

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/014192 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 73/02**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09026

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. August 2002 (12.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 39 452.7 10. August 2001 (10.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WITTELER, Helmut** [DE/DE]; Im Höhnhausen 16, 67157 Wachenheim
(DE). **SANNER, Axel** [DE/DE]; Lorsche Ring 2c,

67227 Frankenthal (DE). **SPEAKMAN, John-Bryan**
[GB/DE]; In den Hahndornen 7, 67273 Bobenheim (DE).
DROHMANN, Christian [DE/DE]; Portheide 25a, 67105
Schifferstadt (DE). **HAHN, Mathias** [DE/DE]; An der
Bahn 2, 14557 Wilhelmshorst (DE). **JÄGER, Werner**
[DE/DE]; Wendemarken 22, 14532 Kleinmachnow (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER**;
Sternwartstrasse 4, 81679 München (DE).

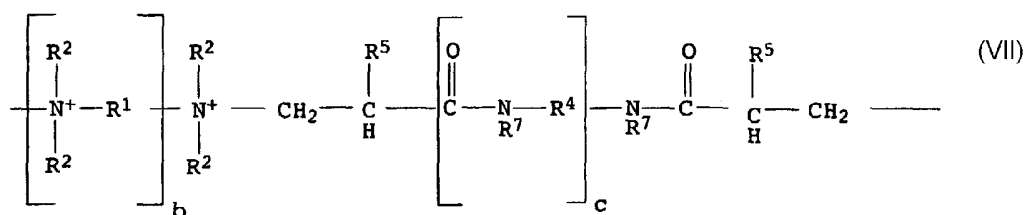
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: QUATERNARY POLYAMIDOAMINES, THE PRODUCTION THEREOF, CORRESPONDING AGENTS AND THE
USE THEREOF

(54) Bezeichnung: QUATERNIERTE POLYAMIDAMINE, DEREN HERSTELLUNG, ENTSPRECHENDE MITTEL UND DE-
REN VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to quaternary polyamidoamines which are characterised in that they comprise at least one structural unit of formula VII, wherein R¹, R² and R⁴ represent organic radicals which are linear or branched, optionally comprising heteroatoms; R⁵ represents hydrogen or alkyl; R⁷ represents hydrogen or alkyl or two R⁷ radicals form together a radical having the above-mentioned meaning for R⁴; b is a whole number from 0 - 50, and c is a whole number from 1 - 50. The invention also relates to the production of quaternary polyamidoamines, agents containing said compounds, in addition to the use thereof for cosmetic and pharmaceutical purposes and also in the areas of plant protection and textile dyeing. The invention also relates the use of ion-type quaternary polyamidoamines as biostatical agents or biocide and also biocide agents based on quaternary polyamidoamines.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft quaternierte Polyamidamine, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie wenigstens eine Struktureinheit der Formel VII aufweisen, worin R¹, R², R⁴ für geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls Heteroatome umfassende, organische Reste stehen; R⁵ für Wasserstoff oder Alkyl steht, R⁷ für Wasserstoff oder Alkyl steht oder zwei Reste R⁷ gemeinsam einen Rest mit einer für R⁴ angegebenen Bedeutung bilden, b für eine ganze Zahl von 0 bis 50 steht, und c für eine ganze Zahl von 1 bis 50 steht. Die Erfindung betrifft auch die Herstellung der quaternären Polyamidamine, Mittel, die diese Verbindungen enthalten, sowie deren Verwendung zu kosmetischen und pharmazeutischen Zwecken sowie in den Bereichen des Pflanzenschutzes und der Textilfärberei. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung quaternierte Polyamidamine vom Ionen-Typ als Biostatikum oder Biozid und damit auch biozide Mittel auf Basis quaternierter Polyamidamine.



eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

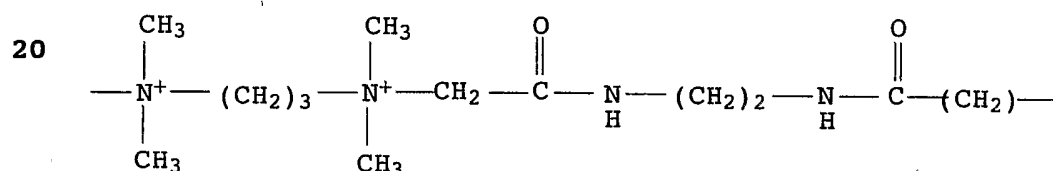
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Quaternierte Polyamidamine, deren Herstellung, entsprechende Mittel und deren Verwendung

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft bestimmte quaternierte Polyamidamine, Verfahren zu deren Herstellung, Mittel, die diese quaternierten Polyamidamine enthalten, und deren Verwendung, sowie insbesondere die Verwendung quaternierter Polyamidamine als Bio-
statikum oder Biozid.

Kosmetische Anwendungen kationischer Polymere, z.B. in Shampoos sind hinlänglich bekannt. Unter diesen allgemein auch als quaternäre Polyammoniumverbindungen bezeichneten Substanzen finden sich auch quaternierte Polyamidamine, z.B. das in der DE 29 36 934 mit PAQ-1 bezeichnete Polymer der Formel



Dieses und ähnliche Polymere werden z.B. in der DE 28 11 010, DE 28 40 785, DE 30 07 195, DE 34 04 627 und der DE 34 10 842 beschreiben. Ferner werden derartige Polymere auch in Zusammenhang mit dem Färben und Bedrucken von Textilmaterialien erwähnt (vgl. DE 28 24 743, DE 32 03 548 und DE 32 17 835).

Ein besonderer Typ polymerer quaternärer Ammoniumverbindungen sind die sogenannten Ionene. Dies sind Polymere, deren quaternierte Stickstoffe Teil der Hauptkette des Polymers sind. Verschiedene Strukturen derartiger Ionene sind beispielsweise in US 5,866,016 beschrieben.

Bestimmte quaternäre Ammoniumverbindungen werden bekanntermaßen wegen ihrer bioziden Wirkung geschätzt. Benzalkoniumchlorid, Benzethoniumchlorid und Cetylpyridiniumchlorid beispielsweise stellen wichtige Desinfektionsmittel dar. Gegenüber diesen niedermolekularen Verbindungen weisen biozide Polymere häufig Vorteile im Hinblick auf Ökotoxikologie, Resistenzbildung, Sensibilisierung und Handhabbarkeit auf. Poly(hexamethylendimethylammonium)chlorid, ein häufig verwendetes Biozid dieses Typs, und weitere dieser polymeren quaternären Ammoniumverbindungen werden beispielsweise in DE 3423703 A1 und DE 3840103 A1 beschrieben und vornehmlich zur Bekämpfung von Mikroorganismen empfohlen. Darüber

hinaus erscheint ihr Einsatz für kosmetische und medizinische Zwecke möglich (vgl. DE 19646726 A1).

Diesen und zahlreichen anderen in der Literatur beschriebenen bioziden Polymeren ist der Nachteil einer unzureichenden Wirksamkeit gegen bestimmte Mikroorganismen gemeinsam, etwa gegen den weit verbreiteten Schimmelpilz *Aspergillus niger* oder gegen das Bakterium *Staphylococcus aureus*. Ferner sind viele dieser Polymere nicht wirtschaftlich herstellbar.

Gleichwohl stellt die Wirkungsbreite von Bioziden ein wichtiges Kriterium für ihre Beurteilung dar. Idealerweise sollte ein Biozid gegen eine möglichst breite Palette von Organismen wirksam sein. Auch die Wirkkonzentration ist von Bedeutung. Vorteilhafterweise sollte ein Biozid in möglichst niedriger Konzentration bei zufriedenstellender Wirksamkeit eingesetzt werden können, so dass für Tier und Mensch keine Beeinträchtigungen eintreten. Häufig sind auch eine schnell eintretende und lang anhaltende Wirkung erwünscht.

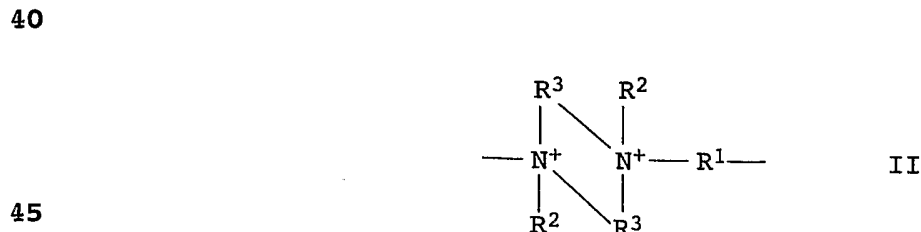
Es wurden nun weitere quaternierte Polyamidamine mit nützlichen Eigenschaften gefunden und man stellte überdies fest, dass sich quaternierte Polyamidamine durch eine vergleichsweise vorteilhafte biostatische und biozide Wirksamkeit auszeichnen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung wenigstens eines quaternierten Polyamidamins als Biostatikum oder Biozid, wobei das Polyamidamin wenigstens eine Struktureinheit aufweist, die ausgewählt ist unter

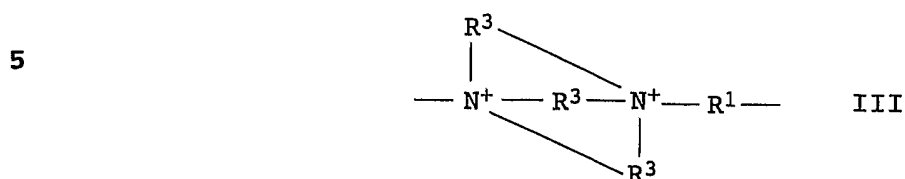
i) Struktureinheiten der Formel I



ii) Struktureinheiten der Formel II



iii) Struktureinheiten der Formel III



10

worin R¹, R², R³ unabhängig voneinander für geradkettige oder verzweigte, einschließlich cyclische, aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls Heteroatome umfassende, organische Reste stehen und wenigstens einer der Reste R¹, R² und R³ wenigstens eine Amidbindung aufweist.

15

Die Begriffe "Biozid" und "Biostatikum" werden erfindungsgemäß für Substanzen verwendet, die Organismen abtöten, bzw. Wachstum und/oder Vermehrung von Organismen hemmen, ohne sie abzutöten.

- 20 Diese Wirkung kann sich gegen Makroorganismen und Mikroorganismen richten, die dem Tierreich oder dem Pflanzenreich angehören können. Von den Makroorganismen zu nennen sind vor allem Serpuliden, Crustazeen, Polypen, Bryozoen, Hydrozoen und Mollusken, beispielsweise Miesmuscheln, Venusmuscheln und Kammuscheln. Von den
- 25 Mikroorganismen sind vor allem Viren, Bakterien, Hefen, Pilze, Diatomeen und Protozoen zu nennen.

Die Verwendung als Mikrobiostatikum oder Mikrobiozid, insbesondere als Bakteriostatikum oder Bakterizid (gegen Bakterien), Fungistatikum oder Fungizid (gegen Hefen und Pilze), ist erfindungsgemäß bevorzugt.

30

Ein besonderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung als Fungistatikum oder Fungizid gegen eine oder mehrere der folgenden Hefen:

35

- Hefen der Gattung *Candida*, insbesondere *Candida albicans*; Hefen der Gattung *Saccharomyces*, insbesondere *Saccharomyces cerevisiae*; Hefen der Gattung *Geotrichum*, insbesondere *Geotrichum candidum*;
- 40 Hefen der Gattung *Pichia*, insbesondere *Pichia bispora*.

Ein weiterer besonderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung als Fungistatikum oder Fungizid gegen einen oder mehrere der folgenden Pilze:

45

4

Pilze der Gattung *Alternaria*, insbesondere *Alternaria alternata*;
Pilze der Gattung *Aspergillus*, insbesondere *Aspergillus niger*;
Pilze der Gattung *Penicillium*, insbesondere *Penicillium funiculum*.

5

Ein weiterer besonderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung als Bakteriotatikum oder Bakterizid gegen eines oder mehrere der folgenden Bakterien:

- 10 Gram-positive Bakterien, vor allem Bakterien der Gattung *Staphylococcus*, insbesondere *Staphylococcus aureus*.

Die Hauptkette der erfindungsgemäßen quaternierten Polyamidamine umfasst wenigstens eine Struktureinheit der Formel I, II oder

- 15 III. Es handelt sich somit um Polymere vom Ionen-Typ. In der Regel weisen die Hauptketten der quaternierten Polyamidamine mehrere dieser Struktureinheiten in repetitiver Abfolge auf, wobei diese Struktureinheiten direkt oder über Linker miteinander verbunden, und miteinander verbundene Struktureinheiten gleich oder
20 verschieden sein können. Beispielsweise kann die Hauptkette eine repetitive Abfolge gleicher Struktureinheiten der Formel I, II oder III aufweisen. Eine weitere Möglichkeit ist eine repetitive Abfolge unterschiedlicher Struktureinheiten der Formel I, II oder III, z. B. eine alternierende Abfolge unterschiedlicher Strukt-
25 reinheiten der Formel I, II oder III, die sich in einem oder mehreren der Reste R^1 , R^2 und/oder R^3 unterscheiden. Auch können Struktureinheiten verschiedener Formeln miteinander kombiniert werden, z.B. Struktureinheiten der Formel I mit Struktureinheiten der Formeln II und/oder III.

30

Die Struktureinheiten der Formeln I, II und III weisen Reste R auf, die in verschiedene Typen eingeteilt werden können. Dies sind die Reste des Typs R^x mit $x = 1, 2, 3$, also R^1 , R^2 , R^3 . Grundsätzlich gilt für die vorliegende Beschreibung, dass mehrere

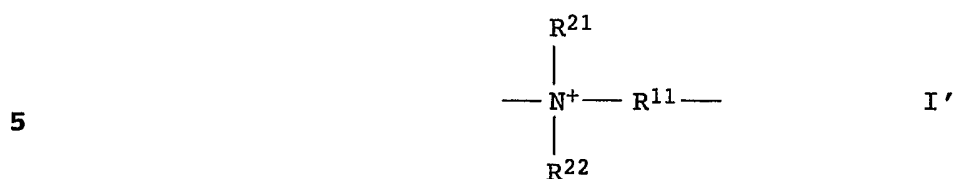
- 35 in einer Struktureinheit, Struktur oder Molekül dargestellte Reste desselben Typs trotz gleicher Bezeichnung gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander für eine der jeweils angegebenen Bedeutungen stehen können.

- 40 Eine differenzierte Darstellung beziffert die Reste eines Typs R^x in fortlaufender Nummerierung mit R^{xy} , wobei $y = 1, 2, 3, \dots$ ist. Auch hier gilt grundsätzlich, dass mehrere Reste desselben Typs R^x trotz unterschiedlichem y gleich oder verschieden sein können.

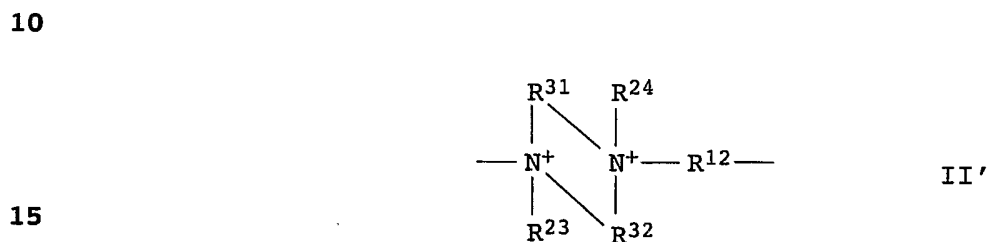
- 45 Demnach lassen sich obige Struktureinheiten wie folgt darstellen:

5

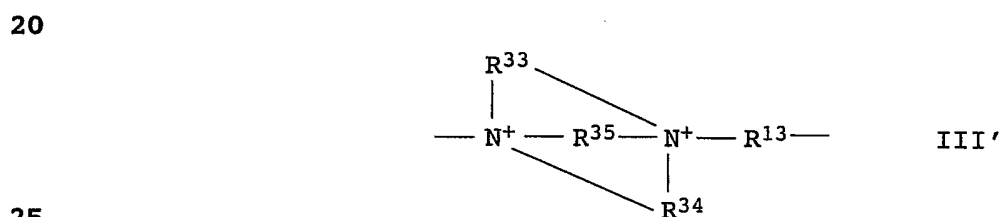
i) Struktureinheiten der Formel I':



ii) Struktureinheiten der Formel II':



iii) Struktureinheiten der Formel III':



wobei R^{1y} mit $y = 1, 2, 3$; R^{2y} mit $y = 1, 2, 3, 4$; und R^{3y} mit $y = 1, 2, 3, 4, 5$ jeweils unabhängig voneinander die für R^1 ; R^2 ; bzw. R^3 angegebenen Bedeutungen besitzen können.

