного или олигомерного активного агента в концентрации 0,1-90 масс.%

20 биоцидного полимерного или олигомерного активного агента в воде.

Воду удаляют в зоне выпаривания экструдера. В конце экструзии получают биоцидный термопластичный полимер в виде нового продукта, который содержит 0,1-50% структур полимерных или олигомерных активных агентов относительно используемых термопластичных полимеров. Полимерные или олигомерные активные 25 агенты, таким образом, ковалентно связываются с термопластичными полимерами посредством повторной конденсации. Повторная конденсация происходит в процессе экструзии.

Проверку того, что полимерные или олигомерные активные агенты ковалентно связаны после экструзии с используемым термопластичным полимером, целесообразно 30 осуществлять с помощью ЯМР и масс-спектрометрии.

В первом практическом воплощении для полимерных гранулятов в соответствии с настоящим изобретением с полимерным или олигомерным активным агентом, ковалентно связанным с термопластичным полимером, термопластичный алифатический полиуретан (ТАРУ) экструдируют при температуре массы 170°C в двухшнековом 35 экструдере и добавляют к нему в качестве присадки водный раствор 40% первого полигуанидина (PG1), который содержит приведенную ниже структуру:



где

HCl* означает, что HCl не связан ковалентно,

45 n представляет собой натуральное число, которое имеет вышеупомянутое значение, и

p и q представляют собой целые числа, которые определяют предпочтительное молярное соотношение фрагментов структуры в формулах.

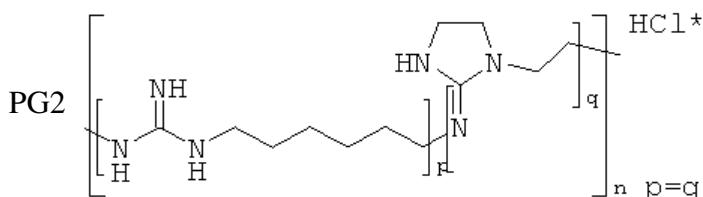
Внесение присадки, таким образом, происходит так, что образуется соединение с 10 масс.% первого полигуанидина (PG1) в ТАРУ.

Масс-спектроскопический анализ показывает, что после экстракции соединения невозможно обнаружить активный агент в соответствии с настоящим изобретением, а 5 именно первый полигуанидин (PG1), в экстракте. Экстракцию при этом проводили кипящей водой.

Во втором практическом воплощении в качестве термопластичного полимера используют термопластичный алифатический/ароматический полиуретан (ТААРУ) вместо термопластичного алифатического полиуретана (ТАРУ). Экструзию в данном 10 случае также проводят при температуре массы 170°C в двухшнековом экструдере с добавлением в качестве присадки 40% водного раствора первого полигуанидина (PG1).

Как и ранее, в данном случае PG1 невозможно обнаружить в экстракте; это демонстрирует наличие ковалентного связывания PG1 с термопластичным алифатическим/ароматическим полиуретаном.

15 На фиг.1 также можно четко выявить ковалентное связывание в двухмерном спектре ЯМР для третьего практического воплощения. Как и ранее, в данном воплощении термопластичный алифатический полиуретан (ТАРУ) экструдировали в двухшнековом экструдере при температуре массы 170°C и добавляли в качестве присадки 40% водный раствор второго полигуанидина (PG2). Второй полигуанидин (PG2), таким образом, 20 содержит приведенную ниже структуру:



где

HCl* означает, что HCl не связан ковалентно,

n представляет собой натуральное число, которое имеет вышеупомянутое значение,

30 и

p и q представляют собой целые числа, которые определяют предпочтительное молярное соотношение фрагментов структуры в формулах.

Образуется соединение с 10 масс.% второго полигуанидина (PG2) в ТАРУ. На фиг.1, таким образом, показан спектр ^1H - ^1H COSY экстракта этого воплощения.

35 Для четвертого воплощения на фиг.2 также показан спектр ^1H - ^1H COSY экстракта. Вместо термопластичного алифатического полиуретана (ТАРУ) использовали термопластичный алифатический / ароматический полиуретан и экструдировали, как и ранее, с 40% водным раствором второго полигуанидина (PG2) при температуре массы 170°C. Присоединение присадки происходит таким образом, что образуется соединение 40 с 10 масс.% второго полигуанидина (PG2) в ТАРУ. Как и ранее, полимерный или олигомерный активный агент, а именно второй полигуанидин (PG2), в данном случае невозможно обнаружить в экстракте с помощью кипящей воды.

Экспериментальные условия для ^1H - ^1H -COSY ЯМР:

45 ^1H - ^1H -COSY ЯМР измеряли на спектрометре Bruker Avance 300 B (двойной ^1H - ^{13}C основной образец с Z-градиентом) при 25%, соответственно, в смеси растворителей гексафторизопропанола (примерно 1 мл) и D₂O (примерно 0,2 мл). Калибровку

осуществляли на пике протонированного D₂O в качестве внутреннего стандарта (4,79 млн⁻¹ при 25°C). (2D спектры, представленные в данном сообщении, не калиброваны, поскольку 1D спектр сверху слева за счет этого сместился бы).

