

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780028819.7

[51] Int. Cl.

C08G 77/14 (2006.01)

C08G 77/28 (2006.01)

C08G 77/30 (2006.01)

A01N 41/02 (2006.01)

A01N 31/02 (2006.01)

A01N 37/02 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 8 月 5 日

[11] 公开号 CN 101501107A

[51] Int. Cl. (续)

A01N 57/12 (2006.01)

[22] 申请日 2007.6.4

[21] 申请号 200780028819.7

[30] 优先权

[32] 2006.6.2 [33] EP [31] 06114888.8

[86] 国际申请 PCT/EP2007/055466 2007.6.4

[87] 国际公布 WO2007/141239 英 2007.12.13

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.2

[71] 申请人 西巴控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 沃纳·霍尔兹尔

安德烈亚·普罗伊斯

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 陈 桢

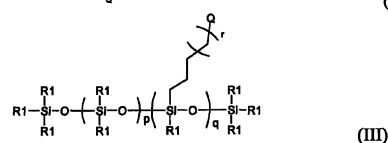
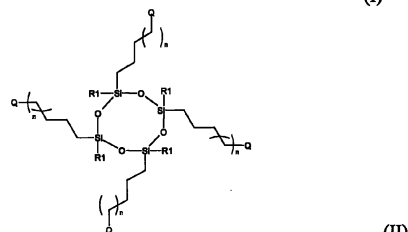
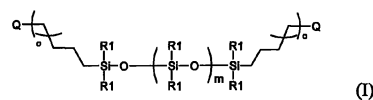
权利要求书 10 页 说明书 43 页

[54] 发明名称

抗微生物的酸和盐

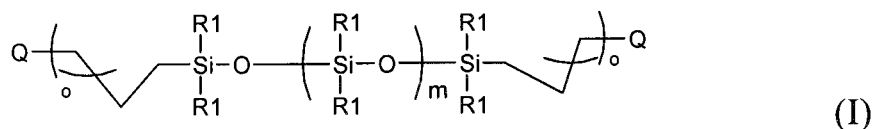
[57] 摘要

本发明涉及新的酸性硅氧烷衍生物、用途、使用方法或使用这种类型硅氧烷衍生物的工艺，尤其是涉及得到用于保护制品和/或材料的抗微生物、防腐和/或抗粘着作用，以及制备新的化合物的方法。硅氧烷的酸或其盐的形式具有式 I、式 II 和/或式 III，其中符号具有说明书中给出的意义。



1. 一种在制品和/或材料中或在制品和/或材料表面上实现用于保护作用的抗微生物、防腐和/或微生物粘着抑制作用的工艺或方法，其包括将酸化合物施用至制品和/或材料，以实现用于保护所述制品和/或材料的抗微生物、防腐和/或微生物粘着抑制作用；所述酸化合物包括，

式 I 的酸:



其中 R1=低级烷基, 尤其为甲基;

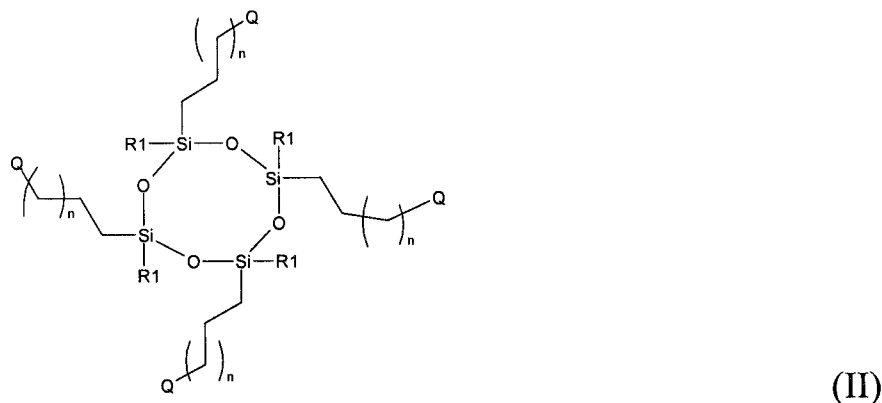
Q表示直链或支化的C₁-C₁₀-烷基,该C₁-C₁₀-烷基取代有1至3个独立地选自COOH、P(O)(OH)₂和S(O)₂(OH)的官能团,所述官能团经C-原子连接至所述C₁-C₁₀-烷基;

m 表示 1 至约 20 的整数;

0 表示 0 至 15 的整数; 以及

所述式 I 的酸优选具有至多约 3 的多分散性和 600 至约 3000 的重均分子量;

通式 II 的酸:



其中

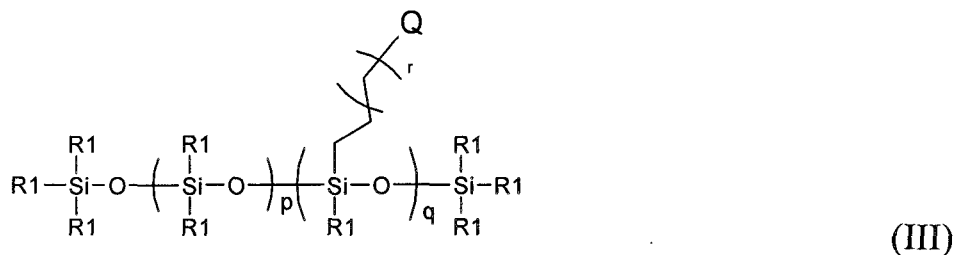
R1=甲基

Q 表示直链或支化的 C₁-C₁₀-烷基，该 C₁-C₁₀-烷基取代有 1 至 3 个独立地选自 COOH、P(O)(OH)₂ 和 S(O)₂(OH) 的官能团，所述官能团经 C-原子连接至所述 C₁-C₁₀-烷基；以及

n 表示 0 至 15 的整数;

和/或

式 III 的酸:



其中：

R1=甲基

Q表示直链或支化的C₁-C₁₀-烷基,该C₁-C₁₀-烷基取代有1至3个独立地选自COOH、P(O)(OH)₂和S(O)₂(OH)的官能团,所述官能团经C-原子连接至所述C₁-C₁₀-烷基;

p 表示 1 至约 20 的整数;

q 表示 1 至约 20 的整数;

r 表示 0 至 15 的整数; 以及

所述式 III 的酸优选具有至多约 3 的多分散性和 600 至约 3000 的重均分子量;

前提条件是：如果所使用的酸化合物仅包括一种或多种如下所述的式 III 的酸，其中 Q 只选自取代有两个官能化 COOH 基团的直链或支化的 C₁-C₁₀-烷基，其中所述 COOH 基团经 C-原子连接至所述 C₁-C₁₀-烷基，

则将所述用途限定为用于实现抗微生物和/或防腐作用的用途,

或者当所述用途是用于提供微生物粘着抑制作用时, 将所述用途限定为涂覆或浸渍包括合成聚合物或聚合物前体或单体化合物的材料(尤其是由合成聚合物或聚合物前体或单体化合物组成的材料), 或限定为涂覆或浸渍由所述材料制备的制品, 或者限定为整体添加至材料或制品;

或者除一种或多种式 III 的酸之外, 还施加至少另一种酸化合物, 所述另一种酸化合物包括如上面所定义的式 I 的酸、如上面所定义的式 II 的酸; 和/或至少一种包括如上所述的额外不同的式 III 的酸, 在所述额外不同的式 III 的酸中存在至少一个基团 Q, 该基团 Q 是取代有 1 至 3 个 COOH 、 P(O)(OH)_2 和/或 $\text{S(O)}_2\text{(OH)}$ 基团的直链或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基, 以及前提条件是: 在式 III 化合物的情况时, 所述基团 Q 不是仅带有 2 个 COOH 基团;

优选地, 其中在式 I、II 和/或 III 的酸中, 所述的 COOH 、 P(O)(OH)_2

和 $\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})$ 基团也可以部分地或全部以带负电荷的形式存在, 使得式 I、II 和/或 III 的酸也可以部分地或全部作为盐存在。

2. 如权利要求 1 所述的方法或工艺, 其中使用酸化合物, 包括至少一种酸化合物与式 I 的酸的酸化合物混合物或组合物, 优选在不存在式 II 和 III 的酸的情况下使用。

3. 如权利要求 1 所述的方法或工艺, 其中使用酸化合物, 包括至少一种酸化合物与式 II 的酸的酸化合物混合物或组合物, 优选在不存在式 I 和 III 的酸的情况下使用, 和/或在每种情况下, 使用所述酸化合物、酸化合物混合物或组合物的盐, 优选用于实现抗微生物和/或防腐作用。

4. 如权利要求 1 所述的方法或工艺, 其中使用酸化合物, 包括至少一种酸化合物与式 III 的酸的酸化合物混合物或组合物, 优选在不存在式 I 和 II 的酸的情况下使用, 和/或在每种情况下, 使用所述酸化合物、酸化合物混合物或组合物的盐, 其中 Q 表示直链或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基, 所述 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基取代有 1 至 3 个独立地选自 $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 和 $\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})$ 的官能团, 更优选取代有 1 至 2 个所述官能团。

5. 如权利要求 1 至 4 中任意一项所述的方法或工艺, 其中使用酸化合物, 包括至少一种酸化合物与如权利要求 1 至 4 中任意一项所述的式 I、II 或 III 中任意一种的酸的酸化合物混合物或组合物和/或在每种情况下, 使用所述酸化合物、酸化合物混合物或组合物的盐, 其中 Q 是直链或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基, 该 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基取代有 1 至 3 个, 优选为 1 或 2 个 $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 和 $\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})$ 基团。

6. 如权利要求 1 至 4 中任意一项所述的方法或工艺, 其中使用一种或多种酸和/或其盐作为酸化合物, 所述酸选自具有下表中给出的分子式的酸:

化合物	
1	
2	
3	

4	
5	

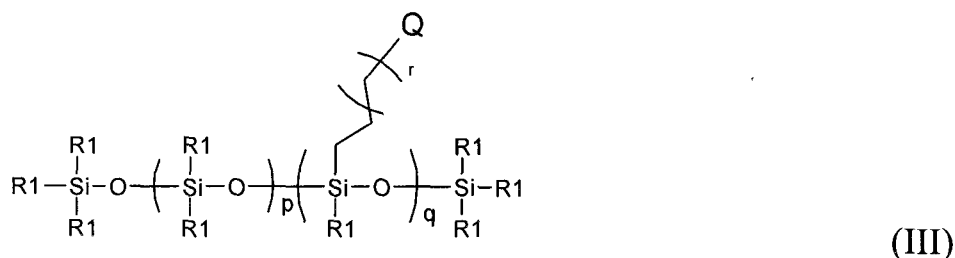
7. 如权利要求 1 至 4 中任意一项所述的方法或工艺，其用于实现抗微生物作用。

8. 如权利要求 1 至 4 中任意一项所述的方法或工艺，其包括使用下述的组合物，该组合物包括一种或多种上述权利要求中任意一项所述的酸化化合物和/或其盐，其中所述一种或多种酸化化合物的存在量为 0.01 至 50 重量%，优选为 0.01 至 10 重量%。

