



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 126 272⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁶ A 61 L 2/16

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93036963/14, 20.05.1993

(30) Приоритет: 21.05.1992 US 07/887 280

(46) Дата публикации: 20.02.1999

(56) Ссылки: US 3 987 184 A, 19.10.76. Машковский
М.Д. Лекарственные средства. - М.: Медицина,
1986, ч. II, с. 395. SU 1556683 A1, 15.04.90.

(98) Адрес для переписки:
103735 Москва, ул.Ильинка 5/2 Союзпатент

(71) Заявитель:
Лонза Инк. (US)

(72) Изобретатель: Томас Е.Фарина (US),
Марвин Розен (US)

(73) Патентообладатель:
Лонза Инк. (US)

(54) КОМПОЗИЦИЯ, ЗАМЕДЛЯЮЩАЯ РОСТ БАКТЕРИЙ (ВАРИАНТЫ), СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ (ВАРИАНТЫ) И СПОСОБ ЗАМЕДЛЕНИЯ РОСТА БАКТЕРИЙ

(57) Реферат:

Изобретение предназначено для увеличения срока жизни препаратов, чувствительных к действию бактерий. Это промышленные продукты, такие как жидкие моющие средства, водоземulsionные краски, комнатные дезодоранты, гели на водной основе, продукты личной гигиены и др. 1-й вариант композиции, замедляющей рост бактерий: 20-40 мас.% диметилгидантоина, монометилгидантоина, диметилгидантоин. Массовое соотношение диметилгидантоин: монометилгидантоин равно 1 : 1,25-3,5 : 1. Содержание общего формальдегида 10-25 мас.%, свободного формальдегида - менее 0,1 мас. %. Композиция представляет собой водный раствор. 2-й вариант: композиция безводная, содержит диметилгидантоин (20-40 мас.%), монометилгидантоин и диметилгидантоин. Массовое соотношение диметилгидантоин : монометилгидантоин равно 1 : 1,25-3,5 : 1. Содержание общего формальдегида 10-20 мас.%, свободного - менее 0,1%. 3-й вариант: композиция безводная, полученная взаимодействием диметилгидантоина и формальдегидсодержащего источника. Мольное соотношение формальдегида и диметилгидантоина от 1,2 : 1 до 1,55 : 1. Способы получения композиций: а) проводят

взаимодействие диметилгидантоина с формальдегидным источником при мольном соотношении формальдегид : диметилгидантоин 1,2-1,55 : 1; б) проводят взаимодействие диметилгидантоина с формальдегидным источником при мольном соотношении формальдегид : диметилгидантоин 1,3-1,55 : 1; в) проводят взаимодействие диметилгидантоина и водного раствора формальдегида, имеющего pH 8-9. Мольное соотношение формальдегид : диметилгидантоин 1,3-1,55 : 1. pH полученного продукта доводят до 6,5-7,5. Нагревают его до 44-55°C в течение 2,5-3,5 ч. Охлаждают до комнатной температуры и доводят pH до 6,8-7,2; г) смешивают водный раствор монометилгидантоина, содержащего более 0,1 мас. % формальдегида, с диметилгидантоином при массовом соотношении 30-90 : 10-20. Способ замедления роста бактерий включает смешивание биоцидно-эффективного количества композиции со средой, подверженной росту бактерий. Изобретение позволяет уменьшить содержание свободного формальдегида в композиции до величины менее 0,1 мас.% при сохранении стабильности ее антимикробных свойств. Это исключит при ее использовании такие нежелательные явления, как неприятный запах, раздражение кожи, риск для здоровья производственного персонала и пр. 8 с. и 14 з.п. ф-лы, 10 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 126 272** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **A 61 L 2/16**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93036963/14, 20.05.1993
(30) Priority: 21.05.1992 US 07/887 280
(46) Date of publication: 20.02.1999
(98) Mail address:
103735 Moskva, ul.II'inka 5/2 Sojuzpatent

(71) Applicant:
Lonza Ink. (US)
(72) Inventor: Tomas E.Farina (US),
Marvin Rozen (US)
(73) Proprietor:
Lonza Ink. (US)

(54) **COMPOSITION SLOWING DOWN BACTERIA GROWTH (VARIANTS), METHOD OF ITS PREPARING (VARIANTS) AND METHOD OF BACTERIA GROWTH SLOWING DOWN**

(57) Abstract:

FIELD: microbiology. SUBSTANCE: invention relates to industrial products - liquid detergents, aqueous-emulsion dyes, domestic deodorants, an aqueous-base gels, agents for personal hygiene and others. The 1-st variant of composition slowing down bacteria growth: dimethyloldimethylhydantoin, monomethylol-dimethylhydantoin, dimethylhydantoin 20-40 wt.-% at mass ratio dimethyloldimethylhydantoin : monomethyloldimethylhydantoin = (1:1.25)-(3.5:1). Total formaldehyde content is 10-25 wt.-% and content of free formaldehyde is less 0.1 wt.-%. Composition is an aqueous solution. The 2-d variant: an anhydrous composition has dimethyloldimethylhydantoin (20-40 wt.-%), monomethyloldimethylhydantoin and dimethylhydantoin at mass ratio dimethyloldimethylhydantoin : monomethyloldimethylhydantoin = (1:1.25)-(3.5:1). Total formaldehyde content is 10-20 wt.-% and content of free formaldehyde is less 0.1 wt.-%. The 3-d variant: an anhydrous composition obtained by interaction of dimethylhydantoin and formaldehyde-containing source at mole ratio formaldehyde : dimethylhydantoin = (1.2:1)-(1.55:1). Methods of preparing compositions involve the following stages: a) interaction of dimethylhydantoin with

formaldehyde source is carried out at mole ratio formaldehyde : dimethylhydantoin = (1.2-1.55):1; b) interaction of dimethylhydantoin with formaldehyde source is carried out at mole ratio formaldehyde : dimethylhydantoin = (1.3-1.55):1; c) interaction of dimethylhydantoin with formaldehyde an aqueous solution (pH = 8-9) is carried out. Mole ratio formaldehyde : dimethylhydantoin = (1.3-1.55):1 and pH value of obtained product is brought about to 6.5-7.5 followed by its heating to 44-55 C for 2.5-3.5 h, cooling to the room temperature and pH value is brought about to 6.8-7.2; d) an aqueous solution of monomethyloldimethylhydantoin containing above 0.1 wt.-% formaldehyde is mixed with dimethylhydantoin at mass ratio = (80-90)-(10-20). Method of bacteria growth slowing down involves mixing biocidically effective amount of composition with medium where bacteria can grow. Invention ensures to decrease free formaldehyde content to less 0.1 wt.-%, retain its antibacterial property stability. This ensures to exclude unwanted properties, for example, nonfavorable odor, skin irritation, hazard for health. EFFECT: prolonged span-life of preparations exhibiting sensitivity to bacteria effect, improved quality and effectiveness of compositions. 22 cl, 10 tbl, 31 ex

Настоящее изобретение относится к получению композиций, включающих диметилполдиметилгидантоин (DMDMH), монометилполдиметилгидантоин (MDMH) и диметилгидантоин (DMH), имеющих менее 0,1% по весу свободного формальдегида, считая на 100% по весу общего раствора, при этом весовое соотношение DMDMH:MDMH лежит в пределах 1 : 1,25 до 3,5 : 1. Предполагается, что композиции, полученные в соответствии с настоящим изобретением, будут удовлетворять ожидаемым в будущем правительственным нормам по содержанию формальдегида или даже превосходить их и будут свободны от других недостатков растворов метилолгидантоинов, имеющих относительно высокое содержание свободного формальдегида, как-то: неприятный запах, раздражение кожи, потерю материала из-за летучести формальдегида и риск для здоровья производственного персонала.