⁵ Экспериментальные условия масс-спектроскопии:

Масс-спектры измеряли с помощью химической ионизации при атмосферном давлении (atmospheric pressure chemical ionization, APCI) на спектрометре Thermo Fisher Scientific Finnigan LTQ-FT в метаноле в качестве растворителя.

Изобретение не ограничено ни одним из вышеописанных практических воплощений, но возможны модификации любыми путями.

¹⁰ Понятно, что особенно предпочтительные полимерные или олигомерные активные агенты, обладающие биоцидным эффектом, могут быть получены посредством поликонденсации соли присоединения кислоты гуанидина со смесью аминов, содержащей по меньшей мере один диамин и/или один триамин, где по меньшей мере один амин выбран из группы, включающей i) диамин, содержащий по меньшей мере один циклоалифатический остаток, и ii) диалкилентриамин. По меньшей мере один амин, таким образом, предпочтительно выбран из 4,4'-метиленбис(циклогексиламина) и диэтилентриамина. Кроме того, соль присоединения кислоты гуанидина предпочтительно представляет собой гуанидингидрохлорид.

²⁰ Также предпочтительно смесь аминов содержит алкилендиамин, в частности, соединение общей формулы NH₂(CH₂)_nNH₂, где n представляет собой целое число от 2 до 10, в частности, 6, или смесь аминов содержит оксиалкилендиамин, в частности, соединение общей формулы NH₂[(CH₂)₂O]_n(CH₂)₂NH₂, где n представляет собой целое число от 2 до 5, в частности, 2.

²⁵ В первом варианте осуществления полимерный или олигомерный активный агент в соответствии с настоящим изобретением представляет собой гомополимер. Таким образом, предлагается, чтобы смесь аминов содержала триамин диэтилентриамина, или чтобы смесь аминов содержала диамин 4,4'-метиленбис(циклогексиламина).

³⁰ В другом варианте осуществления смесь аминов содержит по меньшей мере один первый компонент и по меньшей мере один второй компонент, где

- первый компонент представляет собой диамин или триамин, выбранные из группы, включающей диамин, который содержит по меньшей мере один циклоалифатический остаток, и диалкилентриамин, и где

- второй компонент представляет собой диамин или триамин, выбранные из группы, включающей диамин, который содержит по меньшей мере один циклоалифатический остаток, диалкилентриамина, алкилендиамина и оксиалкилендиамина, и

- где первый компонент отличается от второго компонента. Таким образом, особенно предпочтительно

- первый компонент представляет собой диамин или триамин, выбранные из группы

⁴⁰ 4,4'-метиленбис(циклогексиламина) и диэтилентриамина, и где

- второй компонент представляет собой диамин или триамин, выбранные из группы 4,4'-метиленбис(циклогексиламина)1 диэтилентриамина, гексаметилендиамина и триэтиленгликольдиамина, и

- где первый компонент отличается от второго компонента.

⁴⁵ В частности, полимерные или олигомерные активные агенты, в которых первый компонент к представляет собой 4,4'-метиленбис(циклогексиламина), а второй компонент выбран из диэтилентриамина, гексаметилендиамина и триэтиленгликольдиамина, либо первый компонент которых представляет собой диэтилентриамина, а второй компонент

выбран из гексаметилендиамина и триэтиленгликольдиамина, таким образом, являются особенно предпочтительными. Кроме того, благоприятно, если первый компонент и второй компонент присутствуют в молярном соотношении от 4:1 до 1:4, предпочтительно от 2:1 до 1:2.

5 Как можно видеть, другое преимущество изобретения состоит в способе получения полимерных или олигомерных активных агентов в соответствии с настоящим изобретением, включающем приведенные ниже стадии:

а) Помещение одного эквивалента гуанидиногидрохлорида

б) Добавление одного эквивалента смеси аминов

10 в) Нагревание до температуры от 140°C до 180°C, предпочтительно от 145°C до 175°C, особенно предпочтительно от 150°C до 170°C

д) Перемешивание расплава при температуре, приведенной на стадии d), а именно от 140°C до 180°C, предпочтительно от 145°C до 175°C, особенно предпочтительно от 150°C до 170°C до тех пор, пока образование газа не завершится, но по меньшей мере

15 в течение 5 часов.

Кроме того, понятно преимущество композиции в соответствии с настоящим изобретением, содержащей по меньшей мере один полимерный или олигомерный активный агент в соответствии с настоящим изобретением, где композиция представляет собой пластиковый гранулят. Таким образом, предпочтительно композиция также

20 содержит по меньшей мере один пластик, предпочтительно по меньшей мере один термополимер, в частности, выбранный из полиуретана, полиолефина, поливинилхлорида, полипропилена, поликарбоната, полистирола, полиэфирсульфона, силикона и полиамида.