9. 如权利要求 1 至 4 中任意一项所述的方法或工艺，其用于制品和/或材料中或者制品和/或材料表面上的保护作用，其中，

尤其是在所使用的酸化化合物为包括如下的 Q 的情况下，其中所述 Q 选自取代有 COOH 的直链或支化的 C₁-C₁₀-烷基，则所述材料包括合成聚合物或聚合物前体或单体化合物(尤其是由合成聚合物或聚合物前体或单体化合物组成)，且所述制品是由该材料制备的制品。

10. 在权利要求 1 至 4 任意一项中给出的酸化化合物、包括两种或多种该酸化化合物的混合物和/或包括该酸化化合物或混合物的组合物和/或其盐的用途，以及具有所述权利要求任意一项中给出的前提条件，该用途包括将所述一种或多种酸化化合物、混合物、组合物和/或盐施用至制品和/或材料，以实现用于保护所述制品和/或材料的抗微生物、防腐和/或微生物粘着抑制作



其中：

R1=甲基

Q 如上所定义;

p 表示 1 至约 20 的整数;

q 表示 1 至约 20 的整数;

r 表示 0 至 15 的整数; 以及

所述式 III 的酸优选具有至多约 3 的多分散性和 600 至约 3000 的重均分子量:

前提条件是：如果在给出的化合物、化合物混合物或组合物中仅存在式 III 的酸，则至少在部分式 III 的分子中，优选在所有式 III 的分子中，基团 Q 中的一个直链或支化的 C₁-C₁₀-烷基，该 C₁-C₁₀-烷基取代有 1 至 3 个选自 P(O)(OH)₂ 和 S(O)₂(OH) 的官能团，或者取代有 1 或 3 个 COOH 基团。

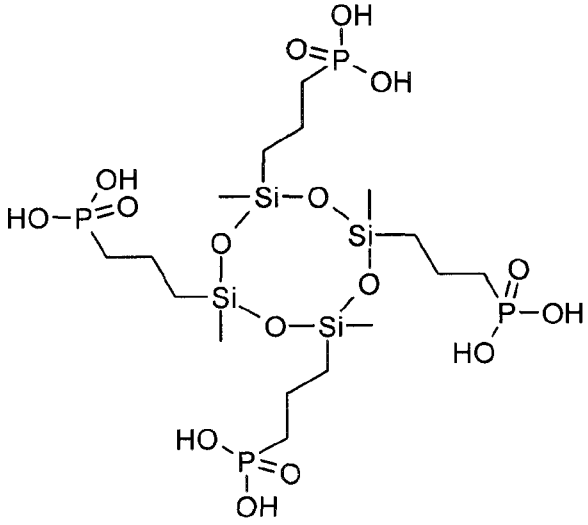
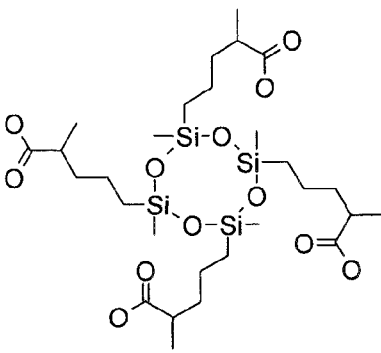
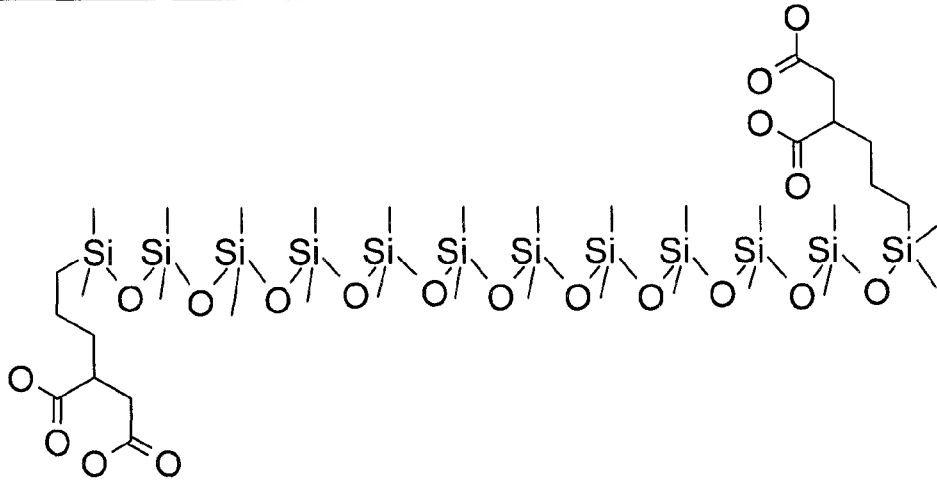
13. 如权利要求 12 所述的酸化合物、化合物混合物或组合物, 其中所述一种或多种酸选自所述式 I 的酸和/或所述式 II 的酸, 优选为所述式 I 的酸。

14. 如权利要求 12 所述的酸化合物、化合物混合物或组合物, 其中所述一种或多种酸选自如下的式 III 的酸, 其中 Q 表示直链或支化的 C₁-C₁₀-部分, 该 C₁-C₁₀-部分取代有 1 至 3, 优选为 1 或 2 个独立地选自 P(O)(OH)₂ 和 S(O)₂(OH) 的官能团。

15. 如权利要求 12 所述的酸化合物、化合物混合物或组合物, 其中所述一种或多种酸选自如下的酸, 其中 Q 表示直链或支化的 C₁-C₁₀-部分, 该 C₁-C₁₀-部分取代有 1 至 3, 优选为 1 或 2 个独立地选自 P(O)(OH)₂ 和 S(O)₂(OH) 的官能团。

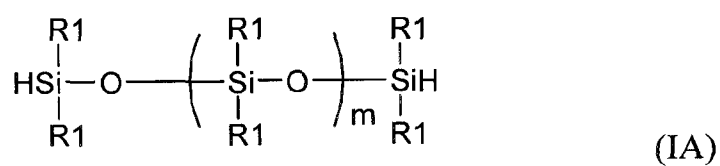
16. 如权利要求 12 所述的酸化合物、化合物混合物或组合物, 其包括选自下表中给出的化合物的酸和/或其盐:

化合物		
-----	--	--

2		
3		
5		

17. 用如权利要求 12 至 16 中任意一项所述的酸制备酸化合物的方法，其包括

(a)对于所述式 I 的酸的制备，在氢化硅烷化条件下使下式 IA 化合物与下式 IV 的乙烯基化合物反应，

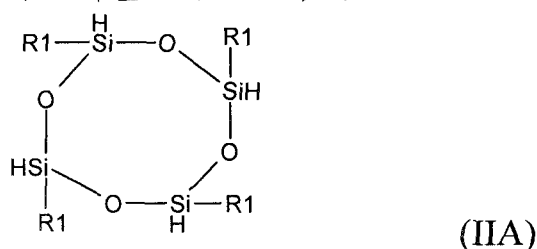


其中 R1 和 m 如对于所述式 I 的酸所定义,

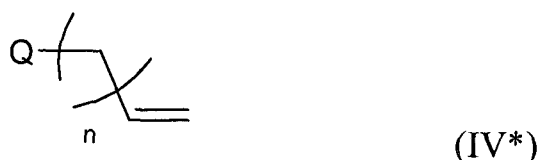


其中 Q 和 o 如对于所述式 I 的酸所定义, 或者

(b)对于所述式 II 的酸的制备, 在氢化硅烷化条件下使下式 IIA 的化合物与下式 IV*的乙烯基化合物反应,

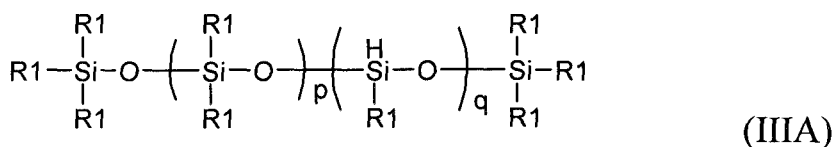


其中 R1 如对于所述式 II 的酸所定义,



其中 Q 和 n 如对于式 II 的酸所定义, 或者

(c)对于所述式 III 的酸的制备, 在氢化硅烷化条件下使下式 IIIA 的化合物与下式 IV**的乙烯基化合物反应,



其中 R1、p 和 q 如对于所述式 III 的酸所定义,



其中 Q 和 r 如对于所述式 III 的酸所定义,

前提条件是: 在所述式 IV、IV*和 IV**的所有起始材料中, 官能团 COOH、P(O)(OH)₂ 和 S(O)₂(OH)以受保护的形式存在;

并随后脱除所述官能团;

或者使在(a)、(b)和(c)中的两个或多个反应与所述随后脱除保护基团的反应平行进行, 直接获得具有所述式 I、II 和/或 III 的酸的酸化合物的混合

物;

以及, 如果需要的话, 将通过 a)、b)和/或 c)的方法和脱保护作用可获得的游离酸转化成盐, 或者用不同的阳离子将通过 a)、b)和/或 c)的方法可获得的酸化合物的盐转化成不同的盐。

抗微生物的酸和盐

技术领域

本发明涉及某些硅氧烷酸化合物(siloxane acid compound)作为抗微生物剂(antimicrobial)、防腐剂(preservative)和/或微生物粘着抑制剂(microorganism adhesion inhibitor)用于保护制品和/或材料的用途(或使用方法或使用工艺),以及新的硅氧烷酸化合物、该硅氧烷酸化合物的制备方法和包括该硅氧烷酸化合物的组合物。

背景技术

为了防止或抑制微生物在材料或物品之上或之中的生长,已经使用了多种方法。例如,已经通过加入例如以银或 TiO_2 为基础的纳米粒子,来尝试实现这种结果:例如,已经提出了将纳米粒子加入到有机树脂或陶瓷中。可选择地,已提出了利用纳米粒子沉积等在等离子体真空中沉积到涂层(coatings)中。而且,通常已知某些表面活性剂可用作清洁和有时甚至消毒商品(例如工业品或消费品)表面的手段。

微生物在很多种表面上和在多种物质中的定殖(colonization)能够导致以下现象,诸如脏污外观、异味(smell)和甚至是严重的卫生和健康问题。因此,开发提供生物杀灭活性和至少在一定程度上易于清洁或甚至自清洁的卫生物质和表面是相当有利的。

JP 2001-226486 和 US 2003/0211051 A1 提及某些带有羧基的有机硅氧烷,其在本国专利申请中可以用在排水系统涂层(drainage system coating)的原材料中,在美国专利申请中可以用于在牙齿和其它口腔表面护理中进行给予。

可是,还考虑到微生物适应各种不利环境(包括抗性发展)的能力,所需要的是新的表面、材料和/或产品衍生的方法和物质,例如如下的各种化合物,所述化合物在材料或物体之上和/或之中可以抑制微生物生长,或甚至显示对抗宽范围的微生物活性(例如选自细菌(bacteria)、真菌(fungi)、酵母和藻类的一种或多种微生物),和/或甚至对多细胞机体例如藻类、苔藓或蕨类

的居留(settlement)具有负面影响,因此所述化合物以天然物质或合成物质的形式尤其可在塑料中、涂层中、纺织品上、纸中、化妆品中、药物制剂或相应的容器中、家庭或个人护理应用等中作为添加剂用于防腐应用,以及还可以用于其它相应的用途。