Формальдегид является хорошо известным антибактериальным агентом, широко применяемым для увеличения срока жизни некоторых препаратов, чувствительных к действию бактерий. Эти препараты могут включать промышленные продукты, такие как жидкие моющие средства, поверхностно-активные вещества на водной основе, мягкие мыла, водоземulsionные краски, смягчители тканей, комнатные дезодоранты/освежители воздуха, полимерные эмульсии, защитные покрытия для текстиля, архитектурные покрытия, гели на водной основе, герметики и уплотняющие составы, латексы для мелования бумаги, водосодержащие чернила, пропиточные составы для дерева и т.д. Они могут также включать продукты личной гигиены, такие как косметические средства, шампуни, кремы, лосьоны, порошковые продукты и т.д.

Однако формальдегид, особенно в высоких концентрациях, имеет многие недостатки, такие как неприятный запах, склонность раздражать кожу и короткий срок жизни из-за его высокой летучести, еще важнее то, что формальдегид попал под возрастающе более строгий контроль медицинской общественности и регулирующих учреждений как вещество, представляющее потенциальную опасность для здоровья.

DMDMH представляет собой донор формальдегида, медленно выделяя его в течение длительного периода времени, и обычно производится путем метилолирования одного моля DMH двумя молями формальдегида. Другой донор формальдегида, MDMH, получают также метилолированием, используя один моль формальдегида. Foelsch (патент США N 3887184) раскрывает способ получения DMDMH, включающий взаимодействие 1,85 - 2,4 моль формальдегида с одним молем 5,5-DMH в воде при pH от около 7 до около 9 в течение приблизительно 20 мин при температуре от около 22 до 65°C. Foelsch выдвинул гипотезу, что растворы DMDMH, приготовленные таким образом, будут иметь менее 1% по массе свободного формальдегида, но он привел в качестве примера только растворы, имеющие 1,2 мас.% свободного формальдегида.

Альтернативные способы получения

растворов DMDMH с низким содержанием формальдегида включали добавку карбоната аммония к растворам DMDMH или вакуумную десорбцию остаточного свободного формальдегида из растворов DMDMH. Эти попытки уменьшения содержания свободного формальдегида до величины менее 0,1 мас.% были, однако, безуспешны.

Краткое изложение сущности изобретения

Теперь открыты способ прямой реакции и способ последующей добавки, позволяющие получать композиции

диметилполдиметилгидантоина, монометилполдиметилгидантоина, имеющие менее 0,1 мас.% свободного формальдегида, считая на 100 мас.% всей композиции, при этом массовое соотношение DMDMH и MDMH лежит в пределах от приблизительно 1 : 1,25 до приблизительно 3,5 : 1. Композиции, описанные выше, свободны от многих недостатков, присущих уровню техники, и соответственно ожидаемым строгим требованиям регулирующих учреждений.

В соответствии с настоящим изобретением предлагается способ (способ прямой реакции) для получения этих композиций, включающий взаимодействие диметилгидантоина и формальдегидсодержащего источника, при этом мольное отношение формальдегида к диметилгидантоину находится в пределах от приблизительно 1,2 : 1, предпочтительно 1,3 : 1, до приблизительно 1,55 : 1. Наиболее предпочтительное соотношение составляет примерно 1,35 : 1.

В другом варианте воплощения изобретения (способ последующей добавки) получают водный раствор диметилполдиметилгидантоина, монометилполдиметилгидантоина и диметилгидантоина путем смешения (а) от около 80 до около 90 мас.% водного раствора метилолированных диметилгидантоинов, содержащих более чем 0,1 мас.% свободного формальдегида с (в) от около 20 до около 10 мас.% диметилгидантоина, считая на 100 мас.% объединенного раствора метилолированных диметилгидантоинов и диметилгидантоина.

Также предметом изобретения являются композиции, включающие диметилполдиметилгидантоин, монометилполдиметилгидантоин и диметилгидантоин, содержащее менее 0,1 мас.% свободного формальдегида, считая на 100 мас.% композиции, в которых массовое отношение DMDMH к MDMH находится в пределах от приблизительно 1 : 1,25 до приблизительно 3,5 : 1. Предпочтительно композиции имеют от приблизительно 10 до приблизительно 25 мас.% общего формальдегида и от около 2 до около 6 мас.% диметилгидантоина, считая на 100 мас.% композиции. Предпочтительные композиции представляют собой водные растворы и наиболее предпочтительно характеризуются стабильностью, как поясняется ниже.

Эти композиции применяются в бактерицидно эффективных количествах в любой среде, где необходимо задержать рост бактерий и, в частности, в промышленных продуктах и предметах личной гигиены.

Подробное описание изобретения

DMDMH является донором формальдегида и представляет собой

диформилированный продукт DMH и формальдегида. Вначале образуется MDMH как промежуточное соединение, которое само является акцептором формальдегида, содержащим около 19 мас.% связанного, но активного формальдегида. Последующая реакция MDMH с формальдегидом дает DMDMH, который теоретически содержит 31,9% связанного, но активного, формальдегида. Обычно DMDMH продается в водных растворах, содержащих по меньшей мере 1 мас.% свободного формальдегида, считая на 100 мас.% всего раствора DMDMH.

Способ прямой реакции

Способ прямой реакции в соответствии с настоящим изобретением включает взаимодействие диметилгидантоина с формальдегидсодержащим источником, взятых в мольном отношении формальдегида к диметилгидантоину в пределах от 1,2 : 1 до 1,55 : 1, предпочтительно от около 1,3 : 1 до около 1,55 : 1. Наиболее предпочтительно мольное соотношение составляет около 1,35 : 1.

Формальдегидсодержащий источник, пригодный для использования в этом способе, должен быть известен специалисту средней квалификации и включает, но не ограничивается этим перечнем водные растворы формальдегида, такие как формалин или существенно безводный формальдегид, такой как параформальдегид. Предпочтительно формальдегидсодержащий источник включает от 36 до 38 мас.% формальдегида, считая на 100 мас.% водного раствора формальдегида или 95 мас.% формальдегида, считая на 100 мас.% параформальдегида. Желательно, чтобы pH водного раствора формальдегида была в пределах от 8,1 до 8,3 в начале реакции.

Композиции, получаемые способом прямой реакции, могут быть приготовлены в виде водных растворов или существенно безводных композиций, т.е. содержащих менее 1 мас.% воды. Эти существенно безводные формы могут, кроме того, быть разбавлены с получением водных растворов.

Согласно предпочтительному варианту способ прямой реакции предусматривает применение водного раствора формальдегида, имеющего pH от 8,2 до около 8,3, доведение pH продукта реакции начального раствора диметилгидантоин/водный формальдегид до приблизительно 7, нагревание продукта с установленным pH до температуры в пределах от около 45°C до около 55°C в течение периода времени приблизительно от около 2,5 до 3,5 ч, охлаждение нагретого продукта до комнатной температуры и, наконец, установку pH на уровне от около 6,2 до около 7,2.

Способ последующей добавки.