Таким образом, также особенно предпочтительно, чтобы полимерный или

25 олигомерный активный агент был ковалентно связан с пластиком, где пластик предпочтительно представляет собой термопластичный полимер, который предпочтительно представляет собой термопластичный полимер, выбранный из группы, включающей термопластичные алифатические и алифатические/ароматические

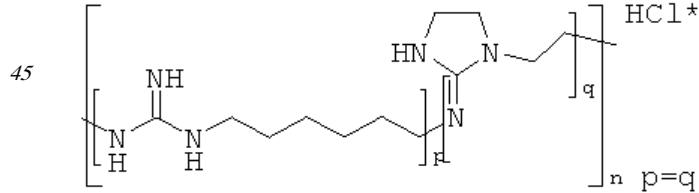
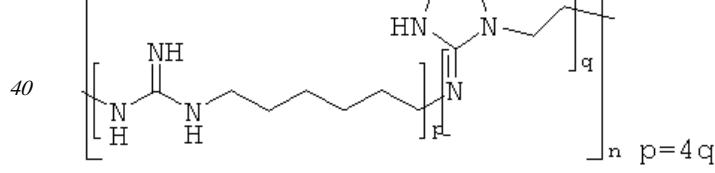
полиуретаны, алифатические и алифатические/ароматические полиэфиры, алифатические

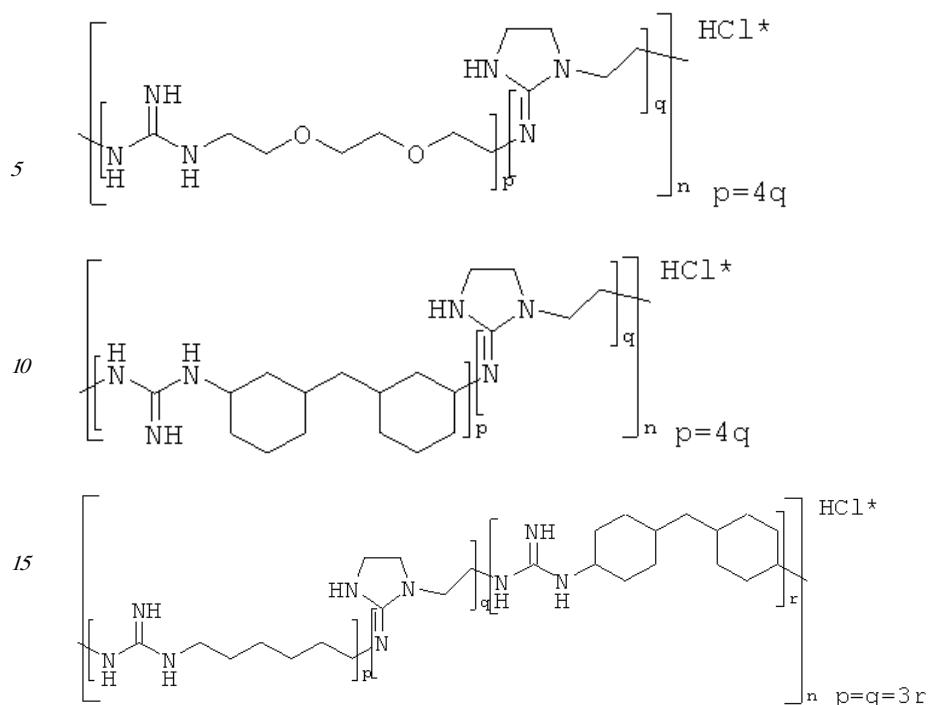
30 и алифатические/ароматические алифатические и алифатические/ароматические полиамиды, алифатические и алифатические/ароматические поликарбонаты,

алифатические и алифатические/ароматические полимочевины, алифатические и алифатические/ароматические полиамидоэфиры, и где полимерный или олигомерный

активный агент содержит циклические структуры в главной цепи.

35 В частности, предпочтительно, чтобы полимерный или олигомерный активный агент содержал структуру, выбранную из группы, включающей





где

HCl* в данном случае означает, что HCl не связан ковалентно,

n представляет собой натуральное число, предпочтительно от 1 до 20, более предпочтительно от 2 до 16 и, в частности, от 3 до 8, и

p, q и r представляют собой целые числа, которые определяют предпочтительное молярное соотношение фрагментов структуры в формулах.

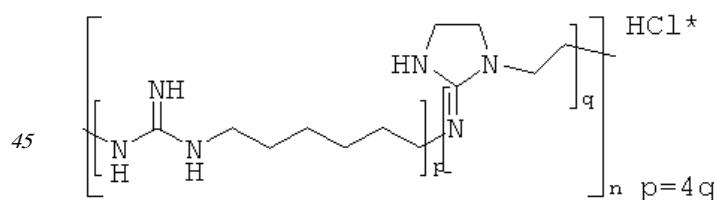
Также выгодным является способ получения пластикового гранулята, то есть способ получения композиции, как описано выше, включающий стадии