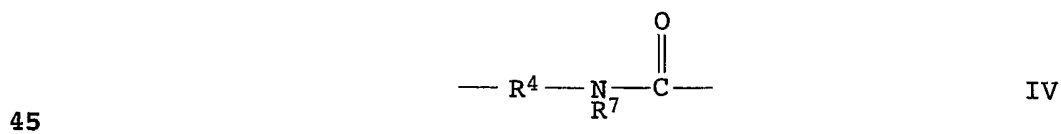
30

Die erfindungsgemäß zu verwendenden quaternierten Polyamidamine zeichnen sich dadurch aus, dass wenigstens einer der in den Formeln I, II und III bzw. I', II' und III' gezeigten Reste wenigstens eine Amidbindung aufweist. In einer besonderen Art von Polymer weist wenigstens einer der Reste vom Typ R^1 wenigstens eine Amidbindung auf. Von diesen werden insbesondere diejenigen Polymere verwendet, deren Amidbindungen Teil der Hauptkette sind.

35

Eine besondere Ausführungsform erfindungsgemäß zu verwendender quaternierter Polyamidamine weist demnach wenigstens eine Struktureinheit der Formel IV auf

40



worin

R⁴ und R⁷ prinzipiell die in Zusammenhang mit R¹, R² und R³ angegebene Bedeutungen besitzen können.

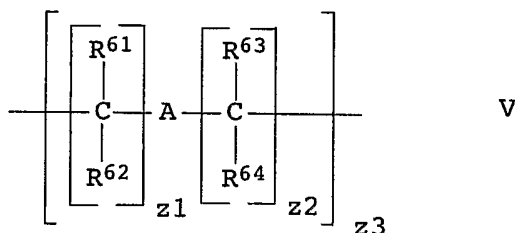
5

In der Bedeutung von R⁴ weisen die organischen Reste in ihrer Hauptkette vorzugsweise weniger als 32 Atome und insbesondere weniger als 18 Atome auf.

- 10 Bevorzugt steht R⁴ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Thioalkyl, Acyl, Acyloxy, Alkoxycarbonyl, Carboxy, Amino ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder
- 15 mehreren unabhängig voneinander unter O, S, CO, NH, N(Alkyl), Arylen und Cycloalkylen ausgewählten Gruppen.

Besonders bevorzugt steht R⁴ für eine Gruppe der Formel V

20



25

worin

- R⁶¹, R⁶², R⁶³, R⁶⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxy
 30 oder gegebenenfalls durch OH substituiertes Alkyl stehen;

A für eine Bindung, O, S, CO, OC(O), (O)CO, NHCO, CONH, Arylen, insbesondere Phen-1,4-ylen, Biphen-4',4'-ylen, Cycloalkylen, insbesondere Cyclohex-1,4-ylen, steht,

35

z1, z2 unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 32, vorzugsweise von 0 bis 18 stehen und die Summe aus z1 und z2 einer ganzen Zahl von 1 bis 32, vorzugsweise 1 bis 18 entspricht, und

40

z3 für eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 3 steht.

- Ist z3 größer als 1, so ergeben sich mehrere Indizes z1 (z1',
 45 z1'', ...) bzw. z2 (z2', z2'', ...) sowie mehrere Reste A bzw. R⁶¹, R⁶², R⁶³, R⁶⁴, die jeweils gleich oder verschieden sein können, vorzugsweise aber gleich sind, so dass in diesem Fall R⁴ sich

aus einer Abfolge gleicher Struktureinheiten der Formel V, z.B. Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, aufbaut und z.B. eine Polyethylen-oxid-, Polypropylenoxid-, Polyamid- oder Polyurethan-Struktur aufweist. Besonders bevorzugte quaternierte Polyamida-
mine ergeben sich, wenn A für eine Bindung, O, Phen-1,4-ylen oder Biphen-4',4'-ylen steht, R^{61} , R^{62} , R^{63} , R^{64} allesamt Wasserstoff sind und die Summe aus z_1 und z_2 einem Wert von 1 bis 32, vorzugsweise 1 bis 18 entspricht. Weiterhin besteht eine Bevorzugung für Reste R^4 , die eines, mehrere oder alle der folgenden Kriterien erfüllen: Linearität, Symmetrie, kein Heteroatom.

Ganz besonders bevorzugt steht R^4 für C_{1-32} -Alkylen und insbesondere für C_{1-18} -Alkylen, davon vor allem für die linearen Reste, und zwar insbesondere Methylen, Eth-1,2-ylen, Prop-1,3-ylen, Hex-1,6-ylen und Dodecan-1,12-ylen.

Die Reste des Typs R^1 , also insbesondere R^1y mit $y = 1, 2, 3$, stellen zweiwertige Reste dar. Vorzugsweise steht R^1 für geradkettiges oder verzweigtes Alkylen, Alkenylen oder Alkinylen, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Thioalkyl, Acyl, Acyloxy, Alkoxycarbonyl, Carboxy, Amino ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S, CO, NH, N(Alkyl), Arylen und Cycloalkylen ausgewählten Gruppen.

Besonders bevorzugt steht R^1 für eine Gruppe der Formel V mit den oben angegebenen Bedeutungen.

Ganz besonders bevorzugt stehen die Reste R^1 für geradkettiges oder verzweigtes C_{1-32} -Alkylen mit vorzugsweise 1 bis 18 und insbesondere 4 bis 14 Kohlenstoffatomen.

Die Reste des Typs R^2 , also insbesondere R^2y mit $y = 1, 2, 3, 4$, stellen einwertige Reste dar. Diese Reste stehen vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl, das substituiert sein kann mit unabhängig voneinander unter Alkyl, Halogen, Cyano, Hydroxy und Alkoxy ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S, CO, NH, und N(Alkyl) ausgewählten Gruppen, oder zwei Reste R^2 bilden gemeinsam mit dem Stickstoff, an das sie gebunden sind, einen entsprechenden cyclischen Rest, z.B. einen Pyrrolidinium-, Morpholinium- oder Piperidiniumrest bzw. bilden zusammen einen an unterschiedliche quaternierte Stickstoffe gebundenen Reste, der eine unten in Zusammenhang mit R^3 angegebene Bedeutung besitzen kann. Diejenigen Reste R^2 , die keine Amidbindung aufweisen, stehen vor allem für Alkyl-, Alkenyl- und Aralkylreste

8

mit bis zu 32 Kohlenstoffatomen, insbesondere kurzkettige Alkylreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, aber auch langkettige, vor allem von Fettsäuren abgeleitete Reste mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen, die gesättigt oder ungesättigt sein können wie

5 Oleyl, bzw. Phenylalkylreste mit vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylteil. Demnach ergeben sich als besonders bevorzugte Reste des Typs R^2 gegebenenfalls Hydroxy-substituierte C_{1-8} -Alkylreste, von denen insbesondere Methyl, Ethyl, Isopropyl, t-Butyl und Octyl bzw. Hydroxymethyl und Hydroxyethyl zu nennen

10 sind, Palmityl, Stearyl, Lauryl und Oleyl, bzw. Benzyl.

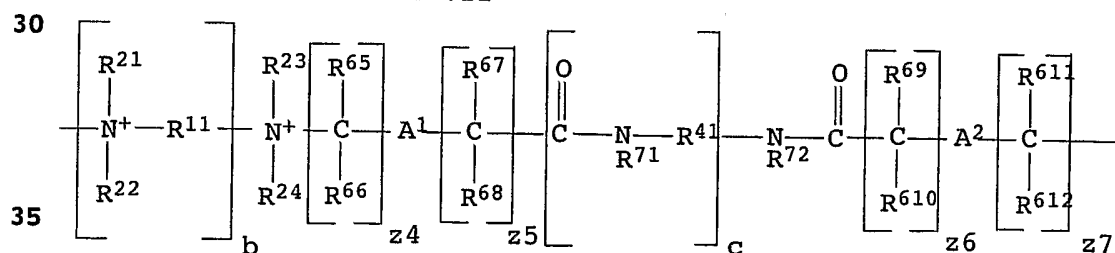
Bei den Resten des Typs R^3 , also insbesondere R^3Y mit $y = 1, 2, 3, 4, 5$ handelt es sich um zweiwertige Reste, die quaternierte Stickstoffatome miteinander verknüpfen. Diese Reste stehen vor-

15 zugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkylen, Alkenylen oder Alkinylen, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Halogen, Cyano, Hydroxy und Alkoxy ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S, CO, NH, und

20 N(Alkyl) ausgewählten Gruppen. In der Bedeutung von R^3 weisen Alkylen, Alkenylen und Alkinylen vorzugsweise bis zu 3 Kohlenstoffatome auf. Vor allem stehen Reste des Typs R^3 für C_{1-3} -Alkylen, insbesondere Eth-1,2-ylen und Prop-1,3-ylen. Demnach ergeben sich für Struktureinheiten der Formeln II bevorzugt quaternierte Pipe-

25 razine.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung quaternierte Polyamidamine, die wenigstens eine Struktureinheit der Formel VII



aufweisen, worin R^{11} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{41} , R^{65} , R^{66} , R^{67} , R^{68} , R^{69} , R^{610} , R^{611} , R^{612} , A^1 , A^2 , z_4 , z_5 , z_6 , z_7 , R^{71} , R^{72} obige in Zusammenhang mit den Resten des Typs R^1 , R^2 , R^4 , R^6 , A , z_1 , z_2 , bzw.

40 R^7 angegebene Bedeutungen besitzen können,

b für eine ganze Zahl von 0 bis 50 steht, und

c für eine ganze Zahl von 1 bis 50 steht.

Gemäß einer bevorzugten Variante stehen A^1 , A^2 jeweils für eine Bindung, sind R^{65} , R^{66} , R^{67} , R^{68} , R^{69} , R^{610} , R^{611} , R^{612} allesamt Wasserstoff oder Methyl, und entspricht die Summe aus z_4 und z_5 bzw. z_6 und z_7 einem Wert von 1 bis 32, so dass sich lineares oder verzweigtes C_{1-32} -Alkylen mit vorzugsweise 1 bis 8 und vor allem 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylen, Eth-1,2-ylen oder Prop-1,2-ylen, ergibt.

Auch können Struktureinheiten der Formel VII Struktureinheiten der Formeln II oder III verwirklichen, indem zwei der an sich einbindigen Reste gemeinsam einen zwei quaternierte Stickstoffe verknüpfenden zweibindigen Rest des Typs R^3 bilden bzw. auch R^{11} die Bedeutung eines Restes R^3 annimmt.

Diese Struktureinheit der Formel VII setzt sich aus $b + 1$ Struktureinheiten der Formel I zusammen. Demnach kann die Struktureinheit der Formel VII eine Abfolge unterschiedlicher Struktureinheiten der Formel I mit unterschiedlichen Resten R^1 illustrieren, wobei R^{11} insbesondere einem Rest R^1 entspricht, der keine Amidbindung aufweist.

Sind b und/oder c größer als 1, so können die sich ergebenden Reste gleicher Bezeichnung gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen haben.

25

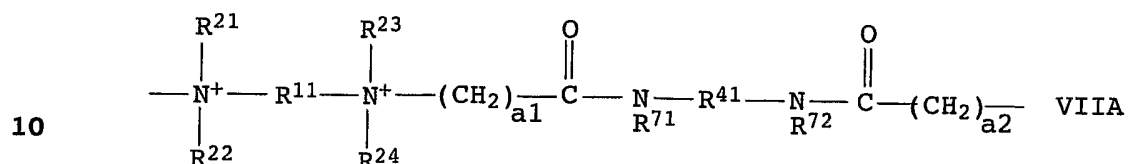
Gemäß einem anderen Aspekt sind Struktureinheiten der Formel VII bevorzugt, in denen $b = 0$ oder 1 und $c = 1$ ist.

Ist $b = 1$, so stehen A^1 , A^2 insbesondere jeweils für eine Bindung, sind R^{65} , R^{66} , R^{67} , R^{68} , R^{69} , R^{610} , R^{611} , R^{612} bevorzugt allesamt Wasserstoff, und entspricht die Summe aus z_4 und z_5 bzw. z_6 und z_7 einem Wert von 1 bis 32, so dass sich lineares oder verzweigtes C_{1-32} -Alkylen mit vorzugsweise 1 bis 8 und vor allem 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methylen, ergibt (Typ A); oder stehen A^1 , A^2 insbesondere jeweils für eine Bindung, sind R^{65} , R^{66} , R^{67} , R^{68} , R^{69} , R^{610} , R^{611} , R^{612} bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, und entspricht die Summe aus z_4 und z_5 bzw. z_6 und z_7 einem Wert von 2, so dass sich lineares oder verzweigtes C_{2-32} -Alk-1,2-ylen mit vorzugsweise 2 bis 8 und vor allem 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, insbesondere Eth-1,2-ylen oder Prop-1,2-ylen, ergibt (Typ C). Ist $b = 0$, so steht A insbesondere für eine Bindung, sind R^{65} , R^{66} , R^{67} , R^{68} , R^{69} , R^{610} , R^{611} , R^{612} bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, und entspricht die Summe aus z_4 und z_5 bzw. z_6 und z_7 einem Wert von 2, so dass sich lineares oder verzweigtes C_{2-32} -Alk-1,2-ylen mit vorzugsweise 2 bis 8 und vor allem 2 oder 3

10

Kohlenstoffatomen, insbesondere Eth-1,2-ylen oder Prop-1,2-ylen, ergibt (Typ B).

Erfindungsgemäß bevorzugt verwendete quaternäre Polyamidamine 5 weisen wenigstens eine Struktureinheit der Formel VIIA auf



worin

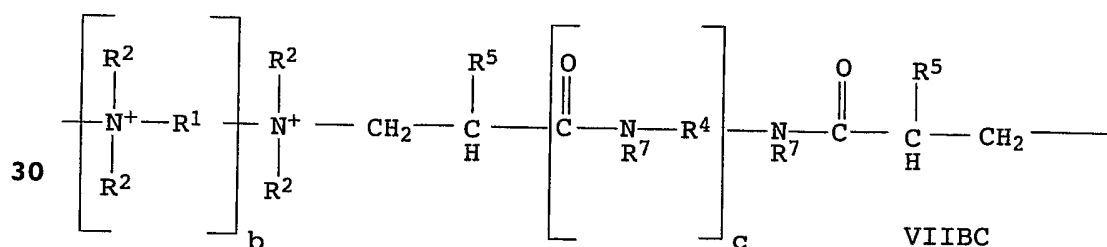
15 die Reste R^{11} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{41} , R^{71} , R^{72} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, und

a_1 , a_2 unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 32 stehen.

20

Ein weiterer besonderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind besondere der oben beschriebenen quaternierten Polyamidamine, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie wenigstens eine Struktureinheit der Formel VIIBC aufweisen

25



worin

35 R^1 , R^2 , R^4 für geradkettige oder verzweigte, cyclische eingeschlossen, gegebenenfalls Heteroatome umfassende, organische, d.h. aliphatische oder aromatische Reste stehen;

40 R^5 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R^7 für Wasserstoff oder Alkyl steht oder zwei Reste R^7 gemeinsam einen Rest mit einer für R^4 angegebenen Bedeutung bilden,

b für eine ganze Zahl von 0 bis 50 steht, und

45

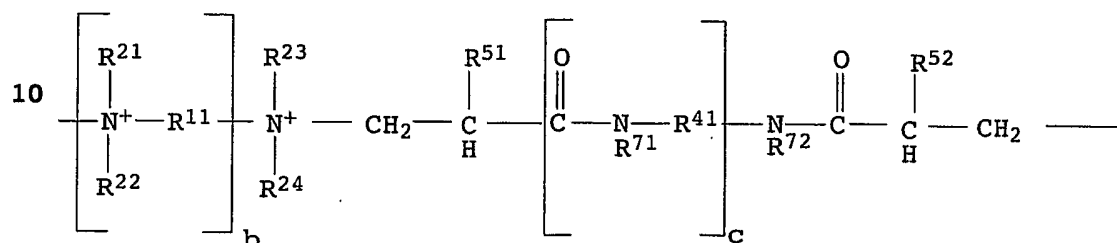
c für eine ganze Zahl von 1 bis 50 steht.