Способ последующей добавки предусматривает смешение от около 80 до около 90 мас.%, предпочтительно 83 - 90 мас.%, и наиболее предпочтительно около 85 мас.% водного раствора метилолдиметилгидантоинов, имеющих содержание свободного формальдегида менее 0,1 мас.%, соответственно приблизительно 20 - 10 мас.%, предпочтительно приблизительно 17 - 10 мас.% и наиболее предпочтительно около 15 мас.% диметилгидантоина. Желательно,

чтобы водный раствор диметилгидантоина содержал приблизительно 10 - 18 мас.% общего формальдегида и/или приблизительно 25 - 60 мас.% диметилгидантоина.

5 Способ последующей добавки в соответствии с настоящим изобретением снижает количество свободного формальдегида в растворах DMDMH, приготовленных любым способом. Однако, 10 этот способ не так хорошо подходит для коммерческого применения, как способ непосредственной реакции, из-за того, что способ последующей добавки требует больших количеств DMH, чем способ прямой реакции. Кроме того, способ последующей 15 добавки увеличивает содержание твердых веществ получающейся стабильной, с малым содержанием свободного формальдегида композиции, а повышенное содержание твердых веществ может приводить к нежелательной кристаллизации продукта.

20 Композиции, приготовленные по способу прямой реакции или по способу последующей добавки, содержат от около 10% до около 25% по массе общего формальдегида, считая на 100 мас.% всей композиции. Наиболее 25 предпочтительно содержание общего формальдегида в пределах от около 12 до около 17 мас.%. В особо предпочтительном варианте изобретения содержание общего формальдегида составляет либо 12, либо 17 мас.%. Желательно, чтобы композиции по 30 настоящему изобретению имели pH в пределах от около 6,5 до 7,5, но pH может быть установлена при необходимости с помощью водного раствора гидроокиси натрия или т.п.

Предпочтительные композиции 35 DMDMH/MDMH/DMH по настоящему изобретению включают от около 20 до около 40 мас.% диметилгидантоина, считая на 100% по массе от композиции. Наиболее предпочтительно, чтобы они 40 содержали от около 25 до около 35% по массе диметилгидантоина. Далее предпочтительные композиции DMDMH/MDMH/DMH с низким содержанием свободного формальдегида, включают от около 2 до около 6 мас.% диметилгидантоина, 45 считая на 100% по массе композиции.

Стабильность определяется как 50 сохранение содержания свободного формальдегида на уровне менее 0,1 мас.% в течение по меньшей мере 30 дней и предпочтительно по меньшей мере шести месяцев.

Смешение компонентов и добавление 55 компонентов в способах согласно настоящему изобретению может осуществляться обычными средствами, известными специалисту средней квалификации.

Вторая последующая добавка может быть 60 использована как придаток к описываемому здесь способу прямой реакции фактически для каких-либо спецзаказных партий продукта, приготовленных настоящими способами или другими способами. Желательно, чтобы при такого рода 65 последующей добавке добавляли DMH к водным растворам DMDMH/MDMH/DMH в количестве от 1 до 10 мас.% и предпочтительно от около 1 до около 3 мас.% считая на 100 мас.% всего раствора DMDMH/MDMH/DMH.

Описание предпочтительных вариантов воплощения изобретения.

Нижеследующие примеры иллюстрируют изобретение, не ограничивая его. Все части и проценты даются по массе, если не указано иное.

Применялись следующие методы анализа. Свободный формальдегид определяли по реакции с гидросиламингидрохлоридом. Каждый моль формальдегида выделяет один моль хлористого водорода. Последний определяли потенциометрически титрованием щелочью.

Для определения состава (процента DMH, MDMH и DMDMH) в растворах использовался углерод-13 ЯМР.

Общий формальдегид измерялся с помощью одной или двух методик. Первая представляет собой метод Hantzsch'a, в котором связанный формальдегид освобождается из диметилгидантоинового кольца по реакции с ацетатом аммония и ацетилацетоном. Связанный и свободный формальдегид реагирует с последними двумя реагентами с образованием 3,5-диацетил-1,4-дигидролутидина.

Поглощение производного лутидина замеряли при 413 нм, и количество формальдегида определяли путем сравнения с калибровочной кривой. Второй путь измерения общего формальдегида - это щелочное окисление. Формальдегид окисляется перекисью водорода в растворе, содержащем избыток гидроокиси калия, с образованием формиата калия. Избыточная гидроокись калия оттитровывается потенциометрически минеральной кислотой.

Воду определяли по методике Карла Фишера.

Способ прямой реакции.

Пример 1.

12-литровую 3-горлую круглодонную колбу, оснащенную мешалкой, терморегулятором (Thermowatch^{TR} и греющая рубашка) и конденсатором загружали 3133 г формалина (37%-ный водный раствор формальдегида, 1,2% метанола) (39 моль формальдегида) и 2163 г воды. pH устанавливали на 8,3, используя водный раствор гидроокиси натрия. Прибавляли 3704 г (29 моль) DMH при комнатной температуре в мольном отношении формальдегида к DMH 1,35 : 1. Наблюдался экзотерм, и температура возросла до 31°C. После того как большая часть DMH растворилась, был достигнут максимум температуры, и экзотерм прекратился, pH с помощью водного раствора гидроокиси натрия устанавливали до 7. Реакционную смесь подогревали при 55°C в течение трех часов и затем охлаждали до комнатной температуры. pH затем поддерживали в пределах от 6,8 до 7,5. Добавляли 5 г фильтровспомогательного средства (диатомная земля) и продукт фильтровали. Затем снова анализировали продукт.

Затем продукт хранили в течение шести месяцев при 25°C с последующим повторным анализом.

Эти процедуры повторяли четыре раза подряд с аналогичными результатами.

Типичные свойства представлены в таблице 1.

Сравнительный пример 1A.

В соответствии с методикой примера 1

готовили водный раствор DMDMH/MDMH/DMH. Однако количество DMH подбирали таким, чтобы мольное отношение формальдегида к DMH было 2 : 1.

Свойства представлены в таблице 1.

5 Пример 1 при сравнении со сравнительным примером 1A показывает, что содержание свободного формальдегида удерживается ниже 0,1 мас.% в водных растворах DMDMH/MDMH/DMH, когда 10 мольное соотношение формальдегида к DMH в реакционной смеси ниже 2 : 1 и равно, в частности, 1,35 : 1.

Пример 1 далее показывает эффективность непосредственной реакции 15 данной смеси в получении водных растворов DMDMH/MDMH/DMH с низким содержанием свободного формальдегида, отличающихся высокой стабильностью.

Пример 2.

12-литровую 3-горлую круглодонную 20 колбу, оснащенную мешалкой, терморегулятором (Thermowatch^{TR} и греющая рубашка) и конденсатором загружали 4093 г формалина (37%-ный водный раствор формальдегида, 12% метанола) (51 моль формальдегида) и 33 г воды. pH устанавливали до 8,3 водным раствором гидроокиси натрия. Прибавляли 4874 г (38 моль) DMH при комнатной температуре в мольном соотношении формальдегида к DMH 1,35 : 1. Наблюдался экзотерм, и температура 25 поднималась до 45°C. После растворения большей части DMH достигался максимум температуры, и экзотерм прекращался. pH устанавливали до 7, используя водный 30 раствор гидроокиси натрия. Реакционную смесь нагревали при 55°C в течение трех часов и затем охлаждали до комнатной температуры. pH поддерживали в интервале 6,8 до 7,2. Добавляли 5 г 35 фильтровспомогателя (диатомная земля) и продукт фильтровали.

Свойства приведены в таблице 2.

40 Эта процедура была повторена дополнительные четыре раза с аналогичными результатами.

Пример 3.