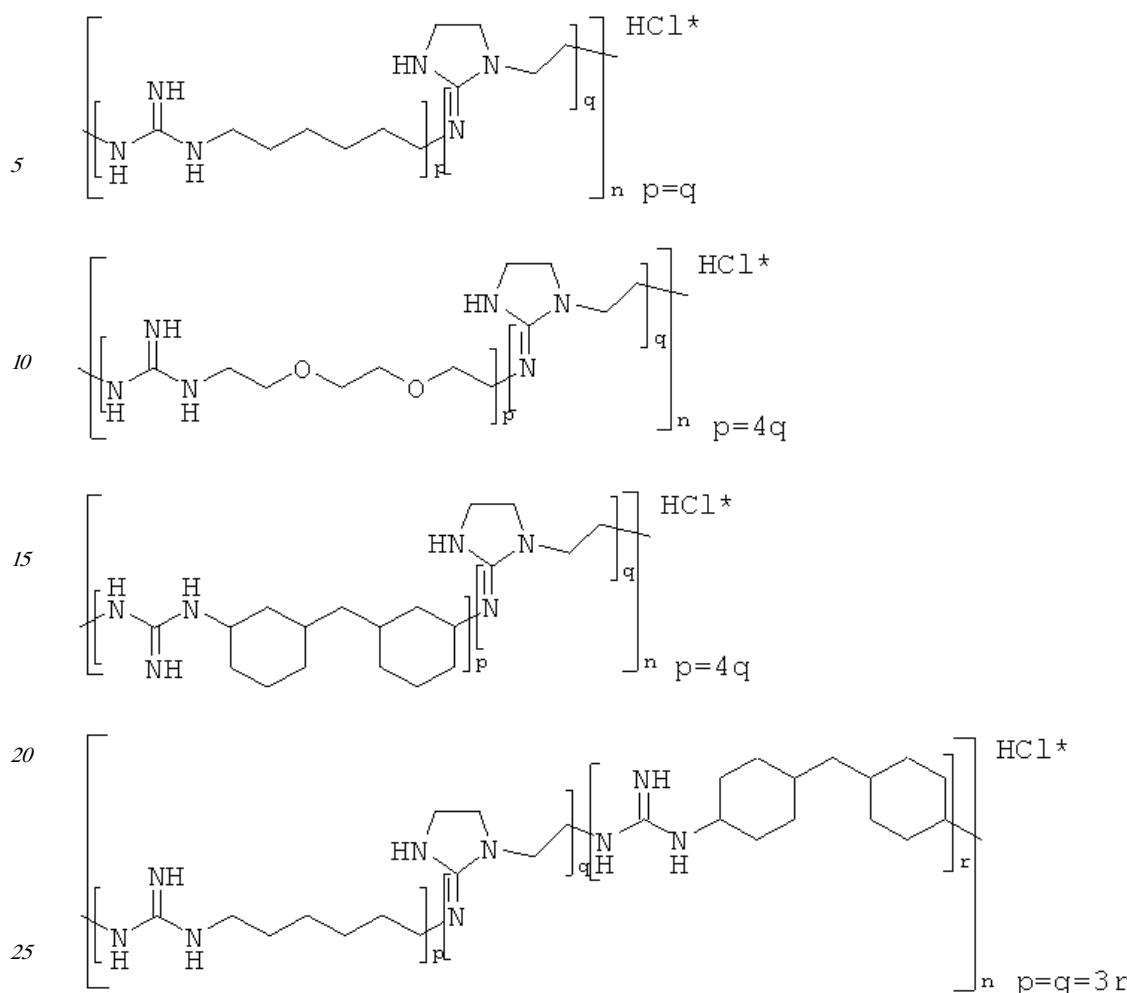
а) Объединение и смешивание полимерного или олигомерного активного агента, обладающего биоцидным эффектом, в соответствии с настоящим изобретением с термопластичным полимером,

б) Грануляция смеси, полученной на стадии а).

Полимерный или олигомерный активный агент, таким образом, добавляют к термопластичному полимеру в жидкой форме, и смешивание на стадии а) проводят в экструдере. Термопластичный полимер выбирают из группы, включающей полиуретан, полиолефин, поливинилхлорид, полипропилен, поликарбонат, полистирол, полиэфирсульфон, силикон и полиамид.

Таким образом, особенно предпочтительно термопластичный полимер представляет собой термопластичный алифатический полиуретан (ТАРУ) или термопластичный алифатический/ароматический полиуретан (ТААРУ), а полимерный или олигомерный активный агент содержит циклическую структуру, которая выбрана из группы, включающей





где

HCl* означает, что HCl не связан ковалентно,

³⁰ n представляет собой натуральное число, предпочтительно от 1 до 20, более предпочтительно от 2 до 16 и, в частности, от 3 до 8, и

p , q и r представляют собой целые числа, которые определяют предпочтительное молярное соотношение фрагментов структуры в формулах.

Кроме того, предпочтительно термопластичный полимер экструдируют при температуре массы более 120°C, предпочтительно более 140°C, особенно 35 предпочтительно более 160°C, и особенно предпочтительно при 170°C, и к термопластичному полимеру добавляют в качестве присадки 20-50% водный раствор, предпочтительно 30-50% водный раствор, особенно предпочтительно 40% водный раствор полимерного или олигомерного активного агента.

Понятно, что особое преимущество применения полимерного или олигомерного активного агента в соответствии с настоящим изобретением имеет место при изготовлении тканей для одежды, функциональных текстильных изделий, антибактериальной бумаги, технических фильтров, упаковочных материалов для пищи или косметических изделий и/или изделий повседневного применения в области медицины.

⁴⁵ Кроме того, очевидно преимущество применения композиции в соответствии с настоящим изобретением, в частности, пластикового гранулята, для изготовления тканей для одежды, функциональных текстильных изделий, антибактериальной бумаги, технических фильтров, упаковочных материалов для косметических изделий и/или

изделий повседневного применения в области медицины.