11

Eine differenzierte Darstellung beziffert die Reste eines Typs R^x in fortlaufender Nummerierung mit R^{xy} , wobei $y = 1, 2, 3, \dots$ ist. Auch hier gilt grundsätzlich, dass mehrere Reste eines Typs R^x mit unterschiedlichem y gleich oder verschieden sein können.

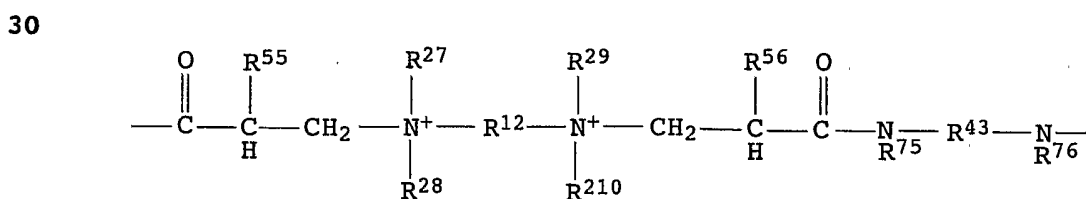
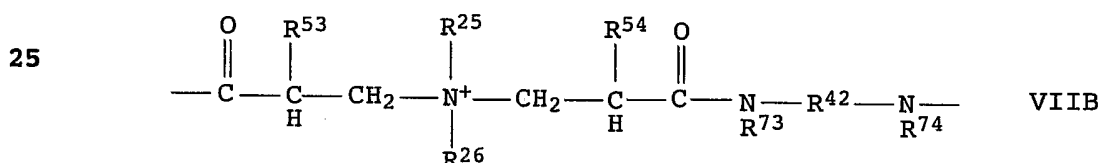
5

Demnach lassen sich obige Struktureinheiten wie folgt darstellen:



15 wobei R^{1y} mit $y = 1$; R^{2y} mit $y = 1, 2, 3, 4$; R^{4y} mit $y = 1$; R^{5y} mit $y = 1, 2$; R^{7y} mit $y = 1, 2$ jeweils unabhängig voneinander die für R^1 ; R^2 ; R^4 ; R^5 ; bzw. R^7 angegebenen Bedeutungen besitzen können.

20 Erfindungsgemäß bevorzugt sind quaternäre Polyamidamine, die wenigstens eine Struktureinheit der Formel VIIB und/oder VIIC aufweisen



35 VIIC

worin

40 die Reste R^{12} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{210} , R^{42} , R^{43} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, und

R^{53} , R^{54} , R^{55} , R^{56} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl, vorzugsweise Methyl stehen.

45 Vorzugsweise stehen in den Formeln VIIA oder VIIB oder VIIC

12

- R¹¹, R¹² für geradkettiges oder verzweigtes C₁₋₃₂-Alkylen,
- R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R²¹⁰ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C₁₋₃₂-Alkyl,
- 5 C₂₋₃₂-Alkenyl oder Benzyl,
- R⁴¹, R⁴², R⁴³ unabhängig voneinander für C₁₋₁₈-Alkylen,
- R⁷¹, R⁷², R⁷³, R⁷⁴, R⁷⁵, R⁷⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder jeweils zwei der Reste für Eth-1,2-ylen.
- 10

In Struktureinheiten der Formel VIIA oder VIIC stehen R¹¹ und R¹² vorzugsweise für C₁₋₃₂-Alkylen und insbesondere C₁₋₁₈-Alkylen. Noch bevorzugter stehen R¹¹ und R¹² für C₄₋₁₄-Alkylen, hiervon insbesondere die linearen Reste, wobei vor allem Hex-1,6-ylen und Dodecan-1,12-ylen zu nennen sind. R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵, R²⁶, R²⁷, R²⁸, R²⁹, R²¹⁰ in den Formeln VIIA, VIIB oder VIIC stehen vor allem für Methyl, Ethyl und Octyl als bevorzugte C₁₋₃₂-Alkylreste, für Oleyl als bevorzugten C₂₋₃₂-Alkenylrest oder für Benzyl als bevorzugten

15 Aralkylrest, wobei 2 am gleichen quaternierten Stickstoff sitzende Reste verschieden sein können, vorzugsweise aber gleich sind. Gemäß einer besonderen Variante der Formeln VIIA oder VIIC bilden R²¹ und R²³ bzw. R²⁷ und R²⁹ gemeinsam zweibindige Reste R³, vorzugsweise Eth-1,2-ylen, und stehen auch R¹¹ und R¹² für einen

20 zweibindigen Rest des Typs R³, vorzugsweise Eth-1,2-ylen. Es ergeben sich als bevorzugtes Strukturelement dieser Variante Dialkylpiperazinium-Derivate.

R⁴¹, R⁴², R⁴³ in den Formeln VIIA, VIIB oder VIIC stehen vorzugsweise für C₁₋₁₈-Alkylen. In der Bedeutung von R⁴¹ und R⁴³ der Formeln VIIA bzw. VIIC weisen diese Alkylenreste vorteilhafterweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf, während in der Bedeutung von R⁴² der Formel VIIB diese Reste vorteilhafterweise 6 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen. Als Bedeutung für R⁴¹ bzw. R⁴³ sind insbesondere

35 zu nennen Methylen, Eth-1,2-ylen und Prop-1,3-ylen; für R⁴² insbesondere Hex-1,6-ylen und Dodecan-1,12-ylen.

R⁵³, R⁵⁴, R⁵⁵, R⁵⁶ der Formeln VIIB oder VIIC stehen vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl.

40 R⁷¹, R⁷², R⁷³, R⁷⁴, R⁷⁵, R⁷⁶ stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

Die Werte von a₁, a₂ der Formel VIIA betragen vorzugsweise 1.

45 Die positive Ladung der erfindungsgemäßen quaternierten Polyamidamine erfordert Gegenanionen. Geeignet sind prinzipiell beliebige anorganische und organische, ein-, zwei- und auch mehrwertige An-

13

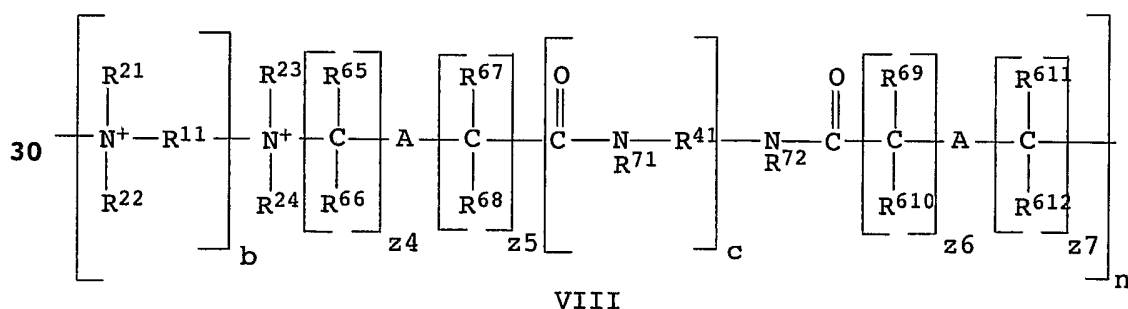
ionen. In der Regel ergeben sich diese Gegenanionen aus dem gewählten Herstellungsverfahren. In diesem Fall handelt es sich vor allem um Anionen, die als Abgangsgruppe in einer nukleophilen Substitution fungieren, beispielsweise Halogenide und Sulfate. Es ist allerdings auch möglich, die aus dem Herstellungsverfahren resultierenden Gegenanionen gegen andere Anionen auszutauschen.

Vorzugsweise sind die Gegenanionen erfindungsgemäßer quaternierter Polyamidamine ausgewählt unter Halogeniden, insbesondere Chlorid oder Bromid, Alkylsulfaten, insbesondere Methylsulfat und Ethylsulfat, Phosphaten, und Carboxylaten, insbesondere Succinaten.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Polyamidamine weisen vorzugsweise repetitive Abfolgen der zuvor beschriebenen Struktureinheiten auf. Dabei kann es sich um kontinuierliche Abfolgen gleicher, sich wiederholender Struktureinheiten (Wiederholungseinheiten), alternierende Abfolgen unterschiedlicher Wiederholungseinheiten oder beliebige Abfolgen unterschiedlicher Wiederholungseinheiten handeln.

Ein bevorzugtes Polyamidamin besteht im Wesentlichen aus gleichen oder verschiedenen Wiederholungseinheiten der Formel VII.

Dieses Polymer kann durch die Formel VIII dargestellt werden:

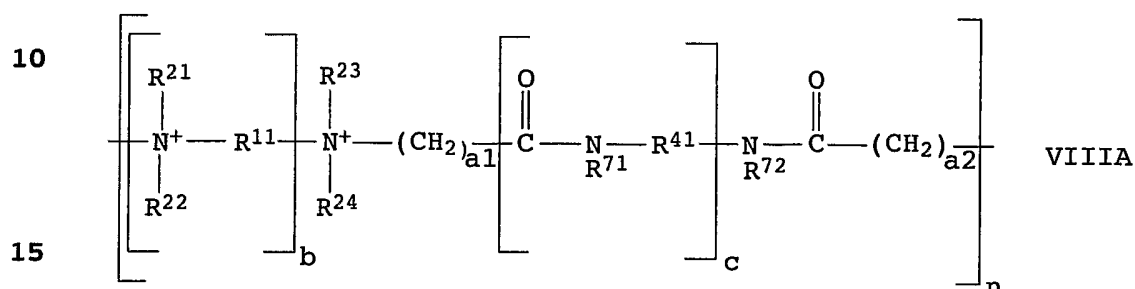


35 worin die genannten Reste obige Bedeutungen besitzen können und n einem Wert von 3 bis 200 entspricht. Es sei bemerkt, dass diese Darstellung auch Abfolgen von unterschiedlichen Struktureinheiten der Formel VII beschreibt, die sich in der Bedeutung wenigstens eines der dargestellten Reste unterscheiden. Insgesamt weist das Polymer n Struktureinheiten der Formel VII auf, die gleich oder verschieden sein können.

Bezogen auf eine einzelne Polymerkette ist n eine ganze Zahl. Praktisch verwendet werden aber in der Regel Gemische von Polymerketten, die unterschiedliche Werte von n aufweisen können, so dass es sich bei dem Wert von n um einen Mittelwert handelt. Vor-

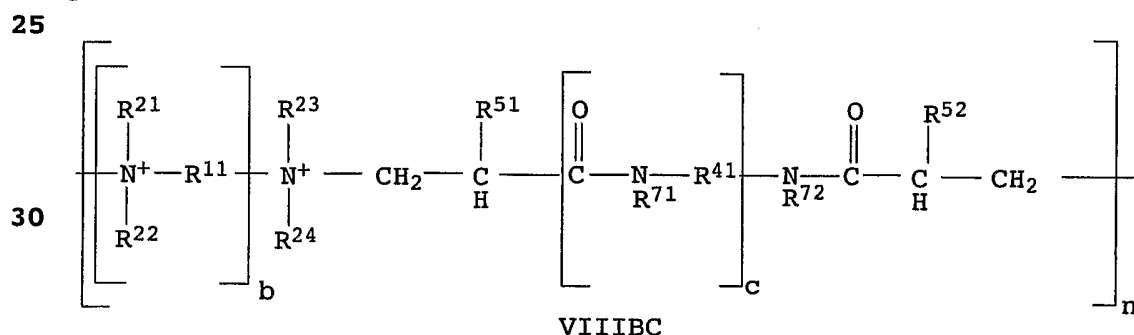
zugsweise liegt n in einem Bereich von 3 bis 200 und insbesondere von 10 bis 150.

Eine besondere Ausführungsform (Typ A) dieser Polyamidamine besteht im Wesentlichen aus Wiederholungseinheiten der Formel VIIIA und kann durch folgende Formel VIIIA schematisch dargestellt werden.

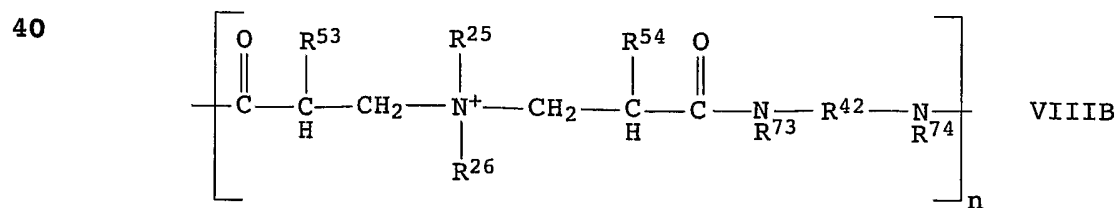


wobei R^{11} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{41} , R^{71} , R^{72} , a_1 , a_2 , b , c und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und der Wert von b wenigstens 1 beträgt.

Eine weitere besondere Ausführungsform (Typ BC) dieser Polyamidamine besteht im Wesentlichen aus Wiederholungseinheiten der Formel VIIIBC und kann durch folgende Formel VIIIBC schematisch dargestellt werden:



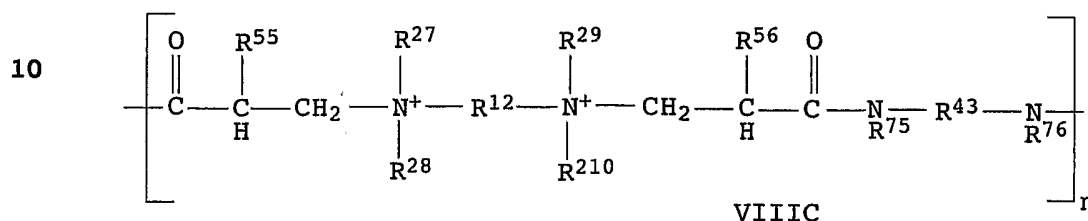
Eine besondere Ausführungsform (Typ B) dieser Polyamidamine besteht im Wesentlichen aus Wiederholungseinheiten der Formel VIIIB und kann durch folgende Formel VIIIB schematisch dargestellt werden:



15

wobei R^{25} , R^{26} , R^{42} , R^{53} , R^{54} , R^{73} , R^{74} und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

5 Eine weitere besondere Ausführungsform (Typ C) dieser Polyamida-
mine besteht im Wesentlichen aus Wiederholungseinheiten der For-
mel VIIC und kann durch folgende Formel VIIIC schematisch darge-
stellt werden:



15 worin R^{12} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{210} , R^{43} , R^{55} , R^{56} , R^{75} , R^{76} und n die
oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Vorteilhafterweise ist n größer als 10 und insbesondere größer als 20.

20

Die erfindungsgemäß verwendbaren Polymere weisen vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von wenigstens 500 g/mol und insbesondere von wenigstens 2500 g/mol auf. Vorteilhafterweise liegt das gewichtsmittlere Molekulargewicht in einem Bereich von 10000 bis 50000. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht kann beispielsweise mittels C^{13} -Endgruppenanalyse bestimmt werden.

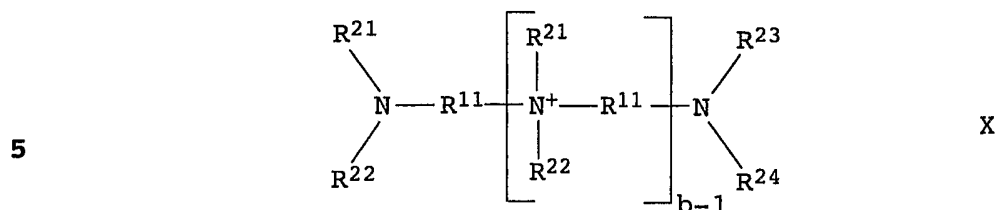
Die Herstellung der Polyamidamine kann in an sich bekannter Weise erfolgen. So kann man beispielsweise entsprechende tertiäre Diamine mit geeigneten difunktionellen Amiden alkylieren oder entsprechende α,β -ungesättigte Carbonsäurederivate, beispielsweise Ester oder bereits Amide, mit primären Aminen bzw. primären oder sekundären Diaminen in einer Michael-Addition zu tertiären Aminen und erforderlichenfalls die Ester mit primären oder sekundären Diaminen zu den Amiden umsetzen, und die Addukte quarternieren.