12-литровую 3-горлую круглодонную 45 колбу, оснащенную мешалкой, терморегулятором (Thermowatch^{TR} и греющая рубашка) и конденсатором загружали 68,2 г формалина (37%-ный водный раствор формальдегида, 1,2% метанола) (0,84 моль формальдегида) и 35,9 г воды. pH устанавливали до 8,3, используя водный 50 раствор гидроокиси натрия. Прибавляли 89,6 г (0,7 моль) DMH при комнатной температуре в мольном отношении формальдегида к DMH около 1,2 : 1. Наблюдался экзотерм, и температура повышалась до 31°C. После 55 растворения большей части DMH достигался максимум температуры и экзотерм прекращался. pH устанавливали до 7 с помощью водной гидроокиси натрия. Реакционную смесь нагревали при 55°C в течение трех часов и затем охлаждали до 60 комнатной температуры. pH затем поддерживали в интервале 6,8 - 7,2. Добавляли 5 г фильтровспомогателя (диатомная земля) и продукт фильтровали.

Свойства представлены в таблице 3.

Пример 4.

Повторяли методику примера 3 за

исключением того, что количество DMH (3840 г) (30 моль) подбирали так, чтобы мольное отношение формальдегида к DMH было 1,3 : 1.

Свойства представлены в таблице 3.

Процедуру повторяли дополнительные четыре раза и получали аналогичные результаты.

Пример 5.

Повторяли методику примера 3 с той разницей, что количество DMH (3558 г) (27,8 моль) подбирали так, чтобы мольное отношение формальдегида к DMH было 1,4 : 1.

Свойства представлены в таблице 3.

Пример 6.

Повторяли методику примера 3 с той разницей, что количество DMH (3328 г) (26 моль) подбирали так, чтобы мольное отношение формальдегида к DMH было 1,5 : 1.

Свойства представлены в таблице 3.

Сравнительный пример 6А.

Повторяли методику примера 3 с той разницей, что количество DMH (3017 г) (23,7 моль) подбирали так, чтобы мольное отношение формальдегида к DMH было 1,6 : 1.

Свойства представлены в таблице 3.

Примеры 2 - 6 при их сравнении со сравнительным примером 6А показывают, что мольное отношения формальдегида к DMH от 1,2 и до 1,5, но менее 1,6, использованные в способе непосредственной (прямой) реакции в соответствии с настоящим изобретением, приводят к получению водных растворов DMDMH/MDMH/DMH с низким содержанием свободного формальдегида, в то время как отношение 1,6 : 1 такого результата не дает.

Пример 7.

12-литровую 3-горлую круглодонную колбу, оснащенную мешалкой, регулятором температуры (Thermowatch™ и греющая рубашка) и конденсатором загружали 4093 г формалина (37% формальдегида) (51 моль формальдегида) и 33 г воды. pH устанавливали на 8,3 с помощью водного раствора гидроксида натрия. Прибавляли 4874 г (38 моль) DMH при комнатной температуре в мольном отношении формальдегида к DMH 1,34 : 1. Наблюдали экзотерм, и температура поднималась до 45 °C. После того как большая часть DMH растворялась, достигался максимум температуры, и экзотерм прекращался. pH доводили до 7 с помощью водного раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь нагревали при 55°C в течение 3 ч и затем охлаждали до комнатной температуры. pH устанавливали в пределах от 6,8 до 7,2. Добавляли 5 г фильтровспомогателя (диатомная земля) и продукт фильтровали. Продукт затем анализировали.

Эти процедуры повторяли три раза, получая аналогичные результаты.

Продукт затем хранили шесть месяцев при 25°C и после этого снова подвергали анализу.

Свойства представлены в таблице 4.

Пример 8.

Методику примера 7 повторяли за исключением того, что количество DMH подбирали таким образом, чтобы мольное отношение формальдегида к DMH было 1,37 : 1.

Свойства представлены в таблице 4.

Примеры 7 и 8, если рассматривать их в свете примеров 2 и 4, показывают, что мольное отношение формальдегида к DMH 1,35 : 1 дает наиболее низкое содержание свободного формальдегида.

Пример 9.

500-мл 4-горлую колбу загружали 128,1 г (один моль) DMH, 42,8 г (1,35 моль) параформальдегида (95% формальдегида) и 0,14 г бикарбоната натрия. Колбу вращали во время ее нагревания в масляной бане при 105 °C. Смесь менялась от свободно текущей твердой смеси до способной течь суспензии до жидкости за 55 мин. Продукт охлаждали до 25°C, получая высоковязкую, существенно безводную жидкость.

Продукт анализировали и нашли, что он содержит 24% общего формальдегида, 0,007% свободного формальдегида и 0,91% воды.

Пример 10.

36,3 г продукта из примера 9 растворяли в 14,5 г воды. Продукт анализировали и нашли, что он содержит 17% общего формальдегида, 0,3% свободного формальдегида и 29,5% воды.

Пример 11.

37,2 г продукта из примера 9 растворяли в 32 г воды. Продукт анализировали и нашли, что он содержит 12,7% общего формальдегида, 0,43% свободного формальдегида и 47,1% воды.

Примеры 9 - 11 показывают, что способ прямой реакции в соответствии с настоящим изобретением позволяет получать существенно безводный метилолгидантоин. Эти существенно безводные композиции сохраняют свойства продукта с низким содержанием свободного формальдегида при разбавлении их водой.

Способ последующей добавки.

Пример 12.

Водный раствор DMDMH, pH 7,2, содержащий 13,5% по массе общего формальдегида, получали, загружая 250-миллилитровую 3-горлую колбу 76,5 частями 55%-ного водного раствора DMDMH. Прибавляли 8,5 частей воды, перемешивая раствор магнитным перемешивающим брусом. Добавляли 15 частей твердого DMH при комнатной температуре и продолжали перемешивание, пока не растворятся все твердые вещества. pH раствора был 6,2 и с помощью водного раствора гидроксида натрия его доводили до 7. Все остающиеся твердые частицы удаляли фильтрованием.

Свойства представлены в таблице 5.

Сравнительный пример 12А.

Водный раствор DMDMH готовится смешением порошка DMDMH и воды с получением 13%-ного водного раствора.

Свойства представлены в таблице 5.

Пример 13.

Водный раствор DMDMH/MDMH/DMH готовили прибавлением 17,5 частей DMH к 85 частям концентрированного раствора DMDMH, содержащего 20,7 мас.% общего формальдегида и 1,2 мас.% общего формальдегида и 1,2 мас.% свободного формальдегида.

Свойства представлены в таблице 5.

Сравнительный пример 13А.

Водный раствор DMDMH/MDMH/DMH готовили в соответствии с методикой примера 2. Однако прибавляемое количество DMH

подбирали так, чтобы мольное отношение формальдегида к DMH было 2 : 1 и содержание твердых веществ составляло 55%.

Свойства представлены в таблице 5.

Примеры 12 и 13 при их сравнении со сравнительными примерами 12А и 13А соответственно показывают, что последующая добавка DMH в соответствии с настоящим изобретением снижает содержание свободного формальдегида в водных растворах DMDMH/MDMH до менее 0,1%.

Пример 14.

Готовили смесь 40 частей порошка DMDMH, 50 частей воды и 10 частей DMH.

Определение, проведенное вначале, показало, что содержание свободного формальдегида составляет 0,038 мас.%, а определение, проведенное через 45 дней, показало содержание свободного формальдегида, равное 0,021 мас.%.
5

Свойства представлены в таблице 6.

Сравнительный пример 14А.