Все признаки и преимущества, следующие из формулы изобретения, описания и графических материалов, включая конструктивные детали, пространственные расположения и стадии способа, целесообразно являются существенными для изобретения, как сами по себе, так и в самых разнообразных комбинациях.

Формула изобретения

1. Полимерные или олигомерные активные агенты, обладающие биоцидным эффектом, которые могут быть получены посредством поликонденсации соли присоединения кислоты гуанидина

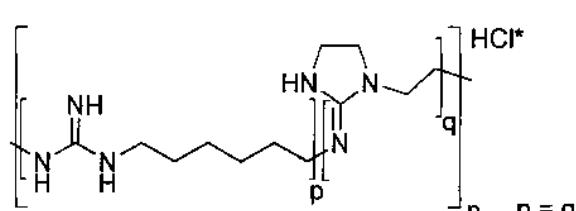
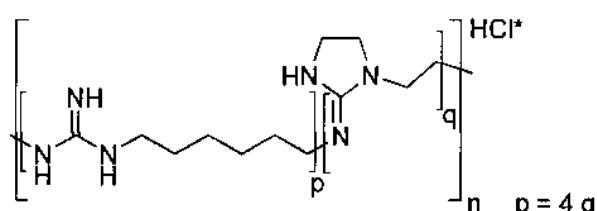
- со смесью аминов, содержащей один первый компонент и по меньшей мере один второй компонент, посредством чего образуются сополимеры указанных активных агентов, и

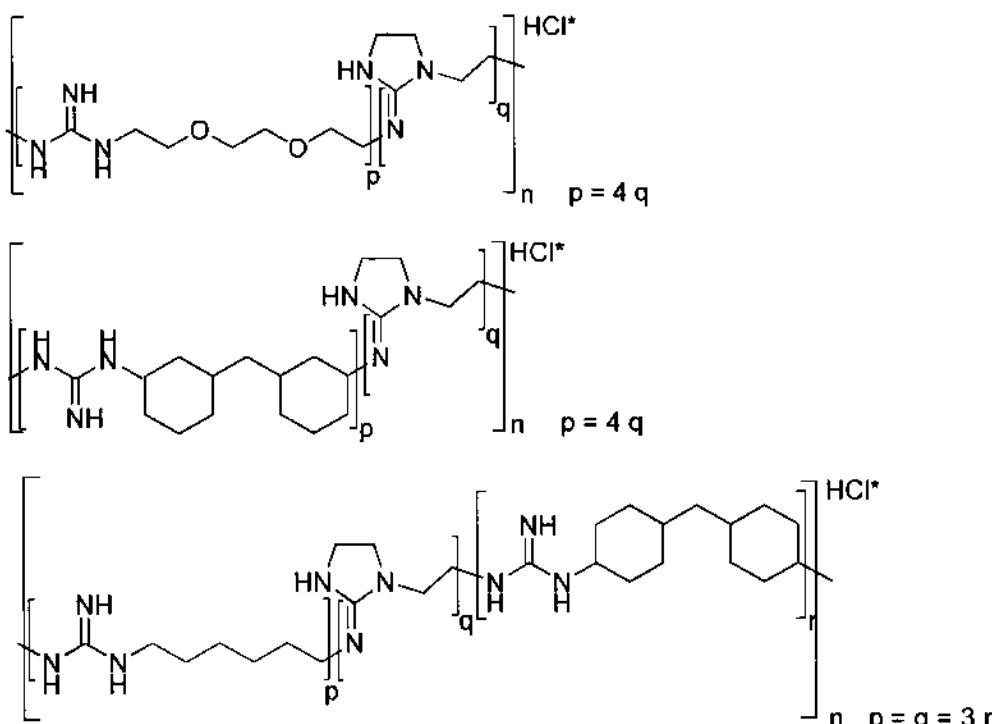
- первый компонент представляет собой 4,4'-метиленбис(циклогексиламин), а второй компонент выбран из диэтилентриамина, гексаметилендиамина, триэтиленгликольдиамина; или

- первый компонент представляет собой диэтилентриамин, а второй компонент выбран из гексаметилендиамина и триэтиленгликольдиамина, где первый компонент отличается от второго компонента.

2. Полимерные или олигомерные активные агенты по п. 1, где соль присоединения кислоты гуанидина представляет собой гуанидингидрохлорид.

3. Полимерные или олигомерные активные агенты по п. 1, где полимерный или олигомерный активный агент содержит циклические структуры в главной цепи, и активный агент содержит структуру, которая выбрана из группы, включающей





20 и где n представляет собой натуральное число от 1 до 20, и p, q и r представляют собой целые числа, которые определяют молярное соотношение фрагментов структуры по отношению друг к другу.

25 4. Полимерные или олигомерные активные агенты по любому из пп. 1-3, где первый компонент и второй компонент присутствуют в молярном соотношении от 4:1 до 1:4, предпочтительно от 2:1 до 1:2.