Der vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung quaternierter Polyamidamine durch Umsetzung einer Verbindung der Formel X

40

45

16



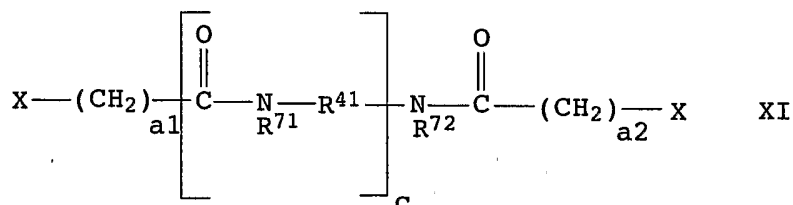
worin

10

R^{11} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} und b die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIA angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit einer Verbindung der Formel XI

15



20

worin R^{41} , R^{71} , R^{72} , a_1 , a_2 und c die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIA angegebenen Bedeutungen besitzen und X für eine geeignete Abgangsgruppe wie Cl , Br oder I steht.

- 25 Die Reaktanden werden in der Regel in einem molaren Verhältnis von etwa 1:1 eingesetzt. Es ist von Vorteil, zunächst einen der Reaktanden in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch zu lösen und den anderen Reaktanden dann zuzugeben. Vorzugsweise löst man zunächst die Verbindung der Formel XI. Es werden polare
- 30 Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische bevorzugt, beispielsweise Alkohole wie Methanol oder Ethanol, Dimethylformamid, Acetonitril und ähnliches. Ein Lösungsmittelgemisch aus Methanol und DMF bzw. Acetonitril hat sich als zweckmäßig erwiesen. Die Wahl des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches erfolgt in Abhän-
- 35 gigkeit von der Art und insbesondere dem Löslichkeitsverhalten des resultierenden Polymers. Es sollte eine glatte Reaktion gewährleistet sein, ohne dass das Polymer zu rasch ausfällt. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Verbindung der Formel XI in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 in dem Lösungsmittel oder Lö-
- 40 sungsmittelgemisch zu lösen. Die Zugabe der Verbindung der Formel X erfolgt in der Regel portionsweise, vorteilhafterweise durch zutropfen. Der Zulauf kann so gesteuert werden, dass sich die gewünschte Reaktionstemperatur einstellt. Zweckmäßigerweise liegt diese Reaktionstemperatur während des Zulaufs bei etwa 10 bis
- 45 etwa 40°C und vorteilhafterweise etwa 20 bis 30°C. Erforderlichenfalls kann auch Wärme ab- oder zugeführt werden, insbesondere kann die Reaktionstemperatur nach Beendigung des Zulaufs angeho-

17

ben werden, zweckmäßiger Weise auf etwa 50 bis 80°C und vorzugsweise etwa 60 bis 70°C. Die Reaktion ist beendet, wenn weiterer Umsatz nicht mehr meßbar ist. Nach Abschluß der Reaktion kann mit weiterem Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, verdünnt werden.

5 Eine anschließende Ultrafiltration, beispielsweise über eine 5kD-Membran, hat sich als zweckmäßig erwiesen. Die weitere Aufarbeitung und Gewinnung des Polymers kann dann durch übliche Verfahren, beispielsweise Gefriertrocknung, Wirbelschichttrocknung, Sprühtrocknung und ähnliches erfolgen.

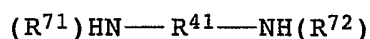
10

Im Fall wenig reaktiver Verbindungen der Formel XI kann die Reaktion durch Zugabe von etwas Kaliumiodid beschleunigt werden. Das Molekulargewicht des Polymers kann durch Variation des stöchiometrischen Verhältnisses der Reaktanden in an sich bekannter Weise

15 beeinflusst werden.

Auch die Verbindungen der Formel XI können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Beispielsweise kann man ein entsprechendes primäres oder sekundäres Diamin der Formel XIIA

20



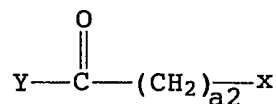
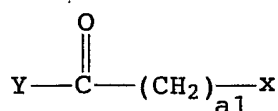
XIIA

worin R^{41} , R^{71} , R^{72} die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIA angegebenen Bedeutungen besitzen,

25

mit Verbindungen der Formel XIII

30



XIII

worin X, a_1 , a_2 die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIA angegebenen Bedeutungen besitzen und Y für ein Halogenid

35

oder eine andere in der Amidsynthese aktive Gruppe steht,

in an sich bekannter Weise umsetzen.

Bei den Verbindungen der Formel XIII handelt es also zweckmäßiger Weise um Carbonsäurehalogenide oder andere in der Amidsynthese reaktive Carbonsäurederivate.

40

Aus diesem Verfahren resultierende quaternierte Polyamidamine weisen als Gegenanionen X^- -Anionen auf.

45

18

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der nach diesem Verfahren erhältlichen quaternierten Polyamidamine. Dies sind vor allem quaternierte Polyamidamine, die Struktureinheiten der Formel VIIA aufweisen, also insbesondere Polyamidamine 5 der Formel VIIIA, und deren bevorzugte Ausführungsformen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung quaternierter Polyamidamine durch

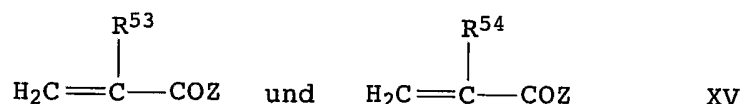
- 10 a) Michael-Addition eines primären Amins der Formel XIV



- 15 worin R^{25} , R^{26} die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIIB angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit wenigstens zwei Äquivalenten einer α,β -ungesättigten Carbonsäure oder eines Derivates davon der Formel XV

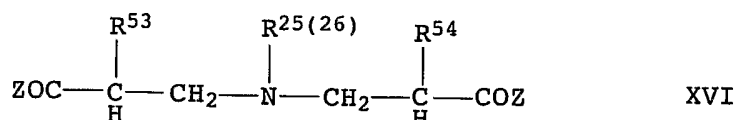
20



- 25 worin R^{53} , R^{54} die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIIB angegebenen Bedeutungen besitzen und Z für Hydroxy oder Alkoxy steht;

b) gegebenenfalls Quaternierung des in Stufe a) resultierenden Addukts der Formel XVI

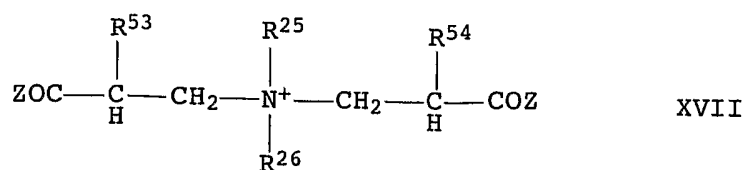
30



- 35 worin R^{25} , R^{26} , R^{53} , R^{54} , Z die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIIB angegebenen Bedeutungen besitzen,

c) Umsetzung des in Stufe a) resultierenden Addukts der Formel XV oder des in Stufe b) resultierenden Quaternierungsprodukts der Formel XVII

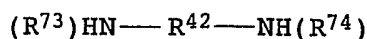
40



- 45 worin R^{25} , R^{26} , R^{53} , R^{54} , Z die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIIB angegebenen Bedeutungen besitzen,

19

mit einem Diamin der Formel XVIII

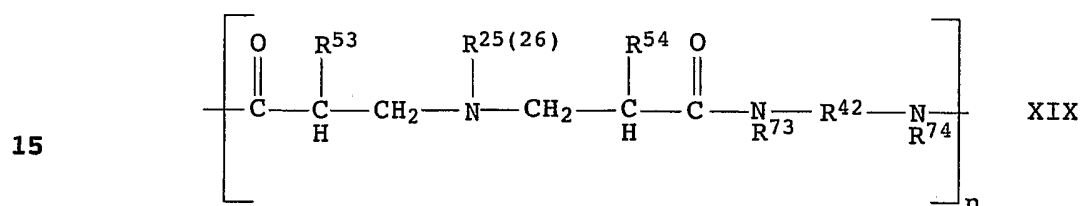


XVIII

5

worin R^{42} , R^{73} , R^{74} die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIIB angegebenen Bedeutungen besitzen,

10 d) gegebenenfalls Quaternierung des in Stufe c) resultierenden Polyamidamins der Formel XIX



15

20 worin R^{25} , R^{26} , R^{42} , R^{53} , R^{54} , R^{73} , R^{74} die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIIB angegebenen Bedeutungen besitzen.

20

In Stufe a) werden die Reaktanden in der Regel in einem molaren Verhältnis von 1:2 primärem Amin der Formel XIV zu α,β -ungesättigter Carbonsäure(derivat) der Formel XV, insbesondere einem Carbonsäure-ester, umgesetzt. Dazu werden die Reaktanden miteinander vermischt, beispielsweise kann die Verbindung mit der Formel XIV in die Verbindung der Formel XV eingeleitet werden. Zur Durchführung der Stufe b) ist es zweckmäßig, das in Stufe a) resultierende Addukt der Formel XVI mit Lösungsmittel zu versetzen. Beispielsweise kann das Addukt zu gleichen Teilen mit dem Alkohol vermischt werden, der dem Ester-bildenden Alkohol der Carbonsäure entspricht. Verwendet man Ethylacrylat bzw. Ethylmethacrylat, so bietet sich also Ethanol an. Das Quarternierungsmittel wird in der Regel in einem molaren Verhältnis von 1:1 bezogen auf das in Stufe a) eingesetzte primäre Amin zugegeben. Geeignete Quarternierungsmittel sind an sich bekannt und werden in Abhängigkeit vom gewünschten Rest R^{25} bzw. R^{26} und dem gewünschten Gegenanion gewählt. Zu geeigneten Quarternierungsmitteln gehören beispielsweise Alkylhalogenide, insbesondere Methylchlorid, Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat und Diethylsulfat, sowie Ethenoxid. Das in Stufe b) resultierende quaternierte Amin kann zweckmäßiger Weise in weiterem Lösungsmittel aufgenommen werden und wird anschließend mit einem geeigneten Diamin der Formel XVIII in Stufe c) umgesetzt. In der Regel wird dazu Diamin in einem molaren Verhältnis von etwa 1:1 bezogen auf das in Stufe a) verwendete Amin eingesetzt. Die Veresterungsreaktion kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Für die Variante, bei der das in

45

20

Stufe a) resultierende Addukt der Formel XVI nicht quaterniert, sondern mit dem Diamin der Formel XVIII umgesetzt und anschließend das in Stufe c) resultierende Polyamidamin der Formel XIX quaterniert wird, gelten die vorstehenden Ausführungen entsprechend. Die weiteren Maßnahmen zur Aufarbeitung und Gewinnung des Polymers können analog zu der oben geschilderten Vorgehensweise durchgeführt werden. In Wasser unlösliche Produkte können aus geeigneten wässrigen Lösungsmittelgemischen, beispielsweise Aceton/Wasser umgefällt werden.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die nach diesem Verfahren erhältlichen quaternierten Polyamidamine, die Struktureinheiten der Formel VIIIB aufweisen, also insbesondere Polyamidamine der Formel VIIIB, und deren bevorzugte Ausführungsformen.

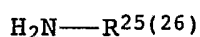
15

Alternativ zu der vorstehend geschilderten Diester-Synthese ist als ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Diacrylat-Synthese-Verfahren zu beschreiben, wonach zunächst das Diamin der Formel XVIII mit etwa zwei Äquivalenten der α,β -ungesättigten Carbonsäure oder eines Derivates davon der Formel XV zum Diacrylat der Formel XX umgesetzt werden. Durch

20

a) Michael-Addition einer Verbindung der Formel XIV

25



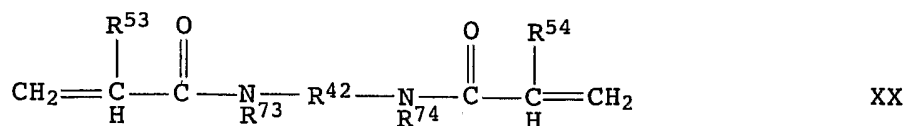
XIV

worin R^{25} , R^{26} die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIIB angegebenen Bedeutungen besitzen,

30

mit wenigstens einem Äquivalent eines α,β -ungesättigten Carbonsäurediamids der Formel XX

35

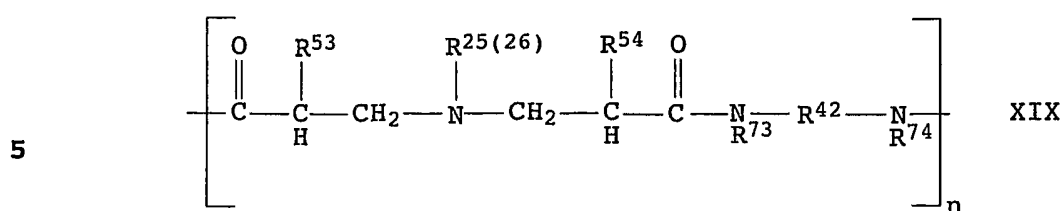


40

worin R^{42} , R^{53} , R^{54} , R^{73} , R^{75} die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIIB angegebenen Bedeutungen besitzen, und

45

b) Quaternierung des in Stufe a) resultierenden Polyamidamins der Formel XIX

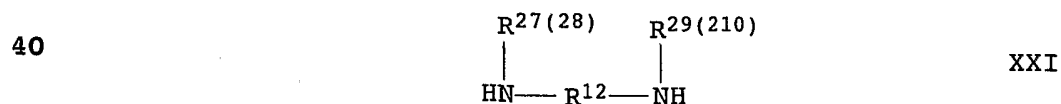


10 wobei R^{25} , R^{26} , R^{42} , R^{53} , R^{54} , R^{73} , R^{74} die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIIB angegebenen Bedeutungen besitzen,

sind quaternierte Polyamidamine, die Struktureinheiten der Formel VIIIB aufweisen, also insbesondere Polyamidamine der Formel VIIIB, und deren bevorzugte Ausführungsformen, erhältlich.

15 So kann man das Bisarylamid der Formel XX in einem geeigneten Lösungsmittel- bzw. Lösungsmittelgemisch, z.B. wässrigem Alkohol, aufschlämmen, und das Amin der Formel XIV zusetzen. Zweckmäßigerweise liegt die Reaktionstemperatur bei etwa 10 bis etwa 40°C und
20 vorteilhafterweise etwa 20 bis 30°C. Es werden in der Regel Reaktionsdauern von mehreren Stunden bis Tagen benötigt. Beispielsweise kann man das Reaktionsgemisch zunächst bei Raumtemperatur 24 Stunden und dann bei etwa 30°C weitere 48 Stunden rühren. Das resultierende Polymer kann dann gewonnen und erneut aufgeschlämmt
25 werden, z.B. in Methanol. Anschließend wird Quaternierungsmittel, zweckmäßigerweise in geringem Überschuß, zugetropft bis eine klare Lösung vorliegt. Erforderlichenfalls wird noch nachgerührt, wobei man die Temperatur auf etwa 30 bis 80°C, vorzugsweise etwa 50 bis 70°C anhebt. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann der
30 Rückstand in Wasser aufgenommen und dialysiert werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung quaternierter Polyamidamine, wobei man in analoger Weise über die in Zusammenhang mit der Diester- oder
35 Diacrylat-Synthese angegebenen Verfahrensstufen vorgeht und in Stufe a) anstatt des primärenamins der Formel XIV ein primäres oder sekundäres Diamin der Formel XXI



verwendet, worin
45

R¹², R²⁷, R²⁸, R²⁹, R²¹⁰ die oben, insbesondere in Zusammenhang mit Formel VIIIC angegebenen Bedeutungen besitzen.

5 So sind ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch die nach diesem Verfahren erhältlichen quaternierten Polyamidamine, die Struktureinheiten der Formel VIIC aufweisen, also insbesondere Polyamidamine der Formel VIIIC, und deren bevorzugte Ausführungsformen.

10 Neben den sich verfahrensmäßig ergebenden Endgruppen können die erfindungsgemäßen quaternären Polyamidamine auch spezifische Endgruppen aufweisen. Diese können in an sich bekannter Weise eingeführt werden, beispielsweise indem man einen Reaktanden im Überschuß einsetzt. Es können auch bestimmte Mengen monofunktioneller
15 tertiärer Amine oder monofunktioneller substituierter oder unsubstituierter Alkylhalogenide mit dem Polymer umgesetzt werden.

Weiterhin können die quaternierten Polyamidamine auch quervernetzt werden, entsprechende Maßnahmen sind dem Fachmann an sich
20 bekannt.