Готовили смесь 40 частей порошка DMDMH и 60 частей воды. Определение, проведенное вначале, показало, что содержание свободного формальдегида составляет 0,46 мас.%, а определение, проведенное через 57 дней, показало содержание свободного формальдегида, равное 0,47 мас.%.
10

Свойства представлены в таблице 6.

Пример 15.

Готовили смесь 40 частей порошка DMDMH, 45 частей воды, 15 частей DMH.

Определение, проведенное вначале, показало, что содержание свободного формальдегида составляет 0,009 мас.%, а определение, проведенное через 34 дня, показало содержание свободного формальдегида, равное 0,019 мас.%.
15

Свойства представлены в таблице 6.

Примеры 14 и 15 при их сравнении со сравнительным примером 14А показывают эффективность последующей добавки DMH в получении водных растворов DMDMH/MDMH/DMH с низким содержанием свободного формальдегида, обладающих высокой стабильностью.

Сравнительный пример 16.

Готовили смесь 90 частей 55 мас.%-ного водного DMDMH содержащего от 1 до 1,5 мас.% свободного формальдегида и 10 мас.% бисульфита натрия.

Определение, проведенное вначале, показало, что содержание свободного формальдегида составляет 0,01 мас.%. Однако через 4 дня содержание свободного формальдегида возросло до 0,13 мас.%.
20

Сравнительный пример 17.

Готовили смесь 94 частей 55 мас.%-ного водного DMDMH содержащего от 1 до 1,5 мас.% свободного формальдегида и 6 мас.% карбоната аммония.

Определение свободного формальдегида показало его содержание 0,56 мас.%.
25

Сравнительные примеры 16 и 17 показывают, что добавка бисульфата натрия или карбоната аммония не снижает и не поддерживает содержание свободного формальдегида в водных растворах DMDMH ниже 0,1 мас.%.
30

Вторая добавка DMH.

Пример 18.

Готовили водный раствор DMDMH, содержащий приблизительно 20,7 мас.% общего формальдегида, загружая 250-миллилитровую 3-горлую круглодонную колбу, оснащенную магнитным перемешивающим брусом, термоконтроллером Thermowatch^{TR}, стеклянной пробкой и конденсатором, 81,2 частями формалина (37% формальдегида). pH была 3,6, затем доведена до 8,18. Вводили первую загрузку DMH. Наблюдали экзотерм, температура поднималась до 43 °C. Раствор затем нагревали до 45°C в течение трех часов и после этого охлаждали до комнатной температуры. Отбирали 11,5 частей образца.
35

Вводили вторую загрузку DMH в виде 17,5 частей DMH. Раствор перемешивали, пока не растворялись твердые вещества. pH была 6,3, затем доведена до 7 водным раствором гидроокиси натрия. Остающиеся твердые частицы отфильтровывались.

Свойства представлены в таблице 7.

Сравнительный пример 18А.

Повторяли методику примера 18 за исключением того, что вторую добавку DMH разбавляли.

Свойства представлены в таблице 7.

Пример 18 при его сравнении со сравнительным примером 18А показывает, что последующая добавка DMH к растворам DMDMH/MDMH/DMH успешно снижает содержание свободного формальдегида до величины ниже 0,1%.
40

Пример 19.

Готовили устойчивый водный раствор DMDMH, MDMH/DMH, содержащий 0,08 мас.% свободного формальдегида, способом прямой реакции. Затем добавляли 3 мас.% DMH.
45

Определяли содержание свободного формальдегида, которое нашли равным 0,051 мас.%.
50

Пример 19 показывает, что последующая добавка DMH к водным растворам DMDMH/MDMH/DMH, имеющим относительно низкое содержание свободного формальдегида, может применяться в дополнение к способу прямой реакции получения.

Биологическая активность.

Использовались следующие биологические методики.

Методика А.

Готовили FD агар растворением 5 г говяжьего экстракта, 5 г хлористого натрия, 15 г агара и 10 г анатонического порошка в 1 л дистиллированной воды. Смесь нагревали при перемешивании, кипятили одну минуту и затем стерилизовали при 121°C в течение 20 мин. pH в конце была 7.
55

Готовили 24-часовую поросль бактерии *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC N 9027) пересадкой одной петли ежедневно поддерживаемой исходной культуры на три свежих косячка FD агара. Посев равномерно распределяли по поверхности скошенного агара и инкубировали в течение 24 ч при 37 °C.
60

Культуру собирали, промывая поверхность каждого косячка агара стерильным физиологическим раствором и помещая смывку в стерильный контейнер. Добавляли еще физиологический раствор для получения количества микробов

приблизительно 1×10^8 образующих колонию единиц на 1 мл посева. Это определяли путем стандартизации каждого посева спектрофотометрически.

Методика В.

Повторяли методику А с заменой бактерий *Pseudomonas aeruginosa* на бактерии *Staphylococcus aureus* (ATCC N 6538).

Методика С.

Применяли методику А с заменой бактерий *Pseudomonas aeruginosa* на бактерии *Escherichia coli* (ATCC N 8739).

Методика D.

Готовили картофельный агар с декстрозой, растворяя 39 г среды в 1 л дистиллированной воды и доводя раствор до кипения. Смесь помещали в 1000 мл колбу. Ее автоклавируют в течение 20 мин при 121 °C и затем 35 - 40 мл антисептически переносят в стерильную колбу с тканевой культурой. Окончательно pH была 5,6.

Готовили 7-дневную поросль грибка *Aspergillus niger* (ATCC N 16404) путем переноса петли семидневной исходной культуры в колбу с тканевой культурой, содержащую свежий картофельный агар с декстрозой. Посев равномерно распределяли по поверхности и инкубировали в течение 7 дней при 25 °C.

Семидневную культуру собирали, промывая поверхность тканевой культуры стерильным физиологическим раствором, содержащим Тритон X-100 (изо-октилфеноксиполиэтоксиэтанол), который готовили заранее растворением 8,5 г кристаллов хлористого натрия реактивной чистоты в 1 л дистиллированной воды, добавляя 0,1 г Тритона X-100, смешивая тщательно и стерилизуя при 121 °C в течение 20 мин. Поросль, обработанную физиологическим раствором, открепляли от поверхности среды стерильными стеклянными шариками. Смывку помещали в стерильную тканевую мельницу и мацерировали. Мацерированный посев помещали в стерильный контейнер. Прибавляли еще достаточно стерильного физиологического раствора, чтобы получить микробное количество приблизительно 1×10^8 образующих колонию единиц на 1 мл посева. Это определение проводили с дополнительным количеством посева, используя гемоцитометр Нейбауера или сравнимое счетнокамерное устройство.

Методика Е.

Готовили декстрозный агар Сабура, растворяя 65 г среды в 1 л дистиллированной воды. Раствор нагревали при перемешивании и кипятили одну минуту. Раствор стерилизовали при 121 °C в течение 20 мин, и он окончательно имел pH 5,6.

Готовили 48-часовую поросль дрожжей *Candida albicans* (ATCC N 10231), перенося петлю 48-часовой исходной культуры на два косячка свежего декстрозного агара Сабура. Посев распределяли равномерно по скошенной поверхности и инкубировали 48 ч при 25 °C.

Дрожжи собирали, промывая поверхность стерильным физиологическим раствором и помещая смывки в стерильный контейнер. Поросль открепляли от поверхности агара стерильной петлей. Еще добавляли достаточно физиологического раствора для

получения микробного количества приблизительно 1×10^8 образующих колонию единиц на мл посева. Определение проводилось на гемоцитометре Нейбауера.

Пример 20.