5. Способ получения полимерных или олигомерных активных агентов по любому из пп. 1-4, включающий стадии

a) взятия одного эквивалента гуанидингидрохлорида,

b) добавления одного эквивалента смеси аминов,

c) нагревания до температуры от 140°C до 180°C,

d) перемешивания расплава при температуре, достигнутой на стадии с), а именно от 140°C до 180°C, до тех пор, пока реакция образования газа не завершится, но по меньшей мере в течение 5 часов.

35 6. Композиция, содержащая по меньшей мере один полимерный или олигомерный активный агент по любому из пп. 1-4 для изготовления пластиковых объектов, которые обладают биоцидным эффектом, где композиция представляет собой пластиковый гранулят, где композиция дополнительно содержит по меньшей мере один пластик, выбранный из полиуретана, полиолефина, поливинилхлорида, полипропилена, поликарбоната, полистирола, полиэфирсульфона, силикона и полиамида, и где 40 полимерный или олигомерный активный агент ковалентно связан с пластиком.

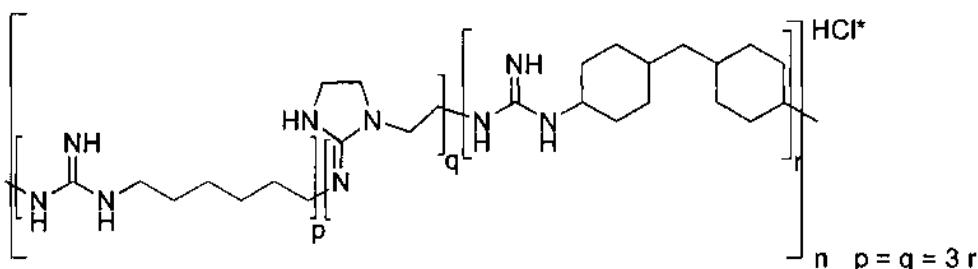
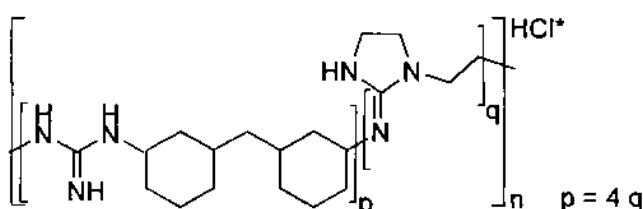
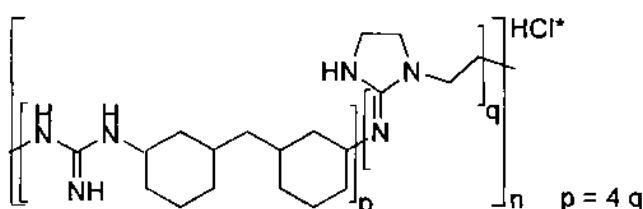
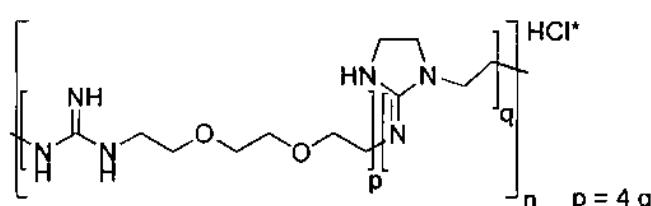
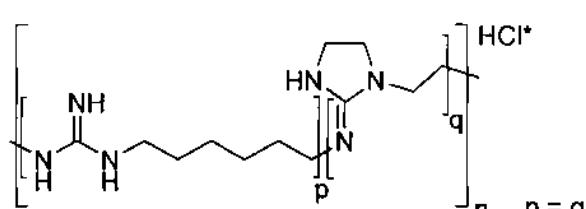
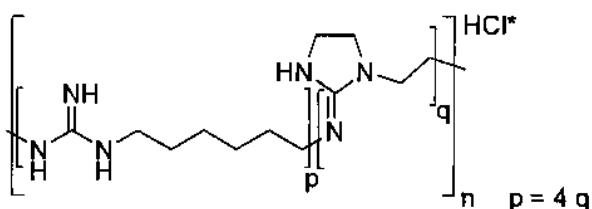
45 7. Композиция, содержащая по меньшей мере один полимерный или олигомерный активный агент, обладающий биоцидным эффектом, для изготовления пластиковых объектов, которые обладают биоцидным эффектом, где полимерный или олигомерный активный агент может быть получен посредством поликонденсации соли присоединения кислоты гуанидина с одним индивидуальным аминным соединением, а именно 4,4'-метиленбис(циклогексиламином) или диэтилентриамином, посредством чего образуются гомополимеры указанных активных агентов, причем композиция представляет собой пластиковый гранулят и дополнительно содержит по меньшей мере один пластик,

выбранный из полиуретана, полиолефина, поливинилхлорида, полипропилена, поликарбоната, полистирола, полиэфирсульфона, силикона и полиамида, и где полимерный или олигомерный активный агент ковалентно связан с пластиком.

8. Композиция по любому из пп. 6 или 7, где пластик представляет собой

- 5 термопластический полимер, который предпочтительно выбран из группы, включающей термопластические алифатические и алифатические/ароматические полиуретаны, алифатические и алифатические/ароматические полиэфиры, алифатические и алифатические/ароматические полиамиды, алифатические и алифатические/ароматические поликарбонаты, алифатические и алифатические/ароматические 10 полимочевины, алифатические и алифатические/ароматические полиамидоэфиры.