Die im Rahmen der vorliegenden Beschreibung gegebenen formelmäßigen Darstellungen erfindungsgemäßer Polymere zeigen im wesentlichen lineare Polymerausschnitte, wenngleich die Polymere durchaus
25 auch Verzweigungen aufweisen können. Diese resultieren in vielen Fällen aus Nebenreaktionen, bei denen beispielsweise ein Stickstoff mehrfach in der oben beschriebenen Weise reagiert.

Die erfindungsgemäßen quaternierten Polyamidamine besitzen als
30 kationische Polymere viele nützliche Anwendungen. Zu nennen sind hier beispielsweise im kosmetischen Bereich die Behandlung von Keratin, insbesondere von Haaren zur Konditionierung oder Fixierung; in den Bereichen Pharmazie, Pflanzenschutz sowie Textilfärberei, z.B. bei der Cellulosefärbung oder der Nachbehandlung von
35 Färbungen.

Entsprechende Mittel, die neben wenigstens einem erfindungsgemäßen Polyamidamin Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe enthalten, sind dem Fachmann genauso bekannt wie deren Herstellung.

40 Die erfindungsgemäße Verwendung als Biostatikum oder Biozid beinhaltet ein Verfahren zur Wachstums- und/oder Vermehrungshemmung bzw. Abtötung von Organismen. Dabei verwendet man wenigstens ein quaterniertes Polyamidamin der oben beschriebenen Art in einer
45 Menge, mit der der gewünschte Effekt erzielt werden kann. Diese

23

Menge richtet sich nach der Art der gewünschten Behandlung und kann auf fachmännische Art und Weise festgelegt werden.

Die Behandlung kann zu medizinischen, insbesondere dermatologi-
5 schen und kosmetischen Zwecken, zu Konservierungs- und Reini-
gungszwecken erfolgen. Ziel ist es, die Menge an bestimmten Orga-
nismen örtlich oder räumlich zu kontrollieren. Kontrolle meint
Prävention, Reduktion auf ein gewünschtes Niveau und/oder Elimini-
10 erung. Beispielsweise gehören Verfahren zur Desinfektion (Ent-
keimung), Entalgun, zur Kontrolle der Adhäsion von Organismen an
Oberflächen (Anti-Fouling), zur Bekämpfung von Gerüchen, Verfärbun-
gen und dergleichen zu diesem Anwendungskreis.

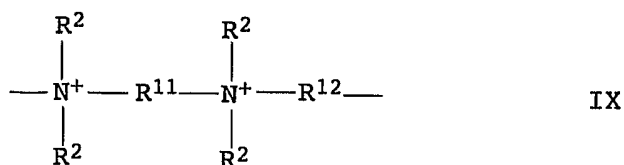
Behandelt werden können vor allem Fluide, insbesondere Wasser und
15 wässrige Systeme sowie damit zumindest zeitweise in Kontakt ste-
hende Oberflächen. Beispielsweise können industriell und sanitär
genutztes Wasser bzw. Oberflächen, die mit diesem Wasser in Kon-
takt kommen können, behandelt werden. Derartige Oberflächen fin-
den sich beispielsweise in Kühltürmen, Pumpen, Wärmetauschern,
20 diversen Leitungen (Pipelines) und in Badeanlagen. Auch bei der
Papier- und Textilherstellung kann das erfindungsgemäße Verfahren
vorteilhaft zur Anwendung kommen.

Die Anwendung erfindungsgemäßer quaternierter Polyamidamine er-
25 folgt zweckmäßiger Weise je nach Art des zu behandelnden Objekts.
So kann die Applikation beispielsweise durch Lösen, Suspendieren,
oder Emulgieren in einem zu behandelnden Fluid oder durch Auf-
tragen auf eine Oberfläche, beispielsweise durch Tauchen, Sprühen
oder Streichen, erfolgen.

30 In der Regel sind die quaternierten Polyamidamine der medizini-
schen, kosmetischen oder weiteren einschlägigen Praxis entspre-
chend formuliert. So erfolgt die Behandlung in der Regel durch
einmalige oder mehrmalige Applikation von Mitteln, die wenigstens
35 eines der zuvor beschriebenen quaternierten Polyamidamine enthal-
ten. Neben quaternierten Polyamidaminen können derartige Mittel
weitere Wirkstoffe, insbesondere weitere Biostatika oder Biozide,
und/oder übliche Hilfsstoffe enthalten.

40 Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung
enthält das Mittel als weiteren Wirkstoff wenigstens ein Ionen
mit Struktureinheiten der Formel IX

24



5

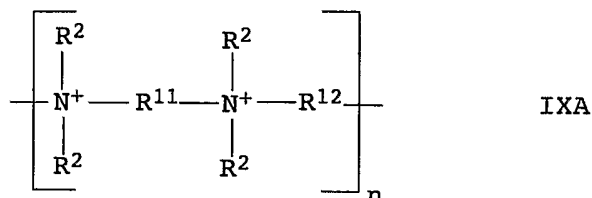
wobei die Reste R^{11} , R^{12} , R^2 den Ausführungen zu erfindungsgemäßen Polyamidaminen entsprechend im Prinzip für beliebige organische Reste stehen können.

10

Vorzugsweise steht R^{11} für C_{1-8} -Alkylen, R^{12} für C_{8-24} -Alkylen und R^2 für C_{1-3} -Alkyl.

Ein als weiterer Wirkstoff bevorzugtes Ionen besteht im Wesentlichen aus gleichen oder verschiedenen Wiederholungseinheiten der Formel IX und kann durch folgende Formel IXA dargestellt werden:

20



wobei R^{11} , R^{12} und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und n für eine ganze Zahl von 10 bis 300 steht.

25

Weitere Ausgestaltungen dieses Ionen-Typs ergeben sich in analoger Weise aus obigen Ausführungen zu den Resten des Typs R^1 , R^2 und R^3 . Ionene der Formel IX, worin R^1 für Hex-1,6-ylen, R^2 für Dodecan-1,12-ylen, R^3 für Methyl und n für eine Zahl von 10 bis 150 stehen, können vorteilhaft mit den erfindungsgemäßen Polyamidaminen kombiniert werden. Insbesondere kann dadurch das Wirkungsspektrum erfindungsgemäßer biozider bzw. biostatistischer Mittel erweitert werden. Vor allem ist hier die Wirkung gegen *Staphylococcus aureus* zu nennen.

35

Weitere gegebenenfalls in Kombination mit erfindungsgemäßen Polyamidaminen zu verwendende Wirkstoffe sind Oxidationsmittel, beispielsweise Peroxide wie Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Wasserstoffperoxid; sowie bestimmte Metallsalze, insbesondere Kupfer- und Silbersalze.

Geeignete Formulierungsgrundlagen und zweckmäßige Hilfsstoffe sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

45 Erfindungsgemäße Mittel enthalten in der Regel

5-100 Gew.-% einer Wirkstoffkomponente und

0-95 Gew.-% einer Hilfsstoffkomponente. Die Summe aus Wirkstoffkomponente und Hilfsstoffkomponente beträgt 100 Gew.-%.

5

Die Wirkstoffkomponente enthält wenigstens ein quaterniertes Polyamidamin und kann weitere Wirkstoffe enthalten. Der Anteil an quaternierten Polyamidaminen, bezogen auf die Wirkstoffkomponente, beträgt vorzugsweise wenigstens 10 und insbesondere wenigstens 25 Gew.-%. Gemäß einer besonderen Ausführungsform besteht die Wirkstoffkomponente aus einem oder mehreren erfindungsgemäßen Polyamidaminen.

Bei den Mitteln kann es sich um feste Formen, beispielsweise Pulver, Granulate oder Tabletten, halbfeste Formen, beispielsweise Salben, Cremes, Gele und Pasten, flüssige Formen, beispielsweise Lösungen, Emulsionen und Suspensionen handeln. Auch Aerosole können geeignet sein. Weitere brauchbare Applikationsformen und die Wahl einer zweckmäßigen Form sind Teil der fachmännischen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung.

Dem Anwendungszweck entsprechend kann es sich um pharmazeutische, insbesondere dermatologische, kosmetische, konservierende, reinigende, insbesondere desinfizierende, und Oberflächenbewuchsverhindernde (Anti-Fouling) Mittel handeln.

Begriffe wie Alkyl, Alkoxy, Thioalkyl etc. umfassen geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen, wie CH_3 , C_2H_5 , n-Propyl, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, n-Butyl, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, 2-Methylpropyl, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl, insbesondere CH_3 , C_2H_5 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, vorzugsweise mit - soweit nichts anderes angegeben ist - 1 bis 32, vor allem 1 bis 22, insbesondere 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Der Begriff "Alkenyl" umfasst geradkettige oder verzweigte, einfach oder mehrfach, vorzugsweise zwei- oder dreifach, ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen vorzugsweise mit - soweit nichts anderes angegeben ist - 2 bis 32, vor allem 2 bis 22 Kohlenstoffatomen. Analoges gilt für "Alkinyl".

40

Der Begriff "Cycloalkyl" umfasst mono- oder bicyclische gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, etc., vorzugsweise mit - soweit nichts anderes angegeben ist - 3 bis 9, insbesondere 3 bis 6 und besonders bevorzugt 5 oder 6 Kohlenstoffatomen.

26

"Aryl" steht vorzugsweise für Naphthyl und insbesondere für Phenyl.

5 "Aralkyl" steht vorzugsweise für Aryl, insbesondere Naphthyl und vor allem für Phenyl, das an einen Alkylenrest gebunden ist. Besonders bevorzugt ist Benzyl.

Der Begriff "Alkylen" umfasst geradkettige oder verzweigte Reste, wie Methylen, Eth-1,1-ylen, Eth-1,2-ylen, Prop-1,1-ylen, 10 Prop-1,2-ylen, Prop-1,3-ylen, Prop-2,2-ylen, But-1,1-ylen, But-1,2-ylen, But-1,3-ylen, But-1,4-ylen, But-2,2-ylen, 2-Methylprop-1,3-ylen, Pent-1,1-ylen, Pent-1,2-ylen, Pent-1,3-ylen, Pent-1,4-ylen, Pent-1,5-ylen, Pent-2,2-ylen, Pent-2,3-ylen, 15 Pent-2,4-ylen, Pent-3,3-ylen, 1-Methylbut-1,4-ylen, 2-Methylbut-1,4-ylen, Hex-1,6-ylen, Dodec-1,12-ylen etc., vorzugsweise mit - soweit nichts anderes angegeben ist - 1 bis 32, insbesondere 1 bis 18 und besonders bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

20 Die Begriffe "Alkenylen" und "Alkinylen" umfassen geradkettige oder verzweigte, einfach oder mehrfach, vorzugsweise zwei- oder dreifach, ungesättigte Alkylengruppen, wie Ethenylen, vorzugsweise mit - soweit nicht anderes angegeben ist - 2 bis 32, insbesondere 2 bis 18 und besonders bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. 25

Der Begriff "Cycloalkylen" umfasst zweibindige Cycloalkylreste, wie Cyclohex-1,4-ylen.

30 Der Begriff "Arylen" umfasst zweibindige Arylreste, wie Phen-1,4-ylen oder Diphen-4,4'-ylen.

Der Begriff "Halogen" umfasst ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodatom und insbesondere ein Fluor- oder Chloratom. 35

Acyl meint -COR, worin R für Alkyl oder Aryl stehen kann. Insbesondere sind Acetyl und Benzoyl zu nennen.

40 Acyloxy meint -OCOR, worin R für Alkyl oder Aryl stehen kann. Insbesondere sind Acetyloxy und Benzoyloxy zu nennen.

Alkoxy-carbonyl meint -COOAlkyl, wie CO-OCH₃, CO-OC₂H₅, CO-OCH₂-C₂H₅, CO-OCH(CH₃)₂, n-Butoxy-carbonyl, CO-OCH(CH₃)-C₂H₅, CO-OCH₂-CH(CH₃)₂, CO-OC(CH₃)₃, insbesondere CO-OCH₃, CO-OC₂H₅, CO-OCH(CH₃)₂ oder CO-OCH₂-CH(CH₃)₂. 45

Amino meint NH_2 sowie mono- oder disubstituiertes NH(R) bzw. N(R)_2 . In diesem Zusammenhang steht R vorzugsweise für Alkyl und/oder Acyl.

- 5 Substituierte Reste, insbesondere Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl, Alkylen, Alkenylen und Alkinylen, sind vorzugsweise einfach, zweifach oder dreifach substituiert.
- 10 Unterbrochene Reste, insbesondere Alkylen, Alkenylen und Alkinylen, sind vorzugsweise einfach, zweifach oder dreifach unterbrochen.
- 15 Die vorliegende Erfindung soll nun anhand der nachfolgenden Beispiele veranschaulicht werden.

Beispiele

20 Synthesen

Beispiel 1: Herstellung von Polymeren des Typs B

- 25 a) Addukt aus Methylamin und Ethylacrylat (Verbindung der Formel XVI mit $\text{R}^{25(26)} = -\text{CH}_3$; R^{53} , $\text{R}^{54} = \text{H}$; $\text{Z} = -\text{CH}_2\text{CH}_3$)

In 0,6 mol Ethylacrylat werden 0,3 mol Methylamin eingeleitet. Das resultierende Addukt wird zu gleichen Gewichtsteilen mit Ethanol gemischt.

- 30 Die folgenden Addukte b) und c) können in analoger Weise zu dem in a) beschriebenen Addukt hergestellt werden:

- 35 b) Addukt aus Methylamin und Ethylmethacrylat (Verbindung der Formel XVI mit $\text{R}^{25(26)} = -\text{CH}_3$; R^{53} , $\text{R}^{54} = -\text{CH}_3$; $\text{Z} = -\text{CH}_2\text{CH}_3$)

- c) Addukt aus Ethylamin und Ethylacrylat (Verbindung der Formel XVI mit $\text{R}^{25(26)} = -\text{CH}_2\text{CH}_3$; R^{53} , $\text{R}^{54} = \text{H}$; $\text{Z} = -\text{CH}_2\text{CH}_3$)

- 40 d) Quaternisiertes Addukt aus Methylamin und Ethylacrylat (Verbindung der Formel XVII mit R^{25} , $\text{R}^{26} = -\text{CH}_3$; R^{53} , $\text{R}^{54} = \text{H}$; $\text{Z} = -\text{CH}_2\text{CH}_3$; Gegenion: Methylsulfat)

28

Zu dem gemäß Reaktion a) resultierenden Addukt werden 0,3 mol des Quaternierungsmittels Dimethylsulfat gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 3 h bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch in Ethanol aufgenommen.

5

Die folgenden quaternierten Addukte e) und f) können in analoger Weise zu Reaktion d) aus den gemäß Reaktion b) bzw. c) resultierenden Addukten mit Dimethylsulfat bzw. Methylchlorid hergestellt werden:

10

e) Quaterniertes Addukt aus Methylamin und Ethylmethacrylat (Verbindung der Formel XVII mit R^{25} , $R^{26} = -CH_3$; R^{53} , $R^{54} = -CH_3$; $Z = -CH_2CH_3$; Gegenion: Methylsulfat)

15 f) Quaterniertes Addukt aus Ethylamin und Ethylacrylat (Verbindung der Formel XVII mit $R^{25} = CH_2CH_3$, $R^{26} = -CH_3$; R^{53} , $R^{54} = H$; $Z = -CH_2CH_3$; Gegenion: Chlorid)

20 g) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem Methylamin/Ethylacrylat-Addukt und 1,6-Diaminohexan (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIB, worin R^{25} , $R^{26} = -CH_3$; $R^{42} = -(CH_2)_6-$; R^{53} , $R^{54} = H$; Gegenion: Methylsulfat)

25 Das gemäß d) resultierende quaternierte Addukt aus Methylamin und Ethylacrylat wird mit 0,3 mol 1,6-Diaminohexan [CAS-Nr: 124-09-4] versetzt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst auf 80°C und dann auf 120°C erwärmt. Nach Abschluß der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit 1 l Wasser verdünnt und mittels einer Ultrafiltrationsanlage (Minisetze der Fa. PALL) über eine 5kD-Membran (Open Channel Omega) ultrafiltriert. Die Isolierung des Polymers erfolgt durch Gefriertrocknung (automatische Anlage Gamma 2-Christ).