Готовили 10,5%-ный раствор Neodol, смешивая 450 г полиэтиленгликолевого эфира смеси синтетических C₁₂ - C₁₅ жирных спиртов в среднем с 12 - 15 моль окиси этилена (Neodol 25 - 12 - Шелл Кемикал Ко.) и 3825 г стерильной воды. К 10,5%-ному раствору Neodol прибавляли 0,3 мас.% стабильного водного раствора DMDMH/MDMH/DMH, содержащего менее чем 0,06 мас.% свободного формальдегида, по меньшей мере 12,5 мас.% общего формальдегида и 3,6 мас.% DMH, считая на 100 мас.% раствора, в котором массовое отношение DMDMH к MDMH находится в пределах от около 1 : 1,25 до около 3,5 : 1, приготовленного в соответствии с методикой примера 1.

Смешивали равные объемы микробных суспензий, приготовленных в соответствии с методиками А, В и С, получая смешанную бактериальную суспензию.

Смешивали равные объемы грибка и дрожжей, приготовленных в соответствии с методиками D и E соответственно для получения смешанной грибковой суспензии.

К каждой из смешанной бактериальной суспензии и смешанной грибковой суспензии прибавляли 40 мл вышеуказанного раствора DMDMH/MDMH/DMH в соотношении 0,1 мл посева на 20 мл раствора DMDMH/MDMH/DMH - Neodol.

Инокуляция должна была приводить к конечной микробной концентрации приблизительно 5×10^6 образующих колонию единиц на 1 мл материала. Инокулированный материал последовательно разбавляли, антисептически перенося 1 мл инокулированного материала в стерильную пробирку, содержащую 9 мл фосфатного буфера, и тщательно перемешивая. Эту процедуру повторяли, пока не получали коэффициент разбавления 10^6 .

Каждую разбавленную пробу высевали на чашки, антисептически перенося 1 мл каждого разбавления на стерильную чашку Петри и затем прибавляя соответствующую среду. В чашки с бактериями добавляли триптиказа-соевый агар с нейтрализатором, приготовленный растворением 24 г среды и 25 мл исходного раствора нейтрализатора в 1 л растворителя, нагреванием при перемешивании, кипячении в течение 1 мин и стерилизации при 121 °C в течение 20 мин. В чашки с грибами добавляли декстрозный агар Сабура с нейтрализатором, приготовленный путем растворения 38 г среды и 25 мл исходного нейтрализатора в 1 л растворителя, нагревания при перемешивании, кипячения в течение одной минуты и стерилизации при 121 °C в течение 20 мин. Чашки с бактериями затем инкубировали в течение 48 ч при 37 °C, а чашки с грибами инкубировали в течение 5 - 7 дней при 25 °C.

После каждой инкубации поросль квантовали и записывали. Каждую пробу квантовали на нулевой, 1-й, 3-й, 7-й, 14-й, 21-й и 28-й день действия на нее предохранительного раствора

DMDMH/MDMH/DMH-Neodol.

Инокулированные пробы хранились при комнатной температуре, если не указано иное.

Результаты представлены в таблице 8.

Сравнительный пример 20A.

Повторяли методику примера 20, заменив DMDMH на 0,3 мас.%-ный водный раствор DMDMH, содержащий более чем 0,9 мас.% свободного формальдегида и 12 мас.% общего формальдегида.

Результаты показаны в таблице 8.

Пример 21.

Повторяли методику примера 20, заменив DMDMH/MDMH/DMH на 0,5 мас.%-ный водный раствор DMDMH/MDMH/DMH, приготовленный по методу примера 1.

Результаты показаны в таблице 8.

Сравнительный пример 21A.

Применяли методику примера 20A, заменив DMDMH/MDMH/DMH на 0,5 мас.%-ный водный раствор DMDMH/MDMH/DMH.

Результаты показаны в таблице 8.

Пример 22.

Применяли методику примера 20, заменив DMDMH/MDMH/DMH на 0,2 мас.%-ный водный раствор DMDMH/MDMH/DMH, приготовленный по методу примера 2.

Результаты показаны в таблице 8.

Пример 23.

Применяли методику примера 22, заменив DMDMH/MDMH/DMH на 0,4 мас.%-ный водный раствор DMDMH/MDMH/DMH.

Результаты показаны в таблице 8.

Сравнительный пример 23A.

Применяли методику примера 20 за исключением того, что к 10%-ному раствору Neodol не добавляли водного раствора DMDMH/MDMH/DMH.

Результаты представлены в таблице 8.

Пример 24.

Применяли методику примера 20, заменив 10,5%-ный раствор Neodol на 10,5 мас. %-ный раствор лаурилового эфира сульфата натрия, приготовленный смешением 450 г натриевой соли сульфатированного этоксилированного лаурилового спирта $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{Na}$ ($n = 1 - 4$) и 3825 мл стерильной воды.

Результаты представлены в таблице 9.

Сравнительный пример 24A.

Применяли методику сравнительного примера 20A, заменив 10,5%-ный раствор Neodol на 10,5 мас.%-ный раствор лаурилового эфира сульфата натрия, приготовленный в соответствии с методикой примера 24.

Результаты представлены в таблице 9.

Пример 25.

Применяли методику примера 21, заменив 10,5%-ный раствор Neodol 10,5 мас.%-ным раствором лаурилового эфира сульфата натрия, приготовленным в соответствии с методикой примера 24.

Результаты представлены в таблице 9.

Сравнительный пример 25A.

Применяли методику сравнительного примера 21A, заменив 10,5%-ный раствор Neodol на 10,5 мас.%-ный раствор лаурилового эфира сульфата натрия, приготовленный в соответствии с методикой примера 24.

Результаты представлены в таблице 9.

Пример 26.

Применяли методику примера 22, заменив 10,5%-ный раствор Neodol 10,5 мас. %-ным раствором лаурилового эфира сульфата натрия, приготовленным в соответствии с методикой примера 24.

Результаты представлены в таблице 9.

Пример 27.

Применяли методику примера 23, заменив 10,5%-ный раствор Neodol на 10,5 мас. %-ный раствор лаурилового эфира сульфата натрия, приготовленный в соответствии с примером 24.

Результаты представлены в таблице 9.

Сравнительный пример 27A.

Применяли методику сравнительного примера 23A, заменив 10,5%-ный раствор Neodol на 10,5 мас.%-ный раствор лаурилового эфира сульфата натрия, приготовленный в соответствии с методикой примера 24.

Результаты представлены в таблице 9.

Пример 28.

Применяли методику примера 20, заменив 10,5%-ный раствор Neodol на раствор жидкого посудомоечного средства, приготовленный смешением 2700 г стерильной воды, 67,5 г гранулированного едкого натра, 540 г додецилбензолсерной кислоты (Stepan BDA 96%), 99 г 1 : 1 диэтаноламида лауриновой кислоты (Carsonol^{RS}AL-9), 472,5 г лаурилового эфира сульфата натрия, 45 г Polysorbate 20 (смесь лауратэфиров сорбита и сорбитангидрида с около 20 моль окиси этилена), 45 г этанола SDA-3A, 21 г 0,1%-ной гидроокиси натрия и дополнительно еще 285 г стерильной воды.

Результаты приведены в таблице 10.

Сравнительный пример 28A.

Применяли методику сравнительного примера 20A, заменив 10,5%-ный раствор Neodol на раствор жидкого посудомоечного средства, приготовленный в соответствии с методикой примера 28.

Результаты приведены в таблице 10.

Пример 29.

Применяли методику примера 21, заменив 10,5%-ный раствор Neodol на раствор жидкого посудомоечного средства, приготовленный в соответствии с методикой примера 28.