9. Композиция по любому из пп. 6 или 7, где полимерный или олигомерный активный агент содержит циклические структуры в главной цепи, и активный агент содержит структуру, выбранную из группы, включающей



- 45 и где n представляет собой натуральное число от 1 до 20, и p , q и r представляют собой целые числа, которые определяют молярное соотношение фрагментов структуры по отношению друг к другу.

10. Композиция по любому из пп. 6 или 7 для изготовления пластиковых объектов,

которые обладают биоцидным эффектом, которая может быть получена путем взаимодействия

а) указанного полимерного или олигомерного активного агента, обладающего биоцидным эффектом,

5 с

б) пластиком,

где полимерный или олигомерный активный агент ковалентно связан с пластиком.

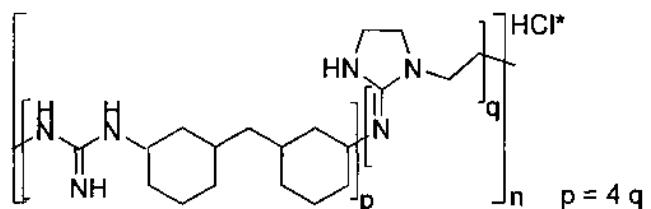
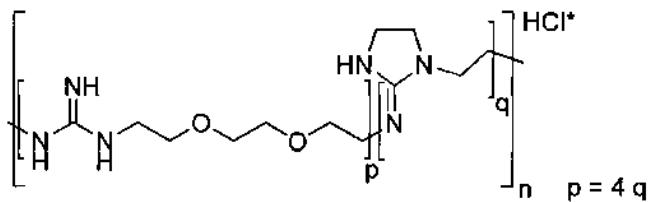
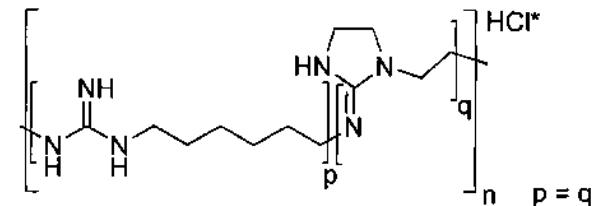
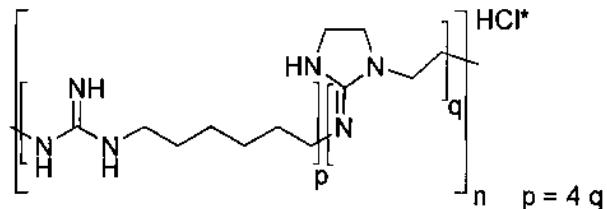
11. Способ получения композиции по меньшей мере по одному из пп. 6-10, включающий стадии:

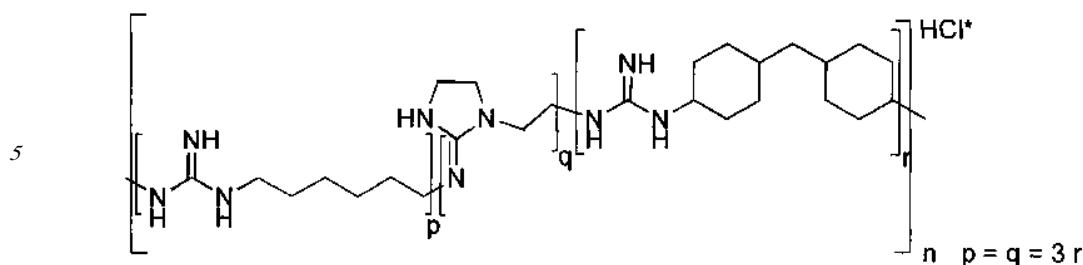
10 а) объединения и смешивания указанного полимерного или олигомерного активного агента, обладающего биоцидным эффектом, с термопластическим полимером, где термопластический полимер выбран из группы, включающей полиуретан, полиолефин, поливинилхлорид, полипропилен, поликарбонат, полистирол, полиэфирсульфон, силикон и полиамид, и полимерный или олигомерный активный агент добавляют к 15 термопластическому полимеру в жидкой форме, и

б) грануляции смеси, полученной на стадии а).

12. Способ по п. 11, где смешивание на стадии а) осуществляют в экструдере.

13. Способ по любому из пп. 11 или 12, где термопластический полимер представляет собой термопластический алифатический полиуретан (ТАРУ) или термопластический 20 алифатический/ароматический полиуретан (ТААРУ), и где полимерный или олигомерный активный агент содержит циклическую структуру, которая выбрана из группы, включающей





и где n представляет собой натуральное число от 1 до 20, и p , q и r представляют собой целые числа, которые определяют молярное соотношение фрагментов структуры по отношению друг к другу.

14. Способ по п. 13, где термопластический полимер экструдируют при температуре массы более 120°C, и к термопластическому полимеру добавляют в качестве присадки 0,1-90% водный раствор полимерного или олигомерного активного агента.