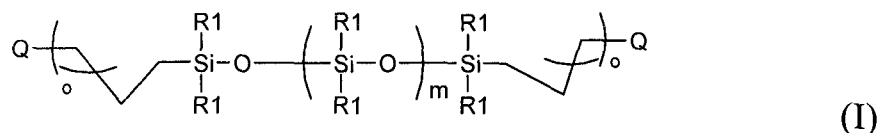
发明内容

现在已经意料不料地发现,一类属于取代有酸性基团(acidic group)的硅氧烷化合物在这点上显示出有利的性质,因为这些化合物显示出能够实现用于保护所述制品和/或材料的抗微生物、防腐和/或微生物粘着抑制作用,尤其是(直接)抗微生物作用的技术特征或功能特征。

具体实施方式

本发明涉及在制品和/或材料之中或表面上实现用于保护作用的抗微生物、防腐和/或微生物粘着抑制作用的工艺或方法,所述工艺或方法包括施用酸化合物(酸化合物本身、或者作为酸化合物的混合物,或者以组合物的形式施用),所述酸化合物(acid compound)包括,

式 I 的酸:



其中 R1=低级烷基,尤其为甲基;

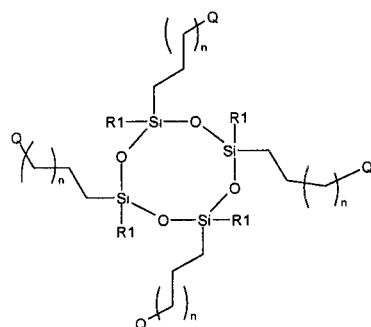
Q 表示直链或支化的 C₁-C₁₀-烷基,该 C₁-C₁₀-烷基取代有 1 至 3 个独立地选自 COOH、P(O)(OH)₂ 和 S(O)₂(OH)的官能团,所述官能团经 C-原子连接至所述 C₁-C₁₀-烷基;

m 表示 1 至约 20 的整数;

o 表示 0 至 15 的整数; 以及

优选地,所述式 I 的酸具有的多分散性为至多约 3,且重均分子量为 600 至约 3000;

通式 II 的酸:



(II)

其中

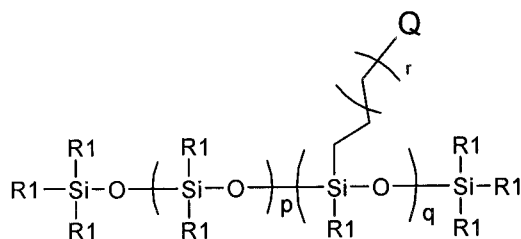
R1=甲基

Q表示直链或支化的C₁-C₁₀-烷基,该C₁-C₁₀-烷基取代有1-3个独立地选自COOH、P(O)(OH)₂和S(O)₂(OH)的官能团,所述官能团经C-原子连接至所述C₁-C₁₀-烷基;以及

n表示0至15的整数;

和/或

式III的酸:



(III)

其中:

R1=甲基

Q表示直链或支化的C₁-C₁₀-烷基,该C₁-C₁₀-烷基取代有1至3个独立地选自COOH、P(O)(OH)₂和S(O)₂(OH)的官能团,所述官能团经C-原子连接至所述C₁-C₁₀-烷基;

p表示1至约20的整数;

q表示1至约20的整数;

r表示0至15的整数;以及

优选地,所述式III的酸具有的多分散性为至多约3,且重均分子量为600至约3000;

特别地,前提条件是:如果所使用的酸化合物是仅包括一种或多种如下所述的式III酸的酸化合物,其中Q只选自取代有两个官能化COOH基团的直链或支化的C₁-C₁₀-烷基,其中所述COOH基团经C-原子连接至所述

C_1 - C_{10} -烷基,

则将所述用途限定为用于实现抗微生物和/或防腐作用的用途,

或者当所述用途是用于提供微生物粘着抑制作用时, 将所述用途限定为涂覆或浸渍包括合成聚合物或聚合物前体或单体化合物的材料(尤其是由合成聚合物或聚合物前体或单体化合物组成的材料), 或限定为涂覆或浸渍由所述材料制备的制品, 或者限定为整体添加(bulk addition)至材料或制品;

或者(对于上面包括的这些用途或其它用途)除一种或多种式 III 的酸之外, 还施加至少另一种酸化合物, 所述另一种酸化合物包括如上面所定义的式 I 的酸、如上面所定义的式 II 的酸; 和/或至少一种包括如上所述的额外不同的式 III 的酸, 在所述额外不同的式 III 的酸中存在至少一个基团 Q, 该基团 Q 是取代有 1 至 3 个 COOH 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 和/或 $\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})$ 基团的直链或支化的 C_1 - C_{10} -烷基, 以及前提条件是: 在式 III 化合物的情况时, 所述基团 Q 不是仅带有 2 个 COOH 基团;

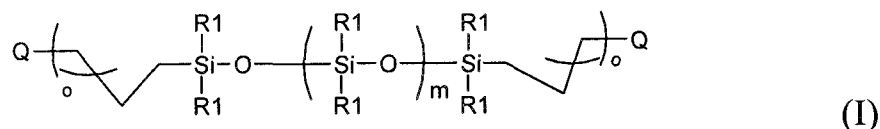
其中式 I、II 和/或 III 的酸也可以部分地或完全地作为盐存在(其中在式 I、II 和/或 III 的酸中, 所述 COOH 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 和/或 $\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})$ 基团中的一部分或全部也可以以带负电荷的(部分或约完全去质子化的)形式存在(例如以酸碱平衡的形式), 用阳离子作为抗衡离子, 至少基本上导致电荷中和);

以及具有上面给出的前提条件的所述一种或多种酸化合物或其一种或多种盐、包括它们的混合物和/或包括它们的组合物的用途, 该用途包括将这些化合物和/或其一种或多种盐中的至少一种、其混合物或包括它们的组合物施用至制品和/或材料以(= 目的是或者功能特征是)实现用于保护所述制品和/或材料的抗微生物、防腐和/或微生物粘着抑制作用。

本发明还涉及新的酸化合物、化合物混合物或组合物, 其包括

至少一种包括至少一个基团 Q 的酸, 该基团 Q 表示直链或支化的 C_1 - C_{10} -烷基, 该 C_1 - C_{10} -烷基取代有 1 至 3 个独立地选自 COOH 、 $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 和 $\text{S}(\text{O})_2(\text{OH})$ 的官能团, 所述官能团经 C-原子连接至所述 C_1 - C_{10} -烷基, 其中所述至少一种酸选自一种或多种以下的酸:

一种或多种式 I 的酸,



其中 R^1 =低级烷基, 尤其为甲基;

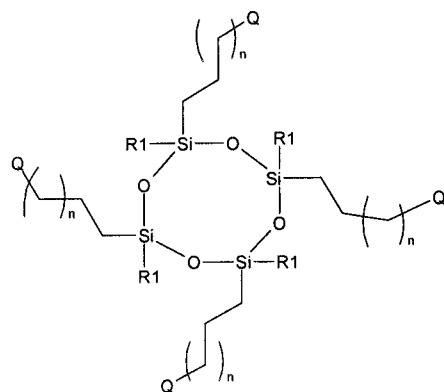
Q 如上所定义;

m 表示 1 至约 20 的整数;

o 表示 0 至 15 的整数; 以及

所述酸优选具有至多约 3 的多分散性和 600 至约 3000 的重均分子量;

一种或多种通式 II 的酸,



(II)

其中

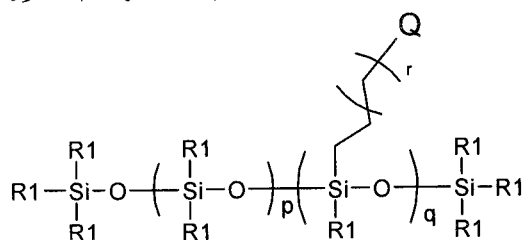
R1=甲基

Q 如上所定义; 以及

n 表示 0 至约 15 的整数;

和/或

一种或多种式 III 的酸,



(III)

其中:

R1=甲基

Q 如上所定义;

p 表示 1 至约 20 的整数;

q 表示 1 至约 20 的整数;

r 表示 0 至 15 的整数; 以及

所述酸优选具有至多约 3 的多分散性和 600 至约 3000 的重均分子量;

前提条件是: 如果在给出的化合物、化合物混合物或组合物中仅存在(一种或多种)式 III 的酸, 则至少在部分的式 III 分子中, 基团 Q 中的一个直

链或支化的 C_1 - C_{10} -烷基, 该 C_1 - C_{10} -烷基取代有选自 $P(O)(OH)_2$ 和 $S(O)_2(OH)$ 的 1 至 3 个官能团或取代有 1 或 3 个 $COOH$ 基团;

和/或所述酸的一种或多种盐。

本发明还涉及包括一种或多种在前一段中所述的酸化合物或酸(在本发明中所使用的这两种表达意义相同)的组合物(下文中有时也称作“本发明组合物”, 也包括根据本发明的该组合物的用途), 该组合物尤其适于施用至材料和制品, 例如用于覆盖材料或制品, 适于添加至材料或制品, 例如在材料的制备期间通过混合至材料添加, 和/或适于浸渍材料或制品, 其中所述组合物可以包括本发明的酸化合物并且可以另外包括其它添加剂或载体材料, 例如粘合剂、溶剂、缓冲剂等。

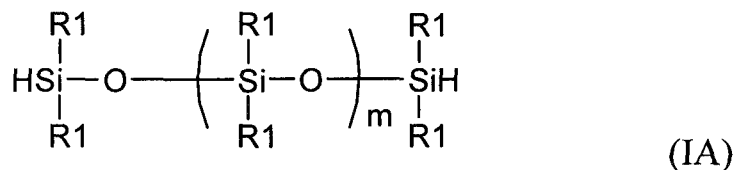
在所关心的组合物中, 尤其可以提及的是: 抗微生物组合物、防污组合物、涂覆组合物或涂覆材料(涂料)、涂料体系(coating system)、化妆品制剂(包括口腔制品)、家庭护理组合物、药物组合物(包括口腔制品)、抗微生物制品、洗衣洗涤剂(laundry detergent)和/或织物护理组合物, 每种独立地形成优选的实施方式并且优选如下定义。尤其关心的是具有本发明新的酸化合物的组合物。

在又一实施方式中, 本发明涉及一种或多种如上面所定义的或如下优选定义的本发明酸化合物或组合物用于实现抗微生物、防腐和/或微生物粘着抑制作用以保护一种或多种制品和/或材料的用途, 所述用途尤其包括将一种或多种所述酸化合物或包括一种或多种所述酸化合物的组合物添加至所述一种或多种制品和/或一种或多种材料中, 尤其用作杀菌剂用途。可以通过整合到材料中(例如, 通过在制备产品, 例如制品或材料期间混合)、通过浸渍制品或材料和/或通过施用至例如制品或材料的表面进行添加。

另外本发明又一实施方式涉及制备一种或多种如上面或下面所定义的新发明的酸化合物的方法, 和/或制备包括一种或多种本发明的酸的新的组合物的方法。

本发明的酸能够通过现有技术中本身已知方法类似的方法制备, 但是已知的方法并没有用于制备过本发明的新酸化合物, 因此就此而言, 本发明的方法是新的且是本发明的一部分, 即, 如下制备:

(a)对于式 I 的酸和/或其盐的制备, 在氢化硅烷化条件(hydrosilylation conditions)下使下式 IA 的化合物与下式 IV 的乙烯基化合物反应,

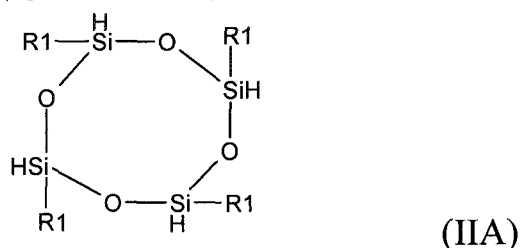


其中 R1 和 m 如对于式 I 的酸所定义,

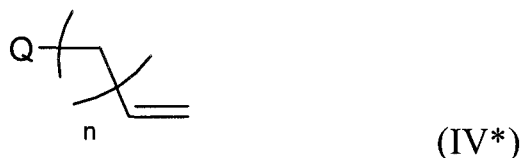


其中 Q 和 o 如对于式 I 的酸所定义, 或者

(b)对于式 II 的酸和/或其盐的制备, 在氢化硅烷化条件下使下式 IIA 的化合物与下式 IV*的乙烯基化合物反应,

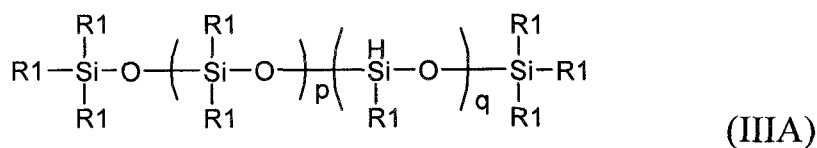


其中 R1 如对于式 II 的酸所定义,



其中 Q 和 n 如对于式 II 的酸所定义, 或者

(c)对于式 III 的酸的制备, 在氢化硅烷化条件下使下式 IIIA 的化合物与下式 IV**的乙烯基化合物反应,



其中 R1、p 和 q 如对于式 III 的酸所定义,



其中 Q 和 r 如对于式 III 的酸所定义,

前提条件是: 在式 IV、IV*和 IV**的任一起始材料中, 官能团 COOH、P(O)(OH)₂ 和/或 S(O)₂(OH)均以受保护的形式存在;

或者使在(a)、(b)和(c)中的两个或多个反应与随后脱除保护基团的反应平行进行,以直接获得具有式 I、II 和/或 III 的酸的酸化化合物混合物;

如果官能团以受保护的形式存在(正如如同没有发生平行脱保护作用的那样),随后对官能团进行脱保护;

以及,如果需要的话,将通过 a)、b)和/或 c)的方法和脱保护作用可获得的游离酸转化成盐,或者用不同的阳离子将通过 a)、b)和/或 c)的方法可获得的酸化化合物的盐转化成不同的盐。

优选地,方法(a)、(b)或(c)中的任意一种或其任意组合的氢化硅烷化在催化量的过渡金属络合物的存在下,优选在高温,例如 50 °C 至反应混合物的回流温度,例如在约 90 °C,在惰性有机溶剂或溶剂混合物中,例如甲苯中进行,所述过渡金属络合物例如是铑、铱、钴的络合物或更尤其是衍生自铁、钴、镍、铑、钌、锰和/或铬的羰基化合物,最优选为衍生自铂或六氯合铂酸(H_2PtCl_6)的络合物,例如尤其为 Karstedt-催化剂(二-铂-三(二乙烯基四甲基二硅氧烷))催化剂。优选地,选择化学计量,以使式 IA、IIA 和 IIIA 化合物中的所有与硅连接的氢原子分别与式 IV、IV*和 IV**化合物反应。

官能团 COOH 、 P(O)(OH)_2 和/或 $\text{S(O)}_2\text{(OH)}$ 的受保护形式优选为酯,例如为与低级烷基醇形成的酯,或酐,例如在相邻的 COOH 、 P(O)(OH)_2 和/或 $\text{S(O)}_2\text{(OH)}$ 基团之间形成的酐或者作为与其它酸如乙酸形成的混合酐。优选地,脱保护通过水解(尤其是在碳酸酯(carbonic ester)的情况中)进行,例如在含水溶剂,例如甲苯和水的存在下,在高温,例如在 40 °C 至反应混合物的回流温度进行水解;或者(尤其是在磷酸酯的情况中)在适当的溶剂中,例如无水乙腈中,在卤代硅烷如溴代三甲基硅烷的存在下,在例如 0 至 50 °C 的温度进行,然后例如在高温(例如 50 °C 至反应混合物的回流温度)用甲醇处理。

保护的引入遵循本领域已知的标准方法,例如,如下文献中所述的方法: T.W. Greene 和 P.G. Wuts, "Protective Groups in Organic Synthesis", 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York 1999。

根据常规方法,例如在具有所需要的阳离子的金属或铵盐的存在下沉淀或使用阳离子交换剂,可以将本发明酸化化合物通过向其添加阳离子转化为盐,或者可以将本发明酸化化合物的盐通过用其它阳离子置换其中的阳离子转化为不同的盐。

本发明组合物的制备包括将一种或多种酸化合物或其盐与一种或多种其它添加剂，例如下述的那些混合。

除非另有陈述，上文中和下文中使用的一般性术语(general term)在本公开的上下文中优选具有下列意义/定义：

“低级”优选是指相应的基团具有至多且包括 7，更优选为至多且包括 4 个碳原子，并且可以是直链的或一次或多次支化的。例如，低级烷基优选表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基或庚基。

直链或支化的 C_1 - C_{10} -烷基可以为直链的或一次或多次支化的。该基团 Q(其中独立地选自 $COOH$ 、 $P(O)(OH)_2$ 和/或 $S(O)_2(OH)$ 的 1-3 个官能团通过 C-原子连接至所述 C_1 - C_{10} -烷基)优选带有这些官能团中的 3 种或更优选为两种，更优选仅带有相同的基团。优选地，官能团选自产生尤其良好抗微生物活性的 $P(O)(OH)_2$ 和/或 $S(O)_2(OH)$ 。

酸化合物、酸化合物混合物或包括该一种或多种酸化合物或混合物的组合物(尤其为被描述为优选的那些)在下文中也被称作“抗微生物剂”。

在本公开中，当提及酸(化合物)时，该酸(化合物)包括本发明的酸或式 I、II 和/或 III 的酸(=酸的类型)或者由本发明的酸或式 I、II 和/或 III 的酸(=酸的类型)组成，这是意在包括存在一种以上该酸(=酸的类型)的情况，这些酸落入各自的式 I、II 和/或 III 的“酸”的定义内—实际上，经常(由于相应的起始材料)存在一种以上该酸(例如在式 I 或 III 中具有不同数目的重复单元或者具有不同数目的取代基 Q)的混合物，使得实际上通常“式...的酸(化合物)”可以是落入相应的式的范围内的酸的混合物，因此“酸(化合物)”实际上是指酸(化合物)的混合物。因此，“酸(化合物)”也可以包括一种以上该酸(化合物)，即，落入相应定义内的化合物混合物。相同的情况也适用于前体和起始材料和实施例。当提及一种或多种酸时，这可以指代一种类型或一种以上类型的酸(例如酸的混合物或单一类型的酸)。在没有明确排除或者根据本领域熟练技术人员知识可行的情况下，当使用复数形式(“酸(acids)”、“酸化合物(acid compounds)”、“阳离子(cations)”、“前体(precursors)”、“起始材料(starting materials)”等)时，这也分别包括单数形式的一种酸(acid)、酸化合物(acid compound)、阳离子(cation)、前体(precursor)、起始材料(starting material)等，反之亦然。

当提及式 I、II 和/或 III 的酸或酸化合物时,这包括具有其阳离子的盐和/或该游离酸及其盐的混合物(例如平衡混合物),其中至少部分的 COOH 、 P(O)(OH)_2 和/或 $\text{S(O)}_2(\text{OH})$ 基团以去质子化的形式存在。

当提及任意一种或多种式 I、II 和/或 III 的酸(化合物)的盐时,这些包括在 Q 中部分或全部去质子化的 COOH 、 P(=O)(OH)_2 和/或 $\text{S(O)}_2(\text{OH})$ 基团,即 COO^- 、 $\text{P(O)(OH)(O}^-)$ 、 $\text{P(O)(O}^-)_2$ 和/或 $\text{S(O)}_2(\text{O}^-)$,以及基本中和相应的一种或多种盐的另外一种或多种阳离子。

存在一种或多种阳离子(导致电荷中和的一种或多种抗衡离子)以形成任意一种或多种式 I、II 和/或 III 的酸相应的基本中性的盐-这意味着在本发明酸中或在本发明使用的盐中,对于每个去质子形式的式 I、II 和/或 III 的酸,优选存在基本导致电荷中和的若干阳离子。

然而,例如在表面上,抗衡离子也可能被剥离使得可以至少临时地产生净电荷-这例如意在是指术语“基本导致电荷中和”。

作为可能的阳离子的例子,可以提及下列:未取代或取代的线性或环状的铵阳离子,例如一至四(例如独立选择的低级烷基和/或苯基-低级烷基)取代的铵,相应的二-铵阳离子,二甲基吡啶鎓,烷醇铵(例如单-、二-或三-乙醇铵),或者优选为金属阳离子,例如碱金属阳离子,优选为钠、钾或锂阳离子,或者碱土金属盐,例如钙或钡阳离子。其它阳离子也是可能的,例如具有一个以上正电荷基团的阳离子,或同时具有正电荷和负电荷基团但正电荷总数多于负电荷总数的阳离子。其它带电荷的有机或无机阳离子也是可能的,例如带正电荷的染料阳离子或带正电荷的金属络合物离子。

当使用术语“包括(comprising)”时,这意在是指不仅可以包括其后所提及或列举的一种或多种组分或一种或多种性质,而且除了具体提及的那些之外,还可以存在一种或多种其它组分和/或性质(例如其它添加剂,其它作用)。这与术语“包含(containing)”或“由...组成(consisting of)”不一样,“包含”或“由...组成”是指在该表达之后除了具体提及的那些之外不包括其它组分或性质,因此表示的是性质和/或组分的完全的列举/陈述。在使用“包括”的任何场合,当可能和有利时,均可以使用窄的术语“由...组成”代替“包括”(与其它情况无关)或者使用“由...步骤组成”代替“包括”(在工艺或方法的情况中),从而产生本发明具体的和优选的实施方式。

式 I 或式 III 的酸的优选分子量为约 600 至约 3000。

所述酸优选的多分散性(重均分子量与数均分子量的比率)在至多约3的范围内。

在本公开中任何场合使用的“约”是指数值可以存在一定的偏差,相应的值并不意图指绝对的界限,本领域技术人员应该明白这一点;它优选是指相应数值的“ $\pm 20\%$ ”,更优选为相应数值的“ $\pm 10\%$ ”,还更优选为相应数值的“ $\pm 5\%$ ”,最优选能够将它去掉,使得仅剩各个数值,没有前面的“约”。