Результаты приведены в таблице 10.

Сравнительный пример 29A.

Применяли методику примера 21A, заменив 10,5%-ный раствор Neodol на раствор жидкого посудомоечного средства, приготовленный в соответствии с методикой примера 28.

Результаты приведены в таблице 10.

Пример 30.

Применяли методику примера 22, заменив 10,5%-ный раствор Neodol на раствор жидкого посудомоечного средства, приготовленный в соответствии с методикой примера 28.

Результаты приведены в таблице 10.

Пример 31.

Применяли методику примера 23, заменив 10,5%-ный раствор Neodol на раствор жидкого посудомоечного средства, приготовленный в соответствии с методикой примера 28.

Результаты приведены в таблице 10.

Сравнительный пример 31A.

Применяли методику сравнительного примера 23A, заменив 10,5%-ный раствор Neodol на раствор жидкого посудомоечного средства, приготовленный в соответствии с методикой примера 28.

Результаты приведены в таблице 10.

Примеры 20 - 31 показывают, что водные растворы DMDMH/MDMH/DMH в соответствии с настоящим изобретением, содержащие менее 0,1% свободного формальдегида, устраняют смешанное бактериальное загрязнение через семь дней воздействия во всех испытанных материалах и устраняют смешанное грибковое загрязнение через семь дней воздействия во всех испытанных материалах за исключением 10,5%-ного раствора Neodol.

Сравнительные примеры 20A, 21A, 24A, 25A, 28A и 29A показывают, что водные растворы DMDMH с более высоким, чем 1%, содержанием свободного формальдегида, полностью устраняли смешанное бактериальное загрязнение через семь дней воздействия во всех испытанных материалах. Смешанное грибковое загрязнение полностью устранялось через семь дней воздействия во всех испытанных материалах при высокой общей концентрации формальдегида и во всех испытанных материалах за исключением 10%-ного Neodol при пониженных концентрациях общего формальдегида.

Следовательно, показано, что композиции с низким содержанием свободного формальдегида согласно настоящему изобретению также эффективны, как и композиции с высоким содержанием свободного формальдегида из уровня техники.

Все патенты, заявки и методы испытаний, упомянутые выше, включены в описание посредством ссылок.

В свете вышеприведенного подробного описания специалист может предложить много изменений настоящего изобретения. Такие очевидные изменения полностью укладываются в пределы прилагаемых пунктов патентной формулы.

Формула изобретения:

1. Композиция, замедляющая рост бактерий, в виде водного раствора, отличающаяся тем, что она содержит 20 - 40 мас.% диметилполдиметилгидантоина, монометилполдиметилгидантоин, диметилгидантоин, при массовом соотношении диметилполдиметилгидантоин : монометилполдиметилгидантоин : диметилгидантоин 1 : 1,25 - 3,5 : 1, причем указанная композиция имеет содержание общего формальдегида 10 - 25 мас.% и свободного формальдегида менее 0,1 мас.%.

2. Безводная композиция, замедляющая рост бактерий, отличающаяся тем, что она содержит 20 - 40 мас.% диметилполдиметилгидантоина, монометилполдиметилгидантоин, диметилгидантоин, при массовом соотношении диметилполдиметилгидантоин : монометилполдиметилгидантоин : диметилгидантоин 1 : 1,25 - 3,5 : 1, причем указанная композиция имеет содержание общего формальдегида 10 - 25 мас.% и свободного формальдегида менее 0,1 мас.%.

3. Безводная композиция, замедляющая рост бактерий, отличающаяся тем, что получена взаимодействием диметилгидантоина и формальдегидсодержащего источника при мольном соотношении формальдегида и диметилгидантоина 1,2 : 1 - 1,55 : 1.

4. Композиция по любому из пп.1, 2 или 3,

отличающаяся тем, что она содержит 12 - 17 мас.% общего формальдегида.

5. Композиция по любому из пп.1, 2 или 3, отличающаяся тем, что она содержит 12 мас.% общего формальдегида.

6. Композиция по любому из пп.1, 2 или 3, отличающаяся тем, что она содержит 17 мас.% общего формальдегида.

7. Композиция по любому из пп.1, 2 или 3, отличающаяся тем, что она содержит 25 - 35 мас.% диметилполдиметилгидантоина.

8. Композиция по п. 1, отличающаяся тем, что она устойчива по меньшей мере 30 дней.

9. Композиция по любому из пп.1, 2 или 3, отличающаяся тем, что содержит 2 - 6% диметилгидантоина.

10. Способ получения композиции, охарактеризованной в любом из пп.1, 2 или 3, заключающийся во взаимодействии диметилгидантоина с формальдегидным источником при мольном соотношении формальдегид : диметилгидантоин 1,2 - 1,55 : 1.

11. Способ получения композиции, охарактеризованной в любом из пп.1, 2 или 3, заключающийся во взаимодействии диметилгидантоина с формальдегидным источником при мольном соотношении формальдегид : диметилгидантоин 1,3 - 1,55 : 1.

12. Способ по п.10 или 11, в котором мольное соотношение формальдегид : диметилгидантоин составляет 1,35 : 1.

13. Способ по п.10 или 11, в котором в качестве источника формальдегида используют параформальдегид.

14. Способ по п.10 или 11, в котором источником формальдегида является его водный раствор.

15. Способ по п.14, в котором используют 36 - 51 мас.%-ный водный раствор формальдегида.

16. Способ получения композиции, охарактеризованной в п.1, заключающийся во взаимодействии диметилгидантоина и водного раствора формальдегида, имеющего pH 8 - 9, при мольном соотношении формальдегид : диметилгидантоин 1,3 - 1,55 : 1, доведении pH полученного продукта до 6,5 - 7,5, нагревании его до 45 - 55°C в течение 2,5 - 3,5 ч, охлаждения до комнатной температуры и доведении pH полученного раствора до 6,8 - 7,2.

17. Способ получения композиции, охарактеризованной в п.1, заключающийся в смешивании водного раствора монометилполдиметилгидантоина, содержащего более 0,1 мас.% формальдегида, с диметилгидантоином при массовом соотношении указанного водного раствора и диметилгидантоина 80 - 90 : 10 - 20.

18. Способ по п.17, в котором указанное соотношение равно 83 - 90 : 10 - 17.

19. Способ замедления роста бактерий в среде, подверженной такому росту, включающий смешение биоцидно-эффективного количества композиции с указанной средой, отличающийся тем, что используют композицию, охарактеризованную в любом из пп.1, 2 или 3.

20. Способ по п. 19, отличающийся тем, что указанная среда выбрана из группы, состоящей из предмета личной гигиены,

косметического продукта, промышленного продукта и предмета бытового обихода.

21. Композиция по любому из пп.1, 2 или 3, отличающаяся тем, что дополнительно включает среду, подверженную росту бактерий.