35 Die folgenden quaternierten Polyamidamine h) und i) können in analoger Weise aus den gemäß e) bzw. f) resultierenden quaternierten Addukten aus Methylamin und Ethylmethacrylat bzw. Ethylamin und Ethylacrylat sowie 1,6-Diaminohexan bzw. 1,12-Diaminododecan [CAS-Nr.: 2783-17-7] hergestellt werden:

40 h) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem Methylamin/Ethylmethacrylat-Addukt und 1,6-Diaminohexan (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIB, worin R^{25} , $R^{26} = -CH_3$; $R^{42} = -(CH_2)_6-$; R^{53} , $R^{54} = -CH_3$; Gegenion: Methylsulfat)

45 i) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem Ethylamin/Ethylacrylat-Addukt und 1,12-Diaminododecan (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIB, worin $R^{25} = -CH_2CH_3$ und $R^{26} =$

$-\text{CH}_3$; $\text{R}^{42} = -(\text{CH}_2)_{12}-$; $\text{R}^{53}, \text{R}^{54} = \text{H}$; Gegenion: Chlorid)

Somit werden die Polymere g), h) und i) des Typs B über die Diester-Synthese hergestellt.

Folgende weitere Polymere j), k), l), m) und n) des Typs B werden über die Diacrylat-Synthese hergestellt:

- 10 j) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem Methylamin/Methylenbisacrylamid-Addukt (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIB, worin $\text{R}^{25}, \text{R}^{26} = -\text{CH}_3$; $\text{R}^{42} = -\text{CH}_2-$; $\text{R}^{53}, \text{R}^{54} = -\text{H}$; Gegenion: Methylsulfat)

- 15 0,1 mol Methylenbisacrylamid werden in wässrigem Alkohol unter Rühren aufgeschlämmt und 0,05 mol Methylamin zugesetzt. Das Gemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur und weitere 48 Stunden bei 30°C gerührt. Das resultierende Polymer wird dann isoliert und mit der dreifachen Menge Methanol verestert. Anschließend wird
- 20 Methylsulfat in geringem Überschuß zugetropft bis eine klare Lösung vorliegt. Sodann wird die Temperatur auf 60°C erhöht und nachgerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen und dialysiert.

- 25 Die folgenden quaternierten Polyamidamine k), l), m) und n) können in analoger Weise aus Ethylenbisacrylamid bzw. Methylenbisacrylamid und Methylamin, Octylamin, Benzylamin bzw. Oleylamin sowie Methylchlorid bzw. Dimethylsulfat hergestellt werden:

- 30 k) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem Methylamin/Ethylenbisacrylamid-Addukt (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIB, worin $\text{R}^{25}, \text{R}^{26} = -\text{CH}_3$; $\text{R}^{42} = -(\text{CH}_2)_2-$; $\text{R}^{53}, \text{R}^{54} = -\text{H}$; Gegenion: Chlorid)

- 35 l) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem Octylamin/Methylenbisacrylamid-Addukt (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIB, worin $\text{R}^{25} = -\text{CH}_3$, $\text{R}^{26} = -\text{Octyl}$; $\text{R}^{42} = -\text{CH}_2-$; $\text{R}^{53}, \text{R}^{54} = -\text{H}$; Gegenion: Methylsulfat)

- 40 m) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem Benzylamin/Methylenbisacrylamid-Addukt (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIB, worin $\text{R}^{25} = -\text{CH}_3$, $\text{R}^{26} = -\text{Benzyl}$; $\text{R}^{42} = -\text{CH}_2-$; $\text{R}^{53}, \text{R}^{54} = -\text{H}$; Gegenion: Methylsulfat)

- n) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem Octylamin/Methylenbisacrylamid-Addukt (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIB, worin $R^{25} = -CH_3$, $R^{26} = -Oleyl$; $R^{42} = -CH_2-$; R^{53} , $R^{54} = -H$; Gegenion: Methylsulfat)

5

Beispiel 2: Herstellung von Polymeren des Typs C

Die Herstellung erfolgt in Anlehnung an die in Beispiel 1 beschriebene Diester- oder Diacrylat-Synthese. Anstatt des primären Amins, d.h. Methylamin oder Ethylamin, werden die Diamine 1,6-Diaminohexan und 1,12-Diaminododecan eingesetzt.

Folgende Polymere a), b) und c) des Typs C werden über die Diester-Synthese hergestellt:

- a) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem 1,2-Diethylamin/Ethylacrylat-Addukt und 1,6-Diaminohexan (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIC, worin $R^{12} = -(CH_2)_6-$; R^{27} , R^{28} , R^{29} , $R^{210} = -CH_3$; $R^{43} = -(CH_2)_2-$; R^{55} , $R^{56} = H$; Gegenion: Methylsulfat)

- b) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem 1,6-Diaminohexan/Ethylmethacrylat-Addukt und 1,6-Diaminohexan (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIC, worin $R^{12} = -(CH_2)_6-$; R^{27} , R^{28} , R^{29} , $R^{210} = -CH_3$; $R^{43} = -(CH_2)_6-$; R^{55} , $R^{56} = -CH_3$; Gegenion: Methylsulfat)

- c) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem 1,6-Diaminohexan/Ethylacrylat-Addukt und 1,12-Diaminododecan (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIC, worin $R^{12} = -(CH_2)_{12}-$; R^{27} , R^{28} , R^{29} , $R^{210} = -CH_3$; $R^{43} = -(CH_2)_6-$; R^{55} , $R^{56} = H$; Gegenion: Methylsulfat)

Folgende weitere Polymere d), e) und f) des Typs C werden über die Diacrylat-Synthese hergestellt:

- d) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem 1,6-Diaminohexan/Methylenbisacrylamid-Addukt (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIC, worin $R^{12} = -(CH_2)_6-$; R^{27} , R^{28} , R^{29} , $R^{210} = -CH_3$; $R^{43} = -CH_2-$; R^{55} , $R^{56} = H$; Gegenion: Methylsulfat)

- e) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem 1,6-Diaminohexan/Methylenbisacrylamid-Addukt (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIC, worin $R^{12} = -(CH_2)_6-$; R^{27} , R^{28} , R^{29} , $R^{210} = -CH_3$; $R^{43} = -CH_2-$; R^{55} , $R^{56} = H$; Gegenion: Chlorid)

31

- f) Quaterniertes Polyamidamin aus quaterniertem 1,6-Diaminohexan/Ethylenbisacrylamid-Addukt (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIC, worin $R^{12} = -(CH_2)_6-$; $R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{210} = -CH_3$; $R^{43} = -(CH_2)_2-$; $R^{51}, R^{52} = H$; Gegenion: Methylsulfat)

5

Beispiel 3: Herstellung von Polymeren des Typs A

- a) 1,2-Bis-(Chloracetamido)-ethan (Verbindung der Formel XI mit $R^{41} = \text{Eth-1,2-ylen}$; $R^{71}, R^{72} = H$; $X = Cl$; $a_1, a_2, c = 1$)

10

Die Herstellung erfolgte in Anlehnung an B.B. Corson et al., Org. Syntheses, Coll. Vol. I (1941), 179 bzw. H. Schindlbauer und H. Gusbeth, Makromol. Chem. 185, 239-247 (1984).

15

In analoger Weise können weitere Chloracetamido-disubstituierte Alkane der Formel XI hergestellt werden, beispielsweise 1,3-Bis-(Chloracetamido)-propan aus Ethylchloracetat und 1,3-Propandiamin.

20

- b) Quaterniertes Polyamidamin aus 1,2-Bis-(Chloracetamido)-propan und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,12-diaminohexan (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIA, wobei $R^{11} = -(CH_2)_6-$; $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = -CH_3$; $R^{41} = -(CH_2)_3-$; $R^{71}, R^{72} = H$; $a_1, a_2 = 1$; Gegenion: Chlorid)

25

- 0,3 mol 1,2-Bis-(Chloracetamido)-propan werden in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 in einem Lösungsmittelgemisch aus 4/1 Volumenteilen DMF/MeOH gelöst. 0,3 mol N,N,N',N'-tetramethyl-1,12-diaminohexan (hergestellt in Anlehnung an Leuckart-Wallach: H.G.O. Becker et al., Organikum - Organisch-Chemisches Grundpraktikum, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1990, S. 491) werden bei Raumtemperatur so zugetropft, dass die Reaktionstemperatur (etwa 20-30°C) im Wesentlichen konstant bleibt. Nach Beendigung des Zulaufs wird die Reaktionstemperatur zunächst noch etwa 1 Stunde beibehalten und dann auf 70°C angehoben und dort gehalten, bis weiterer Umsatz nicht mehr meßbar ist. Nach Abschluß der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit 1 l Wasser verdünnt und mittels einer Ultrafiltrationsanlage (Minisette der Fa. PALL) über eine 5kD-Membran (Open Channel Omega) ultrafiltriert. Die Isolierung des Polymers erfolgt durch Gefriertrocknung (automatische Anlage Gamma 2-Christ).

30

35

40

Folgende Polymere wurden in analoger Weise hergestellt:

45

- 5 c) Quaterniertes Polyamidamin aus 1,3-Bis-(Chloraceta-
mido)-propan und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-diaminododecan
[CAS-Nummer: 124-09-4] (Polymer mit Struktureinheiten der
Formel VIIA, wobei $R^{11} = -(CH_2)_{12}-$; $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = -CH_3$;
 $R^{41} = -(CH_2)_3-$; $R^{71}, R^{72} = H$; $a_1, a_2 = 1$; Gegenion: Chlorid)
- 10 d) Quaterniertes Polyamidamin aus 1,3-Bis-(Chloraceta-
mido)-propan und einem ?-?-Gemisch aus N,N,N',N'-Tetrame-
thyl-1,6-diaminododecan [CAS-Nummer: 124-09-4] und N,N,N',N'-
Tetramethyl-1,6-diaminododecan [CAS-Nummer: 124-09-4] (Poly-
mer mit Struktureinheiten der Formel VIIA, wobei $R^{11} =$
 $-(CH_2)_6- / -(CH_2)_{12}-$; $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = -CH_3$; $R^{41} = -(CH_2)_3-$;
 $R^{71}, R^{72} = H$; $a_1, a_2 = 1$; Gegenion: Chlorid)
- 15 e) Quaterniertes Polyamidamin aus 1,3-Bis-(Chloracetamido)-ethan
und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-diaminohexan [CAS-Nummer:
124-09-4] (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIA, wo-
bei $R^{11} = -(CH_2)_6-$; $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = -CH_3$; $R^{41} = -(CH_2)_2-$;
 $R^{71}, R^{72} = H$; $a_1, a_2 = 1$; Gegenion: Chlorid)
- 20 e) Quaterniertes Polyamidamin aus 1,3-Bis-(Chloracetamido)-butan
und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-diaminohexan [CAS-Nummer:
124-09-4] (Polymer mit Struktureinheiten der Formel VIIA, wo-
bei $R^{11} = -(CH_2)_6-$; $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = -CH_3$; $R^{41} = -(CH_2)_4-$;
25 $R^{71}, R^{72} = H$; $a_1, a_2 = 1$; Gegenion: Chlorid)

Biologische Wirkung

30 Beispiel 4: Beurteilung der mikrobiostatischen oder mikrobioziden Wirkung quaternierter Polymere des Typs A und B.

Es wurde die allgemein bekannte Methode des Mikrotiterscreenings
verwendet (Typton-Soya-Agar und Sabouraud-Dextrose-Agar; Kon-
35 trolle: destilliertes Wasser; Inkubation: mindestens 5 Tage bei
25°C für SAB-Platten bzw. mindestens 3 Tage bei 30°C für TSA-Plat-
ten), um die mikrostatistische oder mikrobiozide Wirkung der angege-
benen Polymere an einer Reihe von Keimen anhand der ermittelten
MIC (minimum inhibitory concentration, jeweils bezogen auf die
40 Konzentration Polyamidamin) zu bewerten. Verwendet wurden Kultu-
ren aus dem zweiten Durchgang, und zwar 24-stündige bzw. 5-tägige
Nährkulturen für Bakterien und *C. albicans* sowie eine Sporensus-
pension einer 7 Tage alten *Aspergillus niger*-Kultur.

45 a) Bakterien:

33

Pseudomonas aeruginosa (Pa), *Staphylococcus aureus* (Sa),
Bacillus subtilis (Bs), *Escherichia coli* (Ec);

b) Hefen:

5

Saccharomyces cerevisiae (Sc), *Candida albicans* (Ca);

c) Pilze:

10 *Aspergillus niger* (An).

Die in den Beispielen 3b, 3c, 3d, 3e beschriebenen Polyamidamine
des Typs A sowie das in Beispiel 1n beschriebene Polyamidamin des
15 Typs B zeigen nicht nur eine bakterizide Wirkung (MIC für gram-
negative Bakterien im Bereich von etwa 10 bis 500 ppm, für gram-
positive im Bereich von etwa 100 bis 1000 ppm), sondern sie wir-
ken auch gegen Hefen und Pilze (etwa 250 bis 2000 ppm).

20

25

30

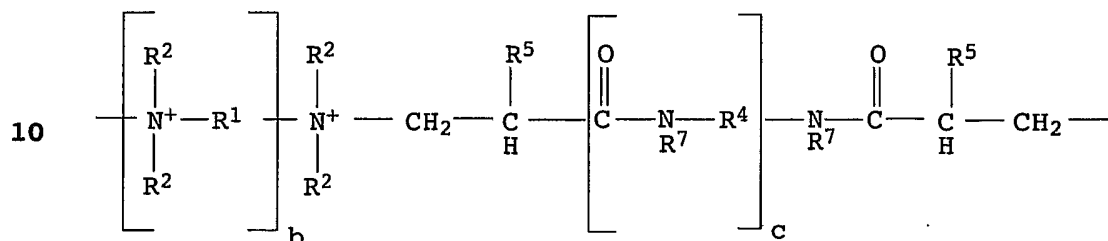
35

40

45

Patentansprüche

1. Quaterniertes Polyamidamin, umfassend wenigstens eine Struktur-
 5 tureinheit der Formel VIIBC



15 worin

15

R^1 , R^2 , R^4 unabhängig voneinander für geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls Heteroatome umfassende, organische Reste stehen;

20

R^5 für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R^7 für Wasserstoff oder Alkyl steht oder zwei Reste R^7 gemeinsam einen Rest mit einer für R^4 angegebenen Bedeutung bilden,

25

b für eine ganze Zahl von 0 bis 50 steht, und

c für eine ganze Zahl von 1 bis 50 steht.

2. Quaterniertes Polyamidamin nach Anspruch 1, worin

30

R^1 für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Alkinylen steht, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Thioalkyl, Acyl, Acyloxy, Alkoxycarbonyl, Carboxy, Amino ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S, CO, NH, N(Alkyl), Arylen und Cycloalkylen ausgewählten Gruppen,

35

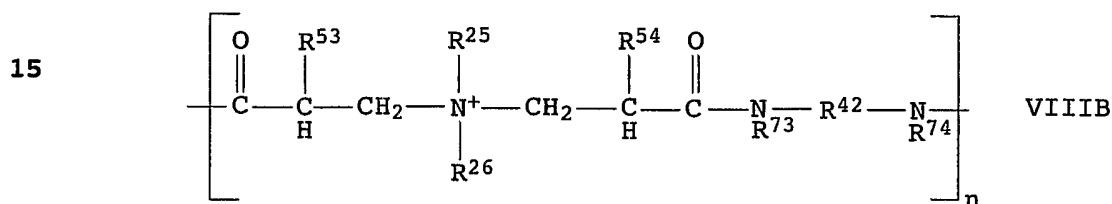
40

R^2 für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl steht, das substituiert sein kann mit unabhängig voneinander unter Alkyl, Halogen, Cyano, Hydroxy und Alkoxy ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S, CO, NH, und N(Alkyl) ausgewählten Gruppen, und

45

R⁴ für geradkettiges oder verzweigtes Alkylen, Alkenylen oder Alkinylen steht, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Thioalkyl, Acyl, Acyloxy, Alkoxycarbonyl, Carboxy, Amino ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S, CO, NH, N(Alkyl), Arylen und Cycloalkylen ausgewählten Gruppen.

10 3. Quaternisiertes Polyamidamin nach Anspruch 1 oder 2, mit Wiederholungseinheiten der Formel VIIIB



20

worin

R²⁵, R²⁶ unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl stehen, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Alkyl, Halogen, Cyano, Hydroxy und Alkoxy ausgewählten Gruppen,

R⁴² für geradkettiges oder verzweigtes Alkylen, Alkenylen oder Alkinylen steht, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Thioalkyl, Acyl, Acyloxy, Alkoxycarbonyl, Carboxy, Amino ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S, CO, NH, N(Alkyl), Arylen und Cycloalkylen ausgewählten Gruppen,

R⁵³, R⁵⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

40

R⁷³, R⁷⁴ für Wasserstoff oder Alkyl stehen oder beide Reste gemeinsam einen Rest mit einer für R⁴² angegebenen Bedeutung bilden, und

45 n für eine ganze Zahl von 3 bis 200 steht.