抗微生物活性是指至少部分的微生物失活(影响存活率(viability affecting)),尤其是抗菌或杀微生物(阻抗或尤其是杀灭微生物)的活性,这导致对微生物(例如尤其是细菌、原生动物(protozoic)、真菌和/或藻类细胞或多细胞微生物)直接的部分或完全抑制作用,尤其是抗菌或抗真菌性质,特别是针对实施例中所述的那些微生物,或者在更广的意义上也是指对病毒或噬菌体的抑制作用。所述作用尤其是基于对一种或多种微生物的代谢、组织或生殖(例如细胞分裂或在它前面的步骤)的负面作用,例如毒性作用。

防腐活性尤其是指对抗分解或腐败作用(尤其是微生物对制品或材料的结构组件的攻击而导致的一个或多个结构组件的分解或腐败)而保存制品(任何形式的商品)和/或材料。例如,在药物制剂或食物的情况中,防腐活性尤其是指对抗微生物的分解或腐败作用而保存活性化学本体或重要的食物成分如维生素的结构。

微生物粘着抑制活性尤其是指由于主要的纯结构作用(purely structural effect)来减少或完全消除制品或材料的微生物的定殖,例如在表面结构阻滞微生物结合或其他材料允许微生物锚定的情况。因此,基本原理不是对微生物存活率的影响,而是对微生物物理性地居留在材料或制品之上或之中的能力的影响。

施用(apply)、应用(application of)、添加(addition of)或加入(add(ing))等尤其是指涂覆、浸渍或混合。

与对应于在已经制成的材料或制品表面上施用的涂覆或浸渍不同,整体添加尤其是指通过以下方法添加至原料:在制品或材料的制备期间将包括一种或多种式 I、II 和/或 III 的酸的酸化合物、酸化合物混合物或包括酸化合物或酸化合物混合物的组合物混合至制品或材料的原料(例如通过混合至起始材料,例如颗粒、粉末、溶液等)。它也包括添加至粉末,例如用于药物的材料。

通常,式 I、II 和/或 III 的酸等可以通过整合(integration)、混合(admixing)、浸渍(impregnation)、浸渍(impregnating)和/或涂覆(coating)进行施用,具体包括均相整合或混合、非均相整合或混合、完全或部分浸渍和/或完全或部分涂覆。

除了式 I、II 和/或 III 的酸化合物(其也可以作为仅有的组分存在)之外,本发明组合物(下文中也可以称其为抗微生物组合物)还可以包括一种或多种其它添加剂,例如粘合剂、溶剂等。本发明也包括本发明酸化合物或该组合物的用途,尤其是新的酸化合物、该酸化合物(尤其为包括一种或多种新的酸化合物的酸化合物)的混合物或包括这些的组合物的用途。

本发明也涉及抗微生物组合物或它们用于实现抗微生物(尤其优选)、防腐和/或微生物粘着抑制作用的用途,前提条件如上述,所述组合物包括有机载体物质(组分(A))和本发明酸化合物或酸化合物混合物(组分(B))。

优选的有机载体物质是聚合物,如下面给出的那些聚合物,尤其为合成聚合物,例如热塑性聚合物。尤其优选聚酰胺、聚氨酯和聚烯烃。优选的聚烯烃的例子是聚丙烯或聚乙烯。

尤其关心的还有下面的组合物,其中所述组合物是涂覆组合物且组分(A)是有机成膜粘合剂。

尤其关心的是透明涂覆组合物,其在固化后产生透明涂层。

组合物(例如涂料)可以是溶剂性的(solvent borne)或水性的。一般认为水性组合物是更加环境友好的。本发明的涂料或其它组合物是,例如本发明的酸化合物和粘合剂或水基涂料或油漆的水分散体。涂覆组合物优选为涂料或油漆,尤其为水性涂料或水性油漆。

例如将本发明抗微生物组合物用作涂料,该涂料施用至暴露于有利于生物累积的环境的表面。

本发明抗微生物组合物可以是完整的涂料或油漆制剂(例如海用凝胶涂料(marine gel-coat)、虫胶(shellac)、清漆、真漆(lacquer)或油漆)的一部分,或者抗微生物组合物可以仅包括本发明酸化合物(或混合物)和粘合剂,或者可以包括本发明酸化合物(或混合物)、粘合剂和一种或多种添加剂。可以预期的是,在该涂料制剂或应用中使用的其它添加剂也可以任选地用于本发明的应用。

涂覆材料的例子是真漆、油漆或清漆。除了其它任选的组分之外,这

些涂覆材料通常包含有机成膜粘合剂。

优选的有机成膜粘合剂是环氧树脂、聚氨酯树脂、氨基树脂、丙烯酸类树脂、丙烯酸系共聚物树脂(acrylic copolymer resin)、聚乙烯树脂、酚醛树脂、苯乙烯/丁二烯共聚物树脂、乙烯/丙烯酸系共聚物树脂、聚酯树脂、紫外线可固化的树脂或醇酸树脂、或者两种或多种这些树脂的混合物、或者这些树脂或这些树脂混合物的碱性或酸性的水分散体、或者这些树脂或这些树脂混合物的水性乳液。

生物相容的涂料聚合物如聚[烷氧基链烷酸酯-共聚-3-羟基链烯酸酯](PHAEE)聚酯(例如参见 Geiger 等人, Polymer Bulletin 52, 65-70 (2004))也可在本发明中用作粘合剂。

尤其关心的是用于水性涂覆组合物的有机成膜粘合剂, 例如醇酸树脂; 和例如基于环氧丙烯酸酯的混合体系。

更具体地, 醇酸树脂可以是可用水稀释的醇酸树脂体系, 其可以任选地与可用水稀释的蜜胺树脂组合, 以风干形式或烘干体系的形式使用; 所述体系也可以是氧化干燥、风干或烘干体系, 其任选地与基于丙烯酸类树脂或其与乙酸乙烯酯等的共聚物的水分散体组合使用。

丙烯酸类树脂可以是纯丙烯酸类树脂, 环氧丙烯酸酯混合体系, 丙烯酸或丙烯酸酯共聚物, 与乙烯基树脂的组合或与乙烯基单体如乙酸乙烯酯、苯乙烯或丁二烯的共聚物。这些体系可以是风干体系或烘干体系。

优选的环氧树脂是基于芳族多元醇的环氧树脂, 尤其是基于双酚的环氧树脂。环氧树脂与交联剂组合使用。具体地, 后者可以是氨基官能化的化合物或羟基官能化的化合物、酸、酸酐或路易斯酸。

聚氨酯树脂一方面衍生自具有端羟基的聚醚、聚酯和聚丁二烯, 以及另一方面衍生自脂族聚异氰酸酯或芳族聚异氰酸酯。

优选地, 聚氨酯一方面由具有端羟基的聚醚、聚酯和聚丁二烯原位制备, 以及另一方面由脂族聚异氰酸酯或芳族聚异氰酸酯原位制备。

合适的聚乙烯基树脂的例子是聚乙烯醇缩丁醛、聚乙酸乙烯酯或它们的共聚物。

合适的酚醛树脂是在构成过程中酚类(phenols)为基本组分的合成树脂, 即, 具体为苯酚-、甲酚-、二甲苯酚-和间苯二酚-甲醛树脂, 烷基酚醛树脂, 以及酚类与乙醛、糠醛、丙烯醛或其它醛的缩合产物。改性的酚醛树脂也

是有利的。

紫外线(ultraviolet, UV)可固化的树脂可以包括一个或多个烯属双键。它们可以具有低的(单体的)或较高的(低聚的)分子质量。含双键的单体的例子是丙烯酸烷基酯、丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯。

含两个或更多双键的单体的例子是二(甲基)丙烯酸乙二醇酯和二(甲基)丙烯酸丙二醇酯。

较高分子质量的(低聚的)聚不饱和化合物的例子是丙烯酸(酯)改性的环氧树脂和丙烯酸(酯)改性的聚酯或者乙烯基醚官能化的聚酯或环氧-官能化的聚酯,聚氨酯和聚醚。尤其合适的是聚合物和带有乙烯基醚基团的低聚物的组合,如 WO-A-90/01512 中所述。

含一个或多个自由基可聚合双键的化合物也是合适的。在这些化合物中,自由基可聚合双键优选为(甲基)丙烯酰基团的形式。此处和下面的(甲基)丙烯酰((Meth)acryloyl)和(甲基)丙烯酸的((meth)acrylic)分别是指丙烯酰和/或甲基丙烯酰,以及丙烯酸的和/或甲基丙烯酸的。优选地,在(甲基)丙烯酰基团形式的分子中存在至少两个可聚合双键。所述的化合物可以包括例如(甲基)丙烯酰-官能化的低聚和/或聚合的聚(甲基)丙烯酸酯化合物。

功能化丙烯酸酯(functionalized acrylate)也是合适的。合适的单体的例子是丙烯酸酯(acrylate)、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯等,所述单体通常用于形成该功能化丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合物的骨架(基础聚合物(base polymer))。另外,在聚合期间将适当量的官能化单体共聚以得到官能化聚合物。

尤其合适的化合物是,例如,烯键式不饱和单官能化或多官能化羧酸和多元醇或聚环氧化物的酯,和在链中或在侧基中含烯键式不饱和基团的聚合物。

合适的单官能化或多官能化不饱和羧酸的例子是丙烯酸、甲基丙烯酸。

然而,也可以使用饱和的二羧酸或多羧酸与不饱和羧酸的混合物。

合适的多元醇包括芳族多元醇,尤其是脂族多元醇和脂环族多元醇。芳族多元醇的优选的例子是氢醌、4,4'-二羟基联苯、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷,以及酚醛清漆和甲阶酚醛树脂(resols)。

脂族多元醇和脂环族多元醇的例子是优选具有 2 至 12 个碳原子的亚烷

基二醇，例如乙二醇、1,2-丙二醇或1,3-丙二醇。

可以用一种或多种不同的不饱和羧酸将多元醇部分或完全酯化，可以用其它羧酸对偏酯中的游离羟基改性，例如醚化或酯化。

合适的紫外线可固化的树脂包括相同的或不同的不饱和羧酸与芳族多胺、脂环族多胺和脂族多胺的酰胺，所述多胺优选具有2至6，尤其为2至4个氨基基团。该多胺的例子是乙二胺、1,2-丙二胺或1,3-丙二胺。其它合适的多胺是在侧链中可能含另外的氨基基团的聚合物和共聚物，以及具有端氨基的低聚酰胺。

合适的饱和聚酯和聚酰胺衍生自例如马来酸和二醇或二胺。可以使用其它二羧酸部分代替马来酸。可以将它们与烯键式不饱和共聚单体，例如苯乙烯一起使用。聚酯和聚酰胺也可以衍生自二羧酸和烯键式不饱和二醇或二胺，尤其是衍生自具有例如6至20个碳原子的较长链的物质。

聚丁烯和聚异戊二烯及其共聚物是已知的。合适的共聚单体的例子是烯烃，例如乙烯、丙烯、丁烯、己烯、(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯或氯乙烯。在侧链中含(甲基)丙烯酸酯基团的聚合物同样是已知的。它们可以包括例如酚醛清漆基环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应产物。