22. Композиция по п.21, отличающаяся тем, что указанная среда выбрана из группы, состоящей из предмета личной гигиены, косметического продукта, промышленного продукта и предмета бытового обихода.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2 1 2 6 2 7 2 C 1

RU ? 1 2 6 2 7 2 C 1

Таблица 1

Получение водных растворов	ЭМСК / ДМДМ / ДМН	по способу
<u>прямой реакции</u>		
<u>Пример</u>	I	la
Молярное отношение формальдегид: ДМН	1, 35: 1	2: 1
Общий формальдегид (%) (начальн./шесть мес.)	12,4-12, 6/12, 3-13	13
Свободный формальдегид (%) (начальн./шесть мес.)	0,056-0, 063/0, 059-0,06	1
H ₂ O (%) (начальн./шесть мес.)	46, 5-47, 3/43-48,2	59
MeOH (%) (начальн./шесть мес.)	0, 12/ —	—
DMN (%) (начальн./шесть мес.)	3, 5-3, 8/ —	0
MDMN (%) (начальн./шесть мес.)	23, 1-23, 2/ —	7
DMDMN (%) (начальн./шесть мес.)	25,7-26,8/ —	33
Твердые вещества (%) (начальн./шесть мес.)	52,5/—	40
pH (начальн./шесть мес.)	7,2-7,5/6,8-7,4	—

Таблица 2

Получение водных растворов DMDMN/MDMN/DMN по способу	
<u>прямой реакции</u>	
<u>Пример</u>	2
Молярное отношение формальдегид: DM	1,35: 1
Общий формальдегид (%)	16, 9
Свободный формальдегид (%)	0,04
H ₂ O (%)	29,1
MeOH (%)	0,26
DMN (%)	5,3
MDMN (%)	31,8
DMDMN (%)	33,4
Твердые вещества (%)	70,6

Таблица 3

Получение водных растворов DMDMN/MDMN/DMN по способу				
<u>прямой реакции</u>				
<u>Пример</u>	3	4	5	6
Молярное отношение формальдегид: ДМН	1,2:1	1,3:1	1,4:1	1,5:1
Общий формальдегид (%)	13,1	13	13	13
Свободный формальдегид (%)	0,04	0,048	0,071	0,086
H ₂ O	42,6	—	—	—
DMN (%)	5,7	7,8	5,9	3,2
MDMN (%)	29	11,8	11,8	8,4
DMDMN (%)	22,7	34,5	30,5	26,4
Твердые вещества (%)	—	45,9	52,1	61,9
A - рассчитано				

Таблица 4

Получение водных растворов DMDMN/MDMN/DMN	по способу	
<u>прямой реакции</u>		
<u>Пример</u>	7	8
Молярное отношение формальдегид: ДМН	1,34:1	1,37:1
Общий формальдегид (%) (начальн./шесть мес.)	16,7-17/16-16,7	17
Свободный формальдегид (%) (начальн./шесть мес.)	0,04-0,047/0,043-0,048	0,055
H ₂ O (%) (начальн./шесть мес.)	29,2-30,8/28,5-38,6	—
DMN (%) (начальн./шесть мес.)	4,8-5,5/4,7-5,3	—
MDMN (%) (начальн./шесть мес.)	31,1-31,8/30,5-31,8	—
ЭМСК (%) (начальн./шесть мес.)	32,6-34,3/33,5-35,1	—
pH (начальн./шесть мес.)	7,1-7,34/7,03-7,24	—

Т а б л и ц а 5

Последующая добавка DMH	12	12A	13	13A
Общий формальдегид (%)	13,5	13	17,5	17,5
Свободный формальдегид (%)	0,03	1	0,024	1
H ₂ O (%)	42,2	59	-	44
MeOH (%)	0,16	-	-	-
DMH (%)	4,2	0	3,3	0
MDMH (%)	27,4	7	10	10
DMDMH (%)	28,1	33	25,3	45
Твердые вещества (%)	57,6	40	81,5	55

Т а б л и ц а 6

Стабильность продуктов реакции, полученных по способу последующей добавки

	14	14A	15
Метиллированные диметилгидантоны	40	40	40
H ₂ O	50	60	45
	10	—	15
Начальный свободный формальдегид (%)	0,038	0,46	0,009
Конечный свободный формальдегид (% дни)	0,021/45	0,47/57	0,013/34

Т а б л и ц а 7

Вторая добавка DMH

Пример	18	18A
Общий формальдегид (%)	17,6	17,5
Свободный формальдегид (%)	0,07	1
H ₂ O (%)	29,9	44
MeOH (%)	0,19	- -
DMH (%)	2,9	0
MDMH (%)	29,5	10
DMDMH (%)	37,1	45
Твердые вещества (%)	69,8	55

Т а б л и ц а 8

Водный раствор DMDMH/MDMH/DMH и 10% Neodol							
Пример	20	20A	21	21A	22	23	23A
Смешанный бактериальный посев (CFU/мл)							
День 0	7,8E+8	6,7E+8	5,2E+8	3,6E+8	5,3E+6	4,1E+8	1E+7
День 1	9E+5	1E+6	4E+5	6E+5	1E+6	6E+5	9E+6
День 3	3,7E+4	7E+3	8E+3	1,3E+2	7E+4	1,6E+4	8E+6
День 7	<10	<10	<10	<10	<10	<10	7E+6
День 28	<10	<10	<10	<10	<10	<10	4,8E+6
Смешанный грибковый посев (CFU/мл)							
День 0	1E+6	4E+5	4E+5	3E+5	3E+5	6E+5	4E+5
День 1	3E+5	4E+5	5E+3	2E+4	1,7E+5	1E+5	9E+5
День 3	6E+4	7E+4	9E+4	9E+3	7E+4	2E+1	9E+4
День 7	5E+3	3E+4	1E+3	1E+4	2,4E+4	3E+4	4E+4
День 28	3,8E+5	2,1E+5	1,1E+5	1,1E+5	4,5E+5	1,5E+5	5,9E+5

CFU = colony forming units - образующие колонию единицы

Таблица 9

Водный раствор DMDMH/MDMH/DMH и 10%-ный раствор лаурилового эфира сульфата натрия							
Пример	24	24A	25	25A	26	27	27A
Смешанный бактериальный посев (CFU/мл)							
День 0	9,4E+6	6,5E+6	1E+7	3,4E+6	4,7E+6	6,2E+6	1E+7
День 1	3,5E+4	7,5E+2	1,4E+3	<10	1E+5	1E+4	8E+6
День 3	<10	<10	<10	<10	<10	<10	3E+5
День 7	<10	<10	<10	<10	<10	<10	8E+5
День 28	<10	<10	<10	<10	<10	<10	1,7E+6
Смешанный грибковый посев (CFU/мл)							
День 0	5E+5	8E+5	3E+5	4E+5	5E+5	3E+5	3E+5
День 1	9E+3	3,7E+2	1,3E+2	2E+1	1E+2	3E+1	1E+5
День 3	<10	<10	<10	<10	<10	<10	5E+4
День 7	<10	<10	<10	<10	<10	<10	9E+4
День 28	<10	<10	<10	<10	<10	<10	9E+4

Таблица 10

Водный DMDMH/MDMH/DMH и жидкое посудомоечное средство							
Смешанный бактериальный посев (CFU/мл)							
Пример	28	28A	29	29A	30	31	31A
День 0	2,3E+6	1,3E+6	4E+6	5,2E+6	4,2E+6	2,8E+6	1,3E+7
День 1	<10	<10	<10	<10	3E+1	<10	1E+7
День 3	<10	<10	<10	<10	<10	<10	4,9E+6
День 7	<10	<10	<10	<10	<10	<10	4E+6
День 28	<10	<10	<10	<10	<10	<10	3,2E+5
Смешанный грибковый посев (CFU/мл)							
День 0	3E+5	3E+5	1E+5	1E+5	1E+5	3E+5	3E+5
День 1	<10	8E+1	<10	3E+1	3E+2	<10	9E+4
День 3	<10	<10	<10	<10	<10	<10	1E+5
День 7	<10	<10	<10	<10	<10	<10	8E+5
День 28	<10	<10	<10	<10	<10	<10	6E+4