15. Применение полимерного или олигомерного активного агента по меньшей мере по одному из пп. 1-4 или композиции по меньшей мере по одному из пп. 6-9 для изготовления тканей для одежды, функциональных текстильных изделий, антибактериальной бумаги, технических фильтров, упаковочных материалов для пищи или косметических изделий и/или изделий повседневного применения в области медицины.

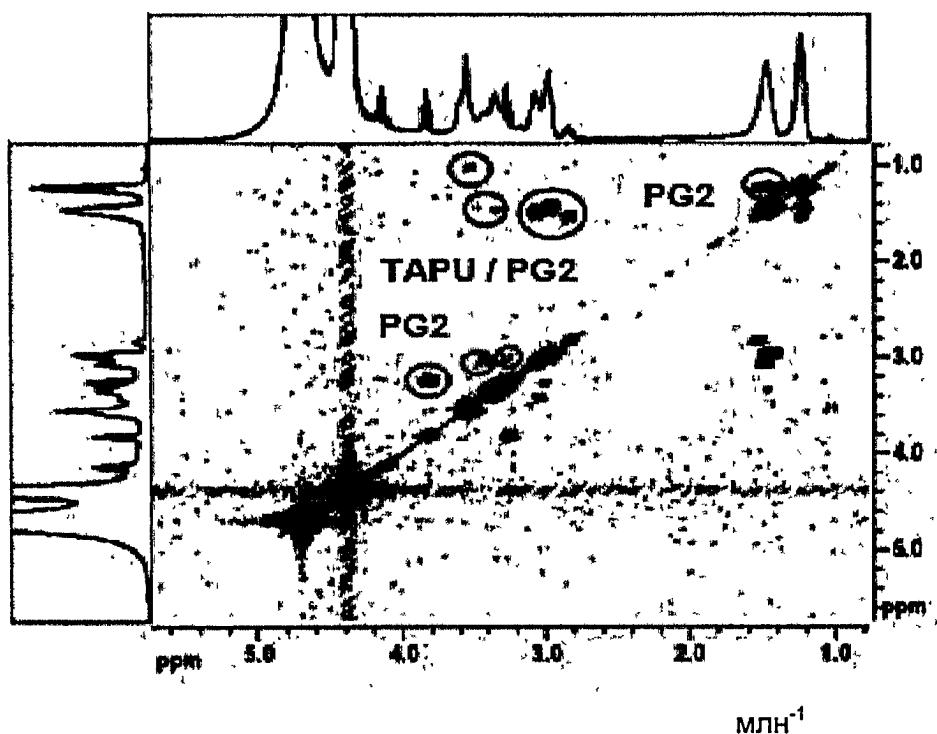
25

30

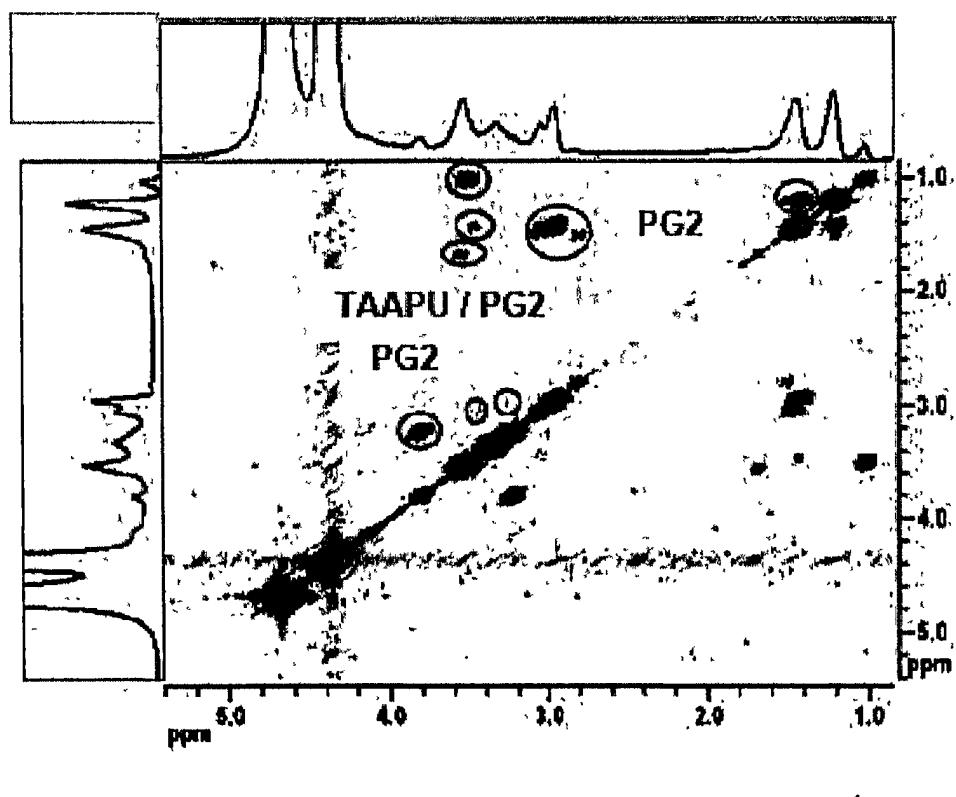
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2