紫外线可固化的树脂可以单独使用或者可以以任何需要的混合物使用。优选使用(甲基)丙烯酸多元醇酯的混合物。

也可以将粘合剂添加至本发明组合物，当光可聚合化合物(photopolymerizable compound)是液体或粘性物质时这是尤其合适的。

也可以使用饱和化合物与非光可聚合的成膜组分如二醇(glycol)、油、蜡(waxes)和/或表面活性剂的混合物。例如，这些可以是物理性干燥的聚合物或它们在有机溶剂(例如硝化纤维素或纤维素乙酰丁酸酯)中的溶液。然而，例如，它们也可以是化学可固化的树脂和/或热可固化的树脂，例如聚异氰酸酯、聚环氧化物或蜜胺树脂。蜜胺树脂不仅是指蜜胺(1,3,5-三嗪-2,4,6-三胺)的缩合物，而且也是指蜜胺衍生物的缩合物。通常，组分包括基于热塑性或热固性树脂的成膜粘合剂，主要基于热固性树脂的成膜粘合剂。

组分(A)可以包括，例如，涂覆组合物，该涂覆组合物包括(A1)化合物，该(A1)化合物包括一个或多个自由基可聚合双键且还包括至少一种其它的官能团，所述官能团具有加成反应和/或缩合反应的反应活性(上面已经给出了例子)，(A2)化合物，该(A2)化合物包括一个或多个自由基可聚合双键且

还包括至少一种其它的官能团,所述官能团具有加成反应和/或缩合反应的反应活性,该加成反应活性官能团与组分(A1)的加成反应活性官能团互补或反应,(A3)(如果需要)至少一种单体、低聚和/或聚合化合物,这些化合物包括至少一种可以与组分(A1)或组分(A2)中除自由基可聚合双键以外的官能团进行加成反应和/或缩合反应的官能团。

在所有情况下组分(A2)均带有可以与组分(A1)反应或互补的基团。关于这一点,在所有情况下,在一种组分中可以存在不同种类的官能团。在组分(A3)中,还存在如下组分:其包括具有加成反应和/或缩合反应活性且能够与(A1)或(A2)中除自由基可聚合双键以外的官能团进行反应的官能团。组分(A3)不含自由基可聚合双键。(A1)、(A2)、(A3)的这种组合的例子可以在WO-A-99/55785中找到。

优选地,基于有机物质的重量,以0.01至20%,尤其为0.01至10%,例如0.01至5%的量将组分(B)添加至有机物质。

涂料体系包括海用涂料(marine coatings)、木材涂料(wood coatings)、其它用于金属的涂料以及塑料和陶瓷上的涂料。海用涂料的例子是包括不饱和聚酯、苯乙烯和催化剂的凝胶涂料。

涂料例如是建筑用漆(house paint),或其它装饰性或保护性油漆。它可以是施用至水泥、混凝土或其它石工制品(masonry article)的油漆或其它涂料。至于地下室或地基,涂料可以是防水材料(water proofer)。

由于意在将抗微生物组合物用于海事应用中以及池塘附近的区域等,所以该组合物可以是防滑涂料的一部分,所述防滑涂料包含用于阶梯、道路和扶手的涂料。

通过任何常规的方法将该涂覆组合物施用至表面,所述方法包括旋涂、浸涂、喷涂、拉伸(draw down),或者使用刷子、辊子或其它涂抹器施用。通常会需要干燥期(drying period)或养护期。对于浸渍,也可以使用压力浸渍或不使用压力浸渍。

抗微生物组合物可以是以下制剂的一部分:上光剂(如家具上光剂),或分散剂或表面活性剂制剂(例如二醇或矿物油分散体)或如在例如木材保护、纸或纸板保护等中使用的其它制剂。

可用的表面活性剂的例子包括但不限于基于聚氧乙烯的表面活性物质,其包括聚氧乙烯失水山梨醇四油酸酯(PST)、聚氧乙烯山梨醇六油酸酯

(PSH)、聚氧乙烯(6)十三烷基醚、聚氧乙烯(12)十三烷基醚、聚氧乙烯(18)十三烷基醚、TweenTM 表面活性剂、TritonTM 表面活性剂, 以及聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物, 例如 PluronicTM 和 PoloxamerTM 产品系列(得自 BASF)。其它形成基质的组分包括葡聚糖、线性 PEG 分子(分子量为 500 至 5,000,000)、星形 PEG 分子、梳形和树枝状、超支化的 PEG 分子, 以及类似的线性、星形、和树枝状聚胺聚合物, 以及各种碳酸酯化的表面活性剂、全氟化的表面活性剂(例如, DuPont ZonylTM 含氟表面活性剂)和硅化的表面活性剂(例如, 二甲基硅氧烷-环氧乙烷嵌段共聚物)(不同于本发明的)。

对于本发明的抗微生物组合物的广泛应用, 该组合物可以包括一种或多种其它添加剂, 例如抗氧化剂、紫外线吸收剂、苯并呋喃-2-酮、聚酰胺稳定剂、金属硬脂酸盐、成核剂、填料、增强剂、润滑剂、乳化剂、染料、颜料、分散剂、荧光增白剂、流动调节剂、阻燃剂、抗静电剂、发泡剂、触变剂、粘合增进剂、抗光剂、固化促进剂(curing catalyst)、促进剂、抑制剂等, 例如下面列出的物质, 或其混合物:

1. 抗氧化剂。

1.1. 烷基化的单酚, 例如 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚。

1.2. 烷硫基甲基苯酚, 例如 2,4-二辛硫基甲基-6-叔丁基苯酚。

1.3. 氢醌和烷基化的氢醌, 例如 2,6-二-叔丁基-4-甲氧基苯酚, 2,5-二-叔丁基氢醌。

1.4. 生育酚, 例如 α -生育酚。

1.5. 羟基化的二苯硫醚, 例如 2,2'-双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)硫醚。

1.6. 亚烷基双酚, 例如 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)。

1.7. O-、N-和 S-苄基化合物, 例如 3,5,3',5'-四-叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚。

1.8. 羟苄基化丙二酸酯, 例如 2,2-双-(3,5-二-叔丁基-2-羟基苄基)-丙二酸二-十八烷基酯。

1.9. 芳族羟基苄基化合物, 例如 1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯。

1.10. 三嗪化合物, 例如 2,4-双(辛硫基)-6-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪。

1.11. 苄基磷酸酯, 例如 2,5-二-叔丁基-4-羟基苄基磷酸二甲酯。

- 1.12. 酰氨基苯酚，例如 4-羟基月桂酰苯胺。
- 1.13. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯。
- 1.14. β -(5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯。
- 1.15. β -(3,5-二环己基-4-羟基苯基)丙酸与一元醇或多元醇的酯。
- 1.16. 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基乙酸与一元醇或多元醇的酯。
- 1.17. β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺，例如 N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰)六亚甲基二胺。
- 1.18. 抗坏血酸(维生素 C)。
- 1.19. 胺抗氧化剂，例如 N,N'-二-异丙基-对苯二胺。
2. 紫外线吸收剂和抗光剂。
 - 2.1. 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑，例如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑。
 - 2.2. 2-羟基二苯甲酮，例如其 4-羟基衍生物。
 - 2.3. 取代的和未取代的苯甲酸的酯，例如水杨酸 4-叔丁基-苯酯。
 - 2.4. 丙烯酸酯，例如 α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸乙酯。
 - 2.5. 镍化合物，例如 2,2'-硫代-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]的镍络合物。
 - 2.6. 位阻胺，例如双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯。
 - 2.7. 草酰胺，例如 4,4'-二辛氧基-N,N'-草酰二苯胺。
 - 2.8. 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪，例如 2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪。
3. 金属减活剂，例如 N,N'-二苯基草酰胺。
4. 亚磷酸酯和亚膦酸酯，例如亚磷酸三苯酯。
5. 羟胺，例如 N,N-二苄基羟胺。
6. 硝酮，例如 N-苄基- α -苯基硝酮。
7. 硫代增效剂(thiosynergist)，例如硫代二丙酸二-月桂基酯(dilauryl thiodipropionate)。
8. 过氧化物清除剂，例如 β -硫代二丙酸的酯。
9. 聚酰胺稳定剂，例如与碘化物和/或磷化合物以及二价锰盐组合的铜盐。
10. 碱性共稳定剂，例如蜜胺。
11. 成核剂，例如无机物，如滑石、金属氧化物。

12. 填料和增强剂，例如碳酸钙、硅酸盐。

13. 其它添加剂，例如增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂(rheology additive)、催化剂、流动调节剂、荧光增白剂、耐火剂(flameproofing agent)、抗静电剂和起泡剂。

14. 苯并呋喃酮和二氢吲哚酮，例如在美国专利 4,325,863; 4,338,244; 5,175,312; 5,216,052; 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839, EP-A-0591102; EP-A-1291384 中所公开的。

例如以相对于材料或制品总重量的 0.01 至 10% 的浓度添加另外的添加剂。

通过已知方法例如在模塑之前或之中，或者通过将溶解的或分散的化合物施用至聚合有机物质，随后将溶剂缓慢蒸发(如果合适的话)，将组分 B 和其它添加剂(如果需要的话)引入到“本体”聚合有机物质中。也可以将组分(B)以含例如 5 至 50 重量%组分(B)的母料(masterbatch)或溶胶或有机溶胶的形式添加至所述物质。

也可以将组分(B)在聚合之前或之中或在交联之前添加。

可以将组分(B)以纯的形式引入到所述物质中或者包胶在蜡、油或聚合物中。

也可以将组分(B)喷射或作为粉末施用至所述材料上。

如上所述处理的物质可以以各种形式使用，例如作为膜、纤维、条带、模材料(molded material)、型材(profiles)、涂料或作为用于油漆、粘着剂或胶结剂(cement)的粘合剂。

本发明抗微生物(例如抗污)组合物可以是涂层或膜、用于混合至材料的组合物和/或用于浸渍材料和/或产品的组合物。当抗微生物组合物是施用至表面的热塑性膜时，所述热塑性膜例如通过使用粘着剂或通过包括压延和共挤出的熔融施用，粘合剂是用于制备所述膜的热塑性聚合物基质。

例如，当抗微生物组合物是涂层时，可以将它作为液体溶液或悬浮液、糊、凝胶、油施用，或者涂覆组合物可以是固体，例如粉末涂料，其随后通过热、紫外线或其它方法固化。当本发明抗微生物组合物可以是涂层或膜时，粘合剂可以由在涂料制剂或膜制品(film preparation)中使用的任意聚合物组成。

材料(酸化合物或酸化合物混合物或包括该酸或混合物的组合物可以作

为涂层或整体施用至该材料)的例子尤其是有机材料,优选为合成材料,该合成材料优选由聚合物(该聚合物也可以用于形成制品中,该制品包括它们或尤其是由它们组成)制备,所述聚合物例如是热塑性、弹性、固有交联或交联的聚合物,或其前体(例如单体)的混合物,尤其是下面列出的那些合成材料,其中术语“包括合成聚合物或聚合物前体(尤其是由合成聚合物或聚合物前体组成)的材料”尤其涉及标有星号(*)的实施方式:

1.* 单烯烃和二烯烃的聚合物,例如聚丙烯、聚异丙稀、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1、聚异戊二烯或聚丁二烯以及环烯烃,例如环戊烯或降冰片烯的聚合产物;以及聚乙烯(其可以任选地被交联),例如高密度聚乙烯(HDPE)、高分子量的高密度聚乙烯(HDPE-HMW)、超高分子量的高密度聚乙烯(HDPE-UHMW)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE),以及线性低密度聚乙烯(LLDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)和超低密度聚乙烯(ULDPE)。该聚烯烃,即前面例举的单烯烃的聚合物,优选为聚乙烯和聚丙烯,可用不同的方法,特别是下列的方法制备:

(i)游离基聚合(通常在高压和高温条件下);或者

(ii)使用催化剂的催化聚合,所述催化剂通常含一种或一种以上周期表IVb、Vb、VIb或VIIIb族的金属。这些金属经常具有一个以上的配体。

2.* 1)项下所述聚合物的混合物。

3.* 单烯烃和二烯烃相互间或与其它乙烯基单体的共聚物,例如乙烯/丙烯共聚物。

4.* 烃类树脂(例如 C₅-C₉),包括其氢化改性产物(例如粘合剂),和聚烯烃和淀粉的混合物。

(*1.)至 4.)中的均聚物和共聚物可具有任何立体结构,包括间同、全同、半全同或无规立构;其中无规立构聚合物是优选的。也包括立构嵌段聚合物。)

5.* 聚苯乙烯、聚(对甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。

6.* 衍生自乙烯基芳族单体的芳族均聚物和共聚物,所述单体包括苯乙烯。也包括立构嵌段聚合物。

6a.* 包括前面提到的乙烯基芳族单体和共聚单体的共聚物。

6b.* 由 6.)项下所述聚合物氢化所得到的氢化的芳族聚合物。

6c.* 由 6a.)项下所述聚合物氢化所得到的氢化的芳族聚合物。

(*均聚物和共聚物可具有任何立体结构,包括间同、全同、半全同或无规立构;其中无规立构聚合物是优选的。立构嵌段共聚物也包括在内。)

7.* 乙烯基芳族单体如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物,例如苯乙烯与聚丁二烯的接枝共聚物及其与6)项下列出的共聚物的混合物。

8.* 含卤素的聚合物,例如聚氯丁二烯,尤其是含卤素的乙烯基化合物的聚合物如聚氯乙烯及其共聚物,例如氯乙烯/1,1-二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或1,1-二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

9.* 衍生自 α,β -不饱和酸和其衍生物的聚合物,例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯。

10.* 9)项下所述的单体彼此之间或与其它不饱和单体的共聚物,例如丙烯腈/丁二烯共聚物。

11.* 衍生自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或其缩醛的聚合物,例如聚乙烯醇;及其与上面1)项中提及烯烃的共聚物。

12.* 环醚的均聚物和共聚物,诸如聚亚烷基二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或它们与二缩水甘油醚的共聚物。

13.* 聚缩醛,诸如聚甲醛和含有环氧乙烷作为共聚单体的那些聚甲醛;用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或MBS改性的聚缩醛。

14.* 聚苯醚和聚苯硫醚,以及聚苯醚与苯乙烯聚合物或聚酰胺的混合物。

15.* 聚氨酯,其衍生自一端被羟基封端且另一端被脂族或芳族聚异氰酸酯封端的聚醚、聚酯或聚丁二烯,及其前体。

16.* 聚酰胺和共聚酰胺,其由二胺和二羧酸生成和/或衍生自氨基酸或相应的内酰胺,例如聚酰胺4、聚酰胺6,以及上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学键结合的或接枝的弹性体的嵌段共聚物;或与聚醚的嵌段共聚物,例如与聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇的嵌段共聚物;以及用EPDM或ABS改性的聚酰胺或共聚酰胺;和在加工(“RIM聚酰胺体系”)过程中缩合的聚酰胺。

17.* 聚脲、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯酰亚胺、聚乙内酰脲和聚苯并咪唑。

18.* 衍生自二羧酸和二醇和/或羟基羧酸或相应的内酯的聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯以及衍生自具有羟基端基的聚醚的嵌段共聚醚酯;以

及用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

19.* 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20.* 聚酮。

21.* 聚砜、聚醚砜和聚醚酮。

22.* 由一方面是醛, 另一方面是苯酚、脲和蜜胺衍生的交联聚合物, 例如苯酚-甲醛树脂、脲-甲醛树脂和蜜胺-甲醛树脂。

23.* 干性和不干性醇酸树脂。

24.* 由饱和的和饱和的二元羧酸与多元醇的共聚酯和作为交联剂的乙烯基化合物衍生的不饱和聚酯树脂, 以及它们的含有卤素的不易燃的改性树脂。

25.* 交联的丙烯酸树脂, 其衍生自取代的丙烯酸酯例如环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。

26.* 用蜜胺树脂、尿素树脂、异氰酸酯、异氰脲酸酯、聚异氰酸酯或环氧树脂交联的醇酸树脂、聚酯树脂和丙烯酸酯树脂。

27.* 衍生自脂族、脂环族、杂环或芳族缩水甘油基化合物的交联的环氧树脂。

28.* 天然聚合物, 例如纤维素(当提及仅涂覆或浸渍由合成聚合物制备的材料或制品时将纤维素排除, 除非是分离或精制形式的自然界中不存在的纤维素(除了纸), 例如纺织纱或织物形式的纤维素), 或优选为橡胶、明胶且尤其是它们的化学改性的同系衍生物。

29.* 两种或多种前面提到的聚合物的共混物(高分子共混物)。

30.* 两种或多种前面提到的聚合物或共混物的预聚单体或低聚物;

31.* 天然和/或优选*合成橡胶的水乳液, 例如天然胶乳或优选*羧基化苯乙烯/丁二烯共聚物的胶乳。

其它物质是

32. 天然存在的和合成的*有机物质, 其是纯的单体化合物或该化合物的混合物。

33.* 溶胶, 尤其为有机溶胶, 其为胶态纳米粒子在稀释剂中、在反应性(例如交联)稀释剂中, 或在可聚合或交联单体中, 或在所有这些物质的混合物中的稳定的液相悬浮体。

“其它单体化合物”可以例如指代非聚合物物质, 例如药物(有或没有载

体物质)的粉末、分散体或溶液或其它较小的非聚合物化学本体,该化学本体例如具有至多 2000,优选为 1000 或更低的相对分子量。

被涂覆(包括层压)和/或浸渍的表面是暴露于生物污着环境的任意基质(substrate)(本发明中使用的用于材料或产品的另外的词)的表面。所述基质可以是无机或有机基质,例如,基于金属或金属合金的无机或有机基质;如上所述热塑性、弹性、固有交联或交联的聚合物;天然聚合物,例如木材或橡胶;陶瓷材料;玻璃;纱线(yarn);无纺材料(例如用于尿布等,例如 PP 无纺布);纸;皮革或其它纺织品(例如用于服装、用于工业目的、用于帆布等,例如由棉、羊毛(wool)、胶乳(latex)和/或合成纤维所制)。

优选将具有一种或多种式 III 的酸的组合物施用至不同于织物或纸的材料。

基质也可以是例如非金属无机表面如硅石、二氧化硅、氧化钛、氧化铝、铁氧化物、碳、硅、各种硅酸盐和溶胶凝胶、砌石(masonry)和复合材料如玻璃纤维和塑料木材(plastic lumber)(聚合物和木材刨花、木粉或其它小木块的共混物)。

无机或有机基质是例如金属或金属合金,热塑性、弹性、固有交联或交联的聚合物,陶瓷材料或玻璃。

基质可以是每层由相同或不同组分组成的多层制品。涂覆的、层压的和/或浸渍的表面可以是已经施用了涂层或层压物的暴露表面。

待涂覆(该术语包括层压)和/或浸渍的所述无机或有机基质可以为任意的固体形式。

例如,聚合物基质可以是膜、注塑制品、挤出的工件、纤维、毡、无纺的织物或纺织品形式的塑料。

例如在建造或制备耐用品如壁板(siding)、托板(fascia)和邮箱中使用的模制或挤出的聚合物制品全部能够受益于本发明的稳定剂补给的方法。

将受益于本发明的用途或方法的塑料包括,但不限于,在建造或制备耐用品或机器零件中使用的塑料,所述耐用品或机构零件包括户外设备、船、壁板、屋顶(roofing)、釉(glazing)、保护膜、贴花膜(decals)、密封剂、复合材料如塑料木材和纤维增强的复合材料、功能性膜,其包括在显示器(displays)中使用的膜,以及由合成纤维所制的制品例如布篷(awnings)、用于例如帆布或帆篷中的织物,和橡胶制品例如户外垫子,以及在本公开中引

用的其它用途。该塑料的例子是聚丙烯、聚乙烯、PVC、POM、聚砜、苯乙烯类(styrenic)、聚酰胺、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、丙烯酸类、丁二烯、热塑性聚烯烃、离聚物、不饱和的聚酯和聚合物树脂 ABS、SAN 和 PC/ABS 的共混物。

本发明还提供防止表面和/或材料的生物污着的方法，其中将本发明酸化合物加到涂料制剂或膜中，然后将所述涂料制剂或膜施用至制品表面。

本发明抗微生物组合物应用的例子是施用至易损表面的表面涂料、防护漆、浸渍组合物、其它涂料和层压材料，所述易损表面例如是，船的船体、船坞(docks)的表面或水循环或流通系统中管道内侧、暴露于雨水的墙壁、淋浴的墙壁、屋顶、排水沟(gutters)、池塘区域(pool areas)、桑拿室、暴露于潮湿环境例如地下室或车库的地面和墙壁、工具和户外设备的外壳。

例如，本发明抗微生物组合物尤其是可以用于下列物质的表面上和/或材料中：船体、船坞、浮标(buoys)、钻探平台、压舱水罐(ballast water tanks)、机器、机器零件(machine parts)、娱乐设施(recreational)、空调系统、离子交换器(ion exchangers)、工业用水系统(process water systems)、其它工业用水系统(industrial water systems)、太阳能单元、热交换器、井底水窝水泵(sump pump)、排水系统、屋顶、地下室、墙壁、建筑物立面(facades)、温室、工棚(sheds)、存储区、布篷、花园栅栏(garden fencing)、木材保护、帐篷屋顶材料(tent roof material)、织物、户外设备、门垫、公共厕所、浴室、淋浴室、游泳池、桑拿室、填料(jointing)、密封剂(sealing compounds)、公共运输工具(public conveyances)、衣帽间等。

工业用水包括在封闭的或开放的循环系统中用于加热或冷却用途的任意工艺用水流。

为了对微生物和生物的定殖具有活性，能够将本发明的酸化合物或抗微生物组合物二者选一地或除了用于涂覆和/或浸渍之外，还混合至用于形成产品或制品的材料或中间产物，例如混合至低聚物-和/或预-聚合物混合物或低聚物-和/或预-聚合物熔体(例如用于挤出或模塑)或用于由天然或尤其是合成物质形成制品的组分，或者例如混合至用于在压制板(pressboard)或仿压制板的制备中粘合木材或其它碎屑的胶水或其它粘合物质，混合至粘着剂、水泥或其它灰浆或混凝土组分，混合至灰浆，混合至树脂，混合至溶液等。