36

4. Quaterniertes Polyamidamin nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass

5 R^{25} , R^{26} für Methyl, Ethyl, Octyl, Oleyl oder Benzyl stehen,

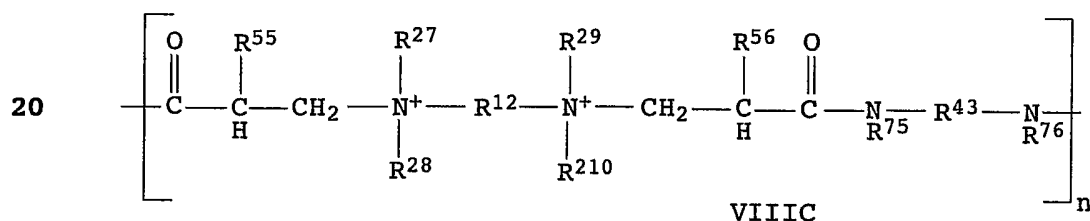
R^{42} für C_{1-18} -Alkylen steht,

R^{53} , R^{54} für Wasserstoff oder Methyl stehen,

10 R^{73} , R^{74} für Wasserstoff stehen, und

n für eine ganze Zahl von 10 bis 150 steht.

- 15 5. Quaterniertes Polyamidamin nach Anspruch 1 oder 2, mit Wiederholungseinheiten der Formel VIIIIC



worin

- 25 R^{12} für geradkettiges oder verzweigtes Alkylen, Alkenylen oder Alkinylen steht, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Thioalkyl, Acyl, Acyloxy, Alkoxycarbonyl, Carboxy, Amino ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S, CO, NH, N(Alkyl), Arylen und Cycloalkylen ausgewählten Gruppen,

- 35 R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{210} unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl stehen, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Alkyl, Halogen, Cyano, Hydroxy und Alkoxy ausgewählten Gruppen,

- 40 R^{43} für geradkettiges oder verzweigtes Alkylen, Alkenylen oder Alkinylen steht, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Thioalkyl, Acyl, Acyloxy, Alkoxycarbonyl, Carboxy, Amino ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S,
- 45

CO, NH, N(Alkyl), Arylen und Cycloalkylen ausgewählten Gruppen,

5 R^{55} , R^{56} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

R^{75} , R^{76} für Wasserstoff oder Alkyl stehen oder beide Reste gemeinsam einen Rest mit einer für R^{43} angegebenen Bedeutung bilden, und

10 n für eine ganze Zahl von 3 bis 200 steht.

6. Quaterniertes Polyamidamin nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass

15 R^{12} für geradkettiges oder verzweigtes C_{1-32} -Alkylen steht,

R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{210} für Methyl, Ethyl, Octyl, Oleyl oder Benzyl stehen,

20 R^{43} für C_{1-18} -Alkylen steht,

R^{55} , R^{56} für Wasserstoff oder Methyl stehen,

25 R^{75} , R^{76} für Wasserstoff stehen, und

n für eine ganze Zahl von 10 bis 150 steht.

7. Verfahren zur Herstellung eines quaternierten Polyamidamins der Formel VIIIB nach Anspruch 3 oder 4 durch

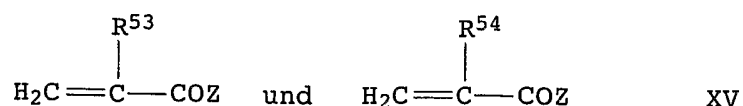
a) Michael-Addition eines primären Amins der Formel XIV



XIV

35 worin R^{25} , R^{26} die in den Ansprüchen 3 oder 4 genannten Bedeutungen besitzen,

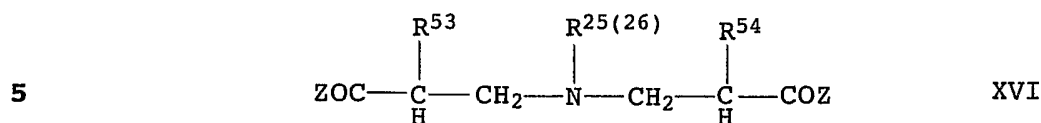
40 mit wenigstens zwei Äquivalenten einer α,β -ungesättigten Carbonsäure oder eines Derivates davon der Formel XV



45 worin R^{53} , R^{54} die in den Ansprüchen 3 oder 4 genannten Bedeutungen besitzen und Z für Hydroxy oder Alkoxy steht;

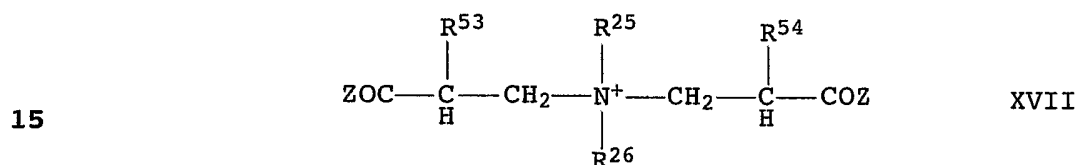
38

b) gegebenenfalls Quaternierung des in Stufe a) resultierenden Addukts der Formel XVI



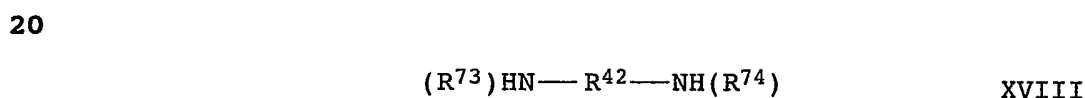
worin R^{25} , R^{26} , R^{53} , R^{54} , Z obige Bedeutungen besitzen,

10 c) Umsetzung des in Stufe a) resultierenden Addukts der Formel XV oder des in Stufe b) resultierenden Quaternierungsprodukts der Formel XVII



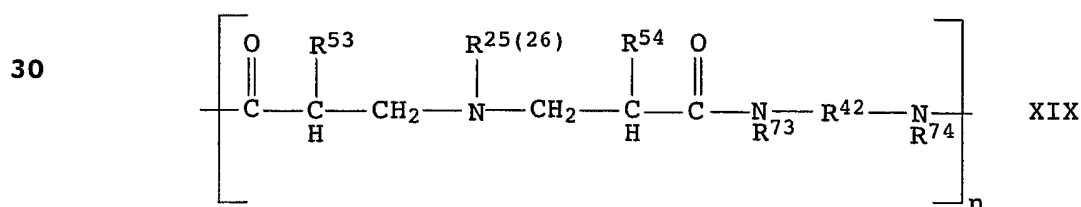
worin R^{25} , R^{26} , R^{53} , R^{54} , Z obige Bedeutungen besitzen,

mit einem Diamin der Formel XVIII



worin R^{42} , R^{73} , R^{74} die in den Ansprüchen 3 oder 4 genannten Bedeutungen besitzen,

d) gegebenenfalls Quaternierung des in Stufe c) resultierenden Polyamidamins der Formel XIX



35 worin R^{25} , R^{26} , R^{42} , R^{53} , R^{54} , R^{73} , R^{74} obige Bedeutungen besitzen.

8. Verfahren zur Herstellung eines quaternierten Polyamidamins der Formel VIIIB nach Anspruch 3 oder 4 durch

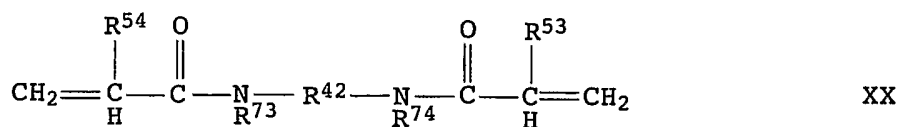
40 a) Michael-Addition einer Verbindung der Formel XIV



45

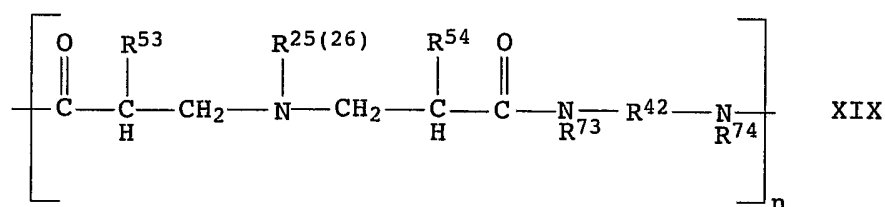
worin R^{25} , R^{26} die in den Ansprüchen 3 oder 4 genannten Bedeutungen besitzen,

mit wenigstens einem Äquivalent eines α,β -ungesättigten Carbonsäurediamids der Formel XX



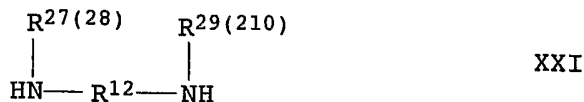
worin R^{42} , R^{53} , R^{54} , R^{73} , R^{74} die in den Ansprüchen 3 oder 4 genannten Bedeutungen besitzen,

b) Quaternierung des in Stufe a) resultierenden Polyamidamins der Formel XIX



wobei R^{25} , R^{26} die in den Ansprüchen 3 oder 4 genannten Bedeutungen und R^{42} , R^{53} , R^{54} , R^{73} , R^{74} obige Bedeutungen besitzen.

9. Verfahren zur Herstellung eines quaternierten Polyamidamins der Formel VIIIC nach Anspruch 5 oder 6 in analoger Weise über die in Anspruch 7 oder Anspruch 8 angegebenen Verfahrensstufen, wobei man in Stufe a) anstatt des primären Amins der Formel XIII ein primäres oder sekundäres Diamin der Formel XXI



verwendet, worin

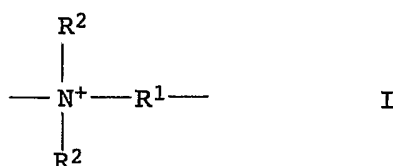
R^{12} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{210} die in den Ansprüchen 5 oder 6 genannten Bedeutungen besitzen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Methylchlorid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat oder Ethylenoxid als Quarternierungsmittel verwendet wird.

11. Mittel auf Basis wenigstens eines quaternierten Polyamidamins nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gegebenenfalls mit weiteren Wirkstoffen und/oder Hilfsstoffen.
- 5 12. Verwendung wenigstens eines quaternierten Polyamidamins nach einem der Ansprüche 1 bis 6, zu kosmetischen und pharmazeutischen Zwecken sowie in den Bereichen des Pflanzenschutzes und der Textilfärberei.
- 10 13. Verwendung wenigstens eines quaternierten Polyamidamins als Biostatikum oder Biozid, wobei das Polyamidamin Struktureinheiten aufweist, die ausgewählt sind unter

i) Struktureinheiten der Formel I

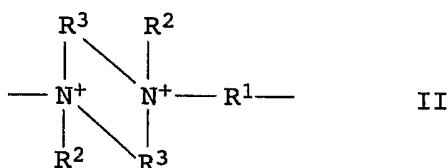
15



20

ii) Struktureinheiten der Formel II

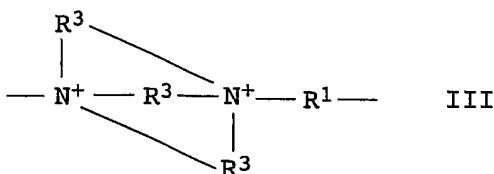
25



30

iii) Struktureinheiten der Formel III

35



worin

40

R¹ für geradkettiges oder verzweigtes Alkylen, Alkenylen oder Alkinylen steht, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Thioalkyl, Acyl, Acyloxy, Alkoxycarbonyl, Carboxy, Amino ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S,

45

CO, NH, N(Alkyl), Arylen und Cycloalkylen ausgewählten Gruppen,

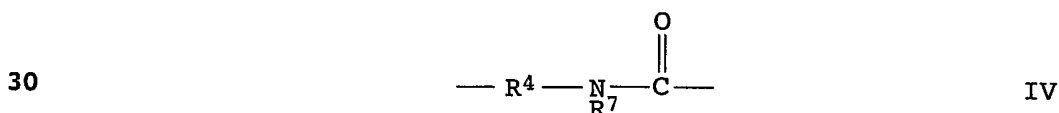
5 R^2 für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl steht, das substituiert sein kann mit unabhängig voneinander unter Alkyl, Halogen, Cyano, Hydroxy und Alkoxy ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S, CO, NH, und N(Alkyl) ausgewählten Gruppen,

10 R^3 für geradkettiges oder verzweigtes Alkylen, Alkenylen oder Alkinylen steht, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Halogen, Cyano, Hydroxy und Alkoxy ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S, CO, NH, und N(Alkyl) ausgewählten Gruppen,

und wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 wenigstens eine Amidbindung aufweist.

20 14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamidamin gegen Bakterien, Pilze und/oder Hefen eingesetzt wird.

25 15. Verwendung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das quaternierte Polyamidamin wenigstens eine Strukturereinheit der Formel IV



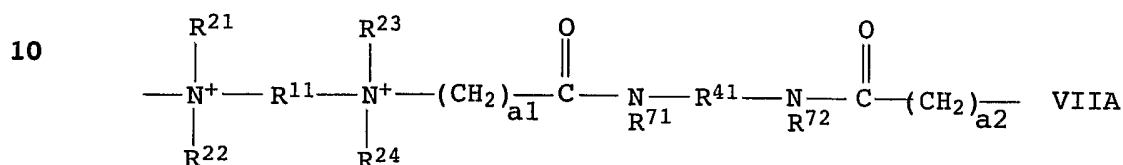
aufweist, worin

35 R^4 für geradkettiges oder verzweigtes Alkylen, Alkenylen oder Alkinylen steht, das substituiert sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Thioalkyl, Acyl, Acyloxy, Alkoxycarbonyl, Carboxy, Amino ausgewählten Gruppen und unterbrochen sein kann mit einer oder mehreren unabhängig voneinander unter O, S, CO, NH, N(Alkyl), Arylen und Cycloalkylen ausgewählten Gruppen, und

45 R^7 für Wasserstoff oder Alkyl steht oder zwei Reste R^7 gemeinsam einen Rest mit einer für R^4 angegebenen Bedeutung bilden.

42

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass R⁴ für C₁₋₁₈-Alkylen und R⁷ für Wasserstoff stehen.
17. Verwendung nach Ansprüchen 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamidamin wenigstens eine Struktureinheit der Formel VIIA



15 aufweist, worin

R¹¹ für geradkettiges oder verzweigtes C₁₋₃₂-Alkylen steht,

20 R²¹, R²², R²³, R²⁴ unabhängig voneinander für C₁₋₈-Alkyl, C₂₋₃₂-Alkenyl oder Benzyl stehen,

R⁴¹ für C₁₋₁₈-Alkylen steht,

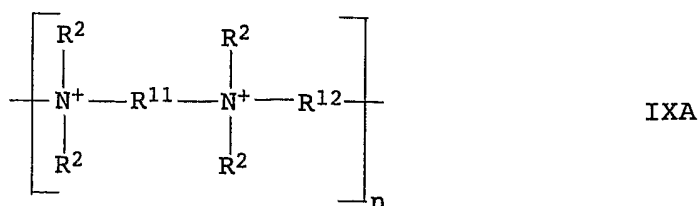
25 R⁷¹, R⁷² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder zusammen für Eth-1,2-ylene stehen, und

a₁, a₂ unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 30 stehen.

30 18. Verwendung nach Anspruch 13, wenigstens eines Polyamidamins der Ansprüche 1 bis 6.

35 19. Biozides Mittel auf Basis wenigstens eines quaternierten Polyamidamins nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 13 bis 17, gegebenenfalls mit weiteren Wirkstoffen und/oder Hilfsstoffen.

40 20. Mittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass es als weiteren Wirkstoff ein Ionen mit Wiederholungseinheiten der Formel IXA



45

enthält, worin

R^{11} für C_{1-8} -Alkylen steht,

5 R^{12} für C_{8-24} -Alkylen steht,

R^3 für C_{1-3} -Alkyl steht und n für eine ganze Zahl von 10 bis 300 steht.

10 21. Mittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 für $-(CH_2)_6-$ steht, R^2 für $-(CH_2)_{12}-$ steht, R^3 für $-CH_3-$ und n für eine ganze Zahl von 10 bis 150 steht.

15

20

25

30

35

40

45

FIG. 1

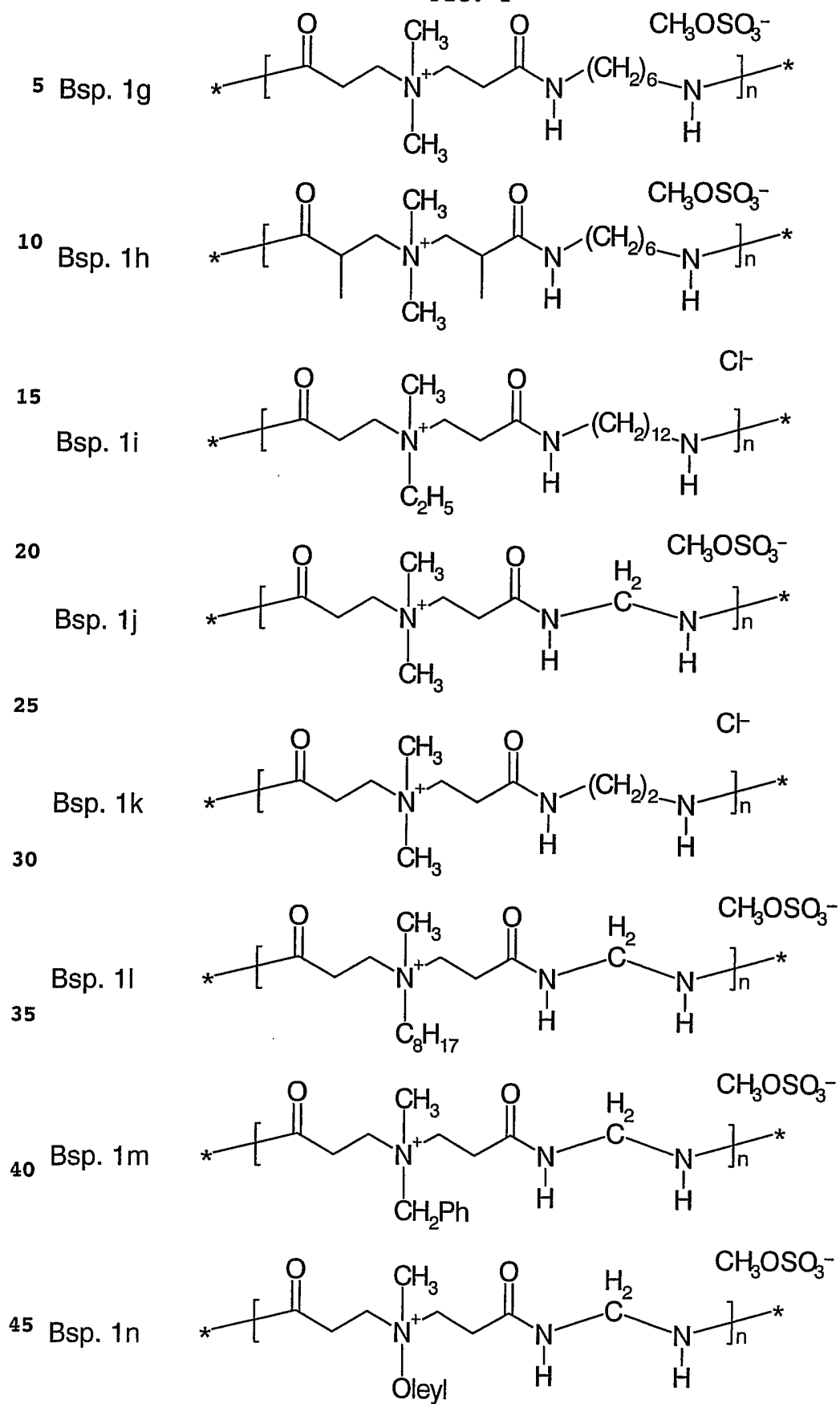
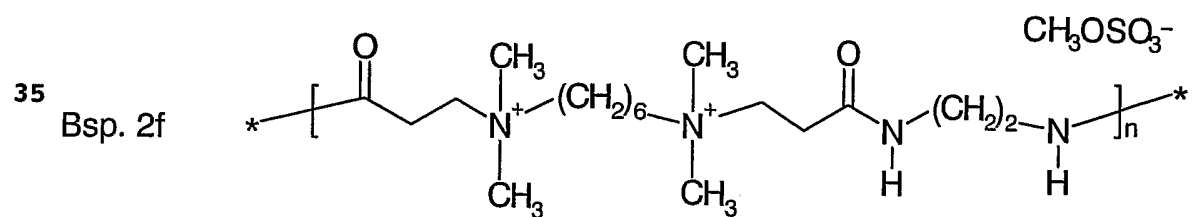
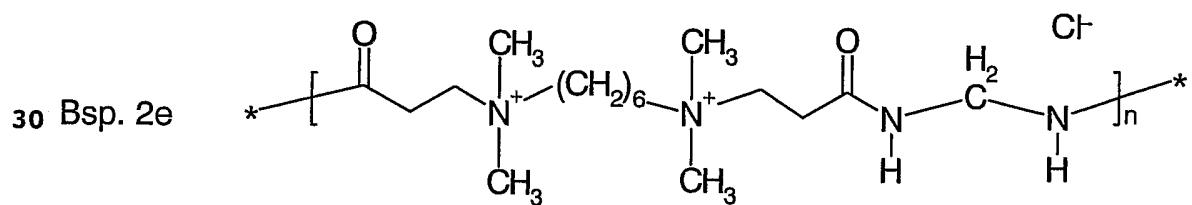
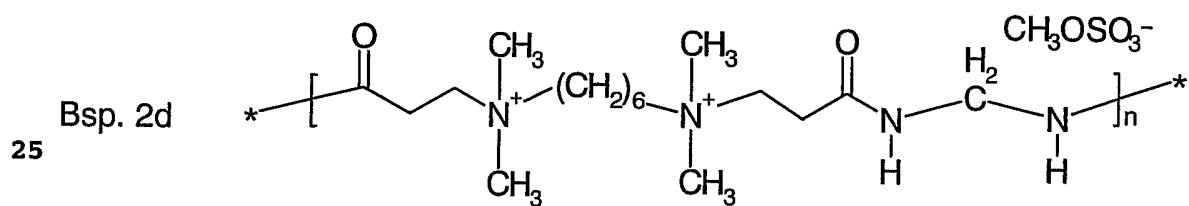
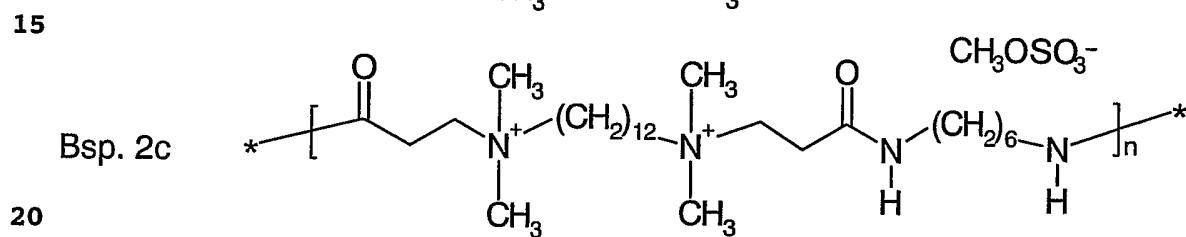
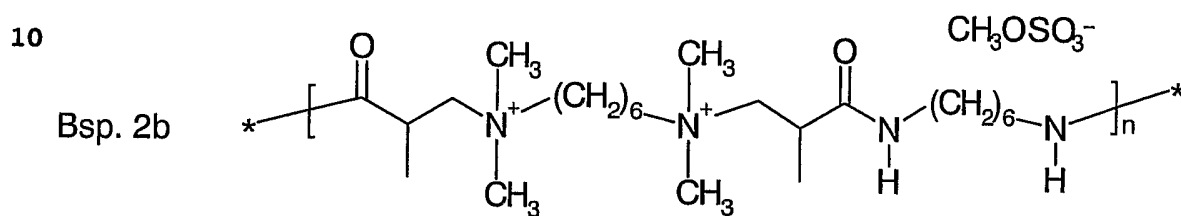
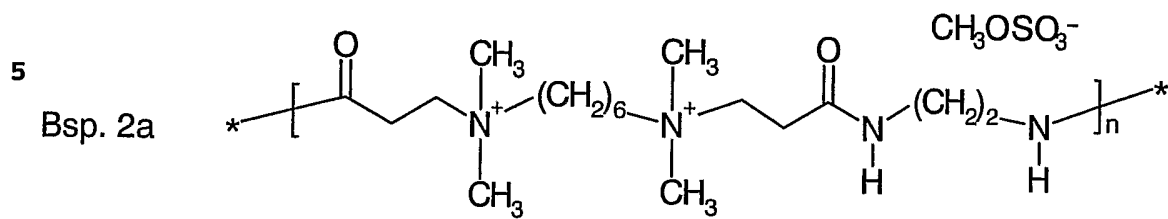


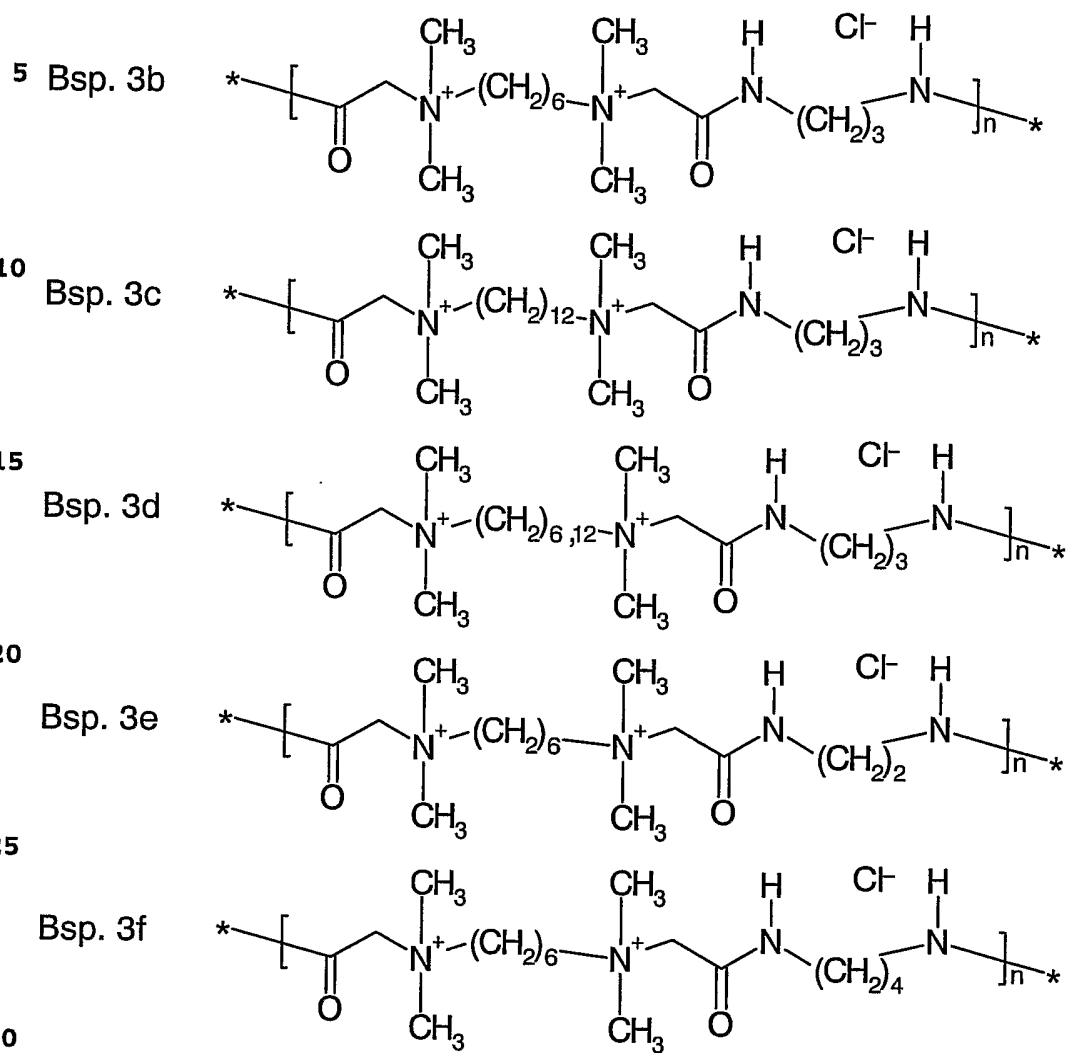
FIG. 2



40

45

FIG. 3



35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G73/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 49 190 A (HENKEL KGAA) 27 April 2000 (2000-04-27) page 2, line 7; claims 1-6 ----	1-21
A	WO 97 49865 A (BUCKMAN LABOR INC) 31 December 1997 (1997-12-31) page 3, line 18 - line 29; claims 1,5 ----	1-21
A	US 4 395 541 A (LANG GERARD ET AL) 26 July 1983 (1983-07-26) page 6, line 27; claim 1 -----	1-21



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 2002

Date of mailing of the international search report

19/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09026

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19849190	A	27-04-2000	DE 19849190 A1	27-04-2000
WO 9749865	A	31-12-1997	AT 223987 T	15-09-2002
			AU 720443 B2	01-06-2000
			AU 3491297 A	14-01-1998
			BR 9709950 A	10-08-1999
			CA 2259227 A1	31-12-1997
			DE 69715410 D1	17-10-2002
			EP 0907799 A1	14-04-1999
			JP 2000514143 T	24-10-2000
			NZ 333887 A	29-09-2000
			WO 9749865 A1	31-12-1997
			US 5962555 A	05-10-1999
US 4395541	A	26-07-1983	FR 2471996 A1	26-06-1981
			AT 382879 B	27-04-1987
			AT 620480 A	15-09-1986
			BE 886780 A1	19-06-1981
			BR 8008412 A	14-07-1981
			CA 1164595 A1	27-03-1984
			CH 649771 A5	14-06-1985
			DE 3048076 A1	03-09-1981
			DK 542380 A	22-06-1981
			FR 2498196 A1	23-07-1982
			FR 2498195 A1	23-07-1982
			GB 2066830 A ,B	15-07-1981
			IT 1141643 B	01-10-1986
			JP 1640448 C	18-02-1992
			JP 3000414 B	08-01-1991
			JP 56098233 A	07-08-1981
			NL 8006920 A	16-07-1981

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G73/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 49 190 A (HENKEL KGAA) 27. April 2000 (2000-04-27) Seite 2, Zeile 7; Ansprüche 1-6 ----	1-21
A	WO 97 49865 A (BUCKMAN LABOR INC) 31. Dezember 1997 (1997-12-31) Seite 3, Zeile 18 - Zeile 29; Ansprüche 1,5 ----	1-21
A	US 4 395 541 A (LANG GERARD ET AL) 26. Juli 1983 (1983-07-26) Seite 6, Zeile 27; Anspruch 1 -----	1-21

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :^A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist^E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist^L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)^O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht^P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist^T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist^X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden^Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist[&] Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Dezember 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09026

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19849190	A	27-04-2000	DE	19849190 A1	27-04-2000
WO 9749865	A	31-12-1997	AT	223987 T	15-09-2002
			AU	720443 B2	01-06-2000
			AU	3491297 A	14-01-1998
			BR	9709950 A	10-08-1999
			CA	2259227 A1	31-12-1997
			DE	69715410 D1	17-10-2002
			EP	0907799 A1	14-04-1999
			JP	2000514143 T	24-10-2000
			NZ	333887 A	29-09-2000
			WO	9749865 A1	31-12-1997
			US	5962555 A	05-10-1999
US 4395541	A	26-07-1983	FR	2471996 A1	26-06-1981
			AT	382879 B	27-04-1987
			AT	620480 A	15-09-1986
			BE	886780 A1	19-06-1981
			BR	8008412 A	14-07-1981
			CA	1164595 A1	27-03-1984
			CH	649771 A5	14-06-1985
			DE	3048076 A1	03-09-1981
			DK	542380 A	22-06-1981
			FR	2498196 A1	23-07-1982
			FR	2498195 A1	23-07-1982
			GB	2066830 A ,B	15-07-1981
			IT	1141643 B	01-10-1986
			JP	1640448 C	18-02-1992
			JP	3000414 B	08-01-1991
			JP	56098233 A	07-08-1981
			NL	8006920 A	16-07-1981