其中在上文中提及了酸、酸化合物、酸化合物混合物、组合物等，也包括相应的用途、使用方法或工艺，尤其是包括式 I 或 II 的酸化合物的组合物或试剂。

本发明抗微生物剂也适于作为化妆品制剂、家庭护理组合物或药物组合物中的杀菌剂，下文中将这些制剂和组合物统称为抗微生物制剂，尤其适于利用它们的抗微生物或防腐作用，也适用于它们的抗粘着作用。例如，所述抗微生物剂可以用于化妆用个人护理应用，例如除臭剂，皮肤、毛发和口腔护理产品，以及在家庭护理应用中用于清洁和消毒硬表面的漂洗产品和织物护理应用，例如液体洗涤剂 and 软化剂，或者化妆品制剂或药物组合物。在所有情况中，除了本发明抗微生物剂之外，所述抗微生物制品还可以包括一种或一种以上其它的抗微生物剂。

抗微生物制品可以通过使用常规方法将一种或多种抗微生物剂与助剂物理混合制备，例如通过将单独的组分简单地搅拌在一起，尤其是通过利用已知抗微生物剂的溶解性质。

抗微生物制品，尤其是化妆品制剂或药物制剂，通常包含 0.01-40 重量%的本发明酸化合物或酸化合物混合物。非常优选的量是 0.01 至 5 重量%。

更多的杀菌剂是本领域技术人员已知的，其也可以在本发明中使用。

与螯合剂的组合也能够改进本发明抗微生物剂的抗微生物活性。

本发明抗微生物制品可以另外包括约 0.05%至约 10 重量%的阴离子表面活性剂。

可用于本发明组合物的阴离子泡沫表面活性剂的非限定性例子在 The Manufacturing Confectioner Publishing Co.出版的 McCutcheon 的, Detergents and Emulsifiers, North American edition (1990)中; McCutcheon 的, Functional Materials, North American Edition (1992)中; 和 1975 年 12 月 30 日公告的 Laughlin 等人的美国专利 3,929,678 中披露, 将所有这些通过引用的方式并入本发明。

本发明抗微生物制品还包括非离子表面活性剂。典型的非离子表面活性剂是环氧乙烷与各种与之反应的、具有疏水长链且含有活性氢的化合物的缩合物。

本发明抗微生物制品也可以包括质子给予剂(proton donating agent), 最优选为约 1 重量%至约 5 重量%。

为了得到本发明抗微生物制品所需要的温和性(mildness),可以添加任意成分以增强对皮肤的温和性。这些成分包括阳离子和非离子聚合物、共表面活性剂、保湿剂(moisturizer)及其混合物。

另一类温和性增强剂是类脂皮肤保湿剂,当将亲脂性皮肤保湿剂涂覆至使用者皮肤时,它向使用者提供保湿益处。当在本发明抗微生物个人清洁组合物中使用亲脂性皮肤保湿剂时,它们最优选以组合物的约 0.5 重量%至约 5 重量%的水平使用。

很多种类脂型物质和物质混合物适用于本发明抗微生物制品中。优选地,亲脂性皮肤调理剂(lipophilic skin conditioning agent)选自烃油和蜡、硅氧烷、脂肪酸衍生物、胆固醇、胆固醇衍生物、二甘油酯和三甘油酯、植物油、植物油衍生物、液体的不易消化的油(liquid nondigestible oil),例如在 1971 年 8 月 17 日公告的 Mattson 的美国专利 3,600,186; 和均在 1977 年 1 月 25 日公告的 Jandacek 等人的美国专利 4,005,195 和 4,005,196 中描述的那些;所有这些均通过引用的方式并入本发明,或者液体的易消化的或不易消化的油与固体多元醇聚酯的共混物,例如在 1989 年 1 月 10 日公告的 Jandacek 的美国专利 4,797,300; 均在 1994 年 4 月 26 日公告的 Letton 的美国专利 5,306,514、5,306,516 和 5,306,515 中描述的那些;所有这些通过引用的方式并入本发明,以及乙酰甘油酯、烷基酯、烯基酯、羊毛脂及其衍生物、奶甘油三酯(milk tri-glyceride)、蜡酯、蜂蜡衍生物、甾醇(sterol)、磷脂(phospholipids)及其混合物。将脂肪酸、脂肪酸皂和水溶性多元醇明确排除在我们的亲脂性皮肤保湿剂定义之外。

当将亲脂性皮肤保湿剂用作本发明抗微生物制品中的温和性增强剂时,也可以以抗微生物制品的约 0.1 重量%至约 5 重量%的范围添加稳定剂。本发明所用的稳定剂不是表面活性剂。稳定剂提供改进的储存和应力稳定性。

本发明抗微生物制品可以包括宽范围的任选成分。1995 年第六版的 CTFA 国际化妆品成分字典(CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary, Sixth Edition, 1995)描述了很多种非限定性通常用于皮肤护理工业中的化妆品和药物成分,这些成分适用于本发明抗微生物制品中,将其全部内容通过引用的方式并入本发明。在该参考的 537 页描述了各功能种类的成分的非限定性例子。

这些功能种类的例子包括：研磨剂、抗痤疮剂(anti-acne agent)、防结块剂、抗氧化剂、粘合剂、生物添加剂(biological additive)、填充剂、螯合剂、化学添加剂、着色剂(colorant)、化妆品收敛剂、化妆品抗微生物剂、变性剂、药物收敛剂、乳化剂、外用镇痛药、成膜剂、芳香组分(fragrance component)、湿润剂、遮光剂(opacifying agent)、增塑剂、防腐剂、推进剂、还原剂、皮肤漂白剂(skin bleaching agent)、皮肤调理剂(润肤剂、湿润剂，混合的和包藏的)、护肤剂、溶剂、泡沫促进剂、水溶助剂(hydrotrope)、加溶剂、悬浮剂(非表面活性剂)、防晒剂、紫外线吸收剂和增粘剂(水性和非水性)。本领域普通技术人员公知的，可用于本发明的其它功能种类的物质例子包括加溶剂、螯合剂(sequestrant)和角质软化剂等。

本发明抗微生物剂可以用作很多种化妆品制品中的成分。可以考虑的是，例如，尤其是下列制品中的一种或多种：护肤制品，浴用制品(bath preparation)，化妆用个人护理制品，护足制品；防晒制品，皮肤晒黑制品(skin-tanning preparation)，褪色素制品(depigmenting preparation)，驱虫剂，除臭剂，防汗剂，脏污皮肤的清洁和护理制品，化学形式的去毛发制品(脱毛)，剃须制品(shaving preparation)，芳香制品(fragrance preparation)或化妆用毛发处理制品等。

最终制剂可以以很多种表现形式存在，例如以液体制品如 W/O、O/W、O/W/O、W/O/W 或 PIT 乳液和所有种类微乳液的形式，以凝胶、油、乳膏(cream)、乳或洗剂(lotion)、粉末、漆(lacquer)、片剂(tablet)或化妆品(make-up)、棒、喷雾剂或气溶胶、泡沫、或糊的形式。

本发明抗微生物剂(尤其是描述为新的或关于它们的用途(使用方法)的那些，用途的前提条件如本发明中所定义)也可以用于抵抗口腔细菌和用于改进抗斑效果、抗牙龈炎活性和帮助减轻牙周炎(paradontitis)。

可以通过与其它抗微生物活性物或抗斑和抗牙龈炎活性物组合改进活性，所述活性物例如是氯己定(chlorhexidine)或酚类物质如 2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚。

含单独的本发明抗微生物剂或与上述杀菌剂和抗斑剂中的一种或多种组合的本发明抗微生物剂的典型的口腔制品是例如口腔清洗剂，半固体如牙膏(toothpaste)或凝胶牙膏(gel dentifrice)、口香糖，或固体锭剂等。

而且，口腔组合物可以包括：

抛光剂(polishing agent)、湿润剂、水、天然或合成增稠剂或胶凝剂、例如乙醇或异丙醇的醇、有机表面活性剂(其可以是阳离子、阴离子或非离子表面活性剂)、调味剂、香化剂、用于降低牙齿敏感性的试剂、例如过氧化脲和过氧化氢(hydrogene peroxide)的增白剂、例如苯甲酸钠的防腐剂、释放氟离子以保护龋齿的物质,和/或其它试剂,例如叶绿素化合物和/或含氮物质如脲、磷酸氢二铵及其混合物。

在口腔组合物中可以包括抗菌增强剂。

优选地,抗菌增强剂是阴离子聚合物,该阴离子聚合物包括含重复单元的链或骨架,每一重复单元在链中优选包括至少一个碳原子和优选至少一个直接或间接悬垂的(pendent)单价递送增强基团(delivery-enhancing group)和至少一个直接或间接悬垂的单价保持增强基团(retention-enhancing group),所述递送增强基团和保持增强基团在同一原子上、在相邻原子上或者不是很优选地以其它方式键合至原子,优选为碳原子。

也可以将本发明抗微生物剂用作洗衣洗涤剂 and/或织物护理组合物中的添加剂,尤其是考虑到关于它们用途的前提条件。本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物优选还包括选自阳离子、阴离子和/或非离子表面活性剂和/或漂白剂的洗涤剂成分。

本发明抗微生物洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物可以是液体、糊、凝胶、棒、片剂、喷雾剂、泡沫、粉末或颗粒形式。颗粒组合物也可以为“浓缩(compact)”形式,液体组合物也可以为“浓缩(concentrated)”形式。

例如,可以将本发明组合物制剂为手洗和机洗洗涤剂组合物。

当制剂为适用于洗衣机洗涤法的组合物时,本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物优选同时包括表面活性剂和助洗剂化合物二者,和另外一种或多种洗涤剂组分,该洗涤剂组分优选选自有机聚合物、漂白剂、另外的酶、抑泡剂、分散剂、钙皂分散剂、污物悬浮和抗再沉淀剂和缓蚀剂。洗衣组合物也可以包括软化剂作为另外的洗涤剂组分。

本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物也可以包括阳离子织物软化组分,其包括水不溶性的季铵织物软化活性物或相应的胺前体,通常使用最多的是二-长烷基链氯化铵或硫酸甲酯铵。

本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物也可以包括两性、两性离子和半极性表面活性剂。

洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物还可以包括一种或多种酶，其提供清洁性能、织物护理和/或卫生益处。本发明抗微生物洗衣洗涤剂组合物还可以包括助洗剂体系。任何常规助洗剂体系均适用于本发明。本发明抗微生物洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物也可以任选包括一种或多种铁和/或锰螯合剂。

本发明抗微生物洗衣洗涤剂组合物也可以包括水溶性甲基甘氨酸二乙酸(MGDA)盐(或酸形式)作为可与例如不溶性助洗剂如沸石、层状硅酸盐等一起使用的螯合剂或共助洗剂。

另一任选成分是抑泡剂，例如硅氧烷，和硅石-硅氧烷混合物。

也可以使用其它成分，例如污物悬浮剂、污物释放剂、任选的增白剂、研磨剂、杀菌剂、晦暗抑制剂、着色剂，和/或包胶或未包胶的香料。

本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物也可以包括分散剂。合适的水溶性有机盐是均聚或共聚的酸或它们的盐，其中所述聚羧酸包括至少两个被不超过两个碳原子分隔开的羧基。

本发明洗衣洗涤剂和/或织物护理组合物也可以包括用于抑制在涉及彩色织物的织物洗涤操作期间遇到的加溶的和悬浮的染料从一种织物向另一织物的染料迁移的化合物。

也可以将本发明抗微生物剂施用至纺织品，该处理可以在纺织品的染色之前、染色期间或染色之后(作为后处理)进行。杀菌剂的施用可以，例如通过浸染法(exhaustion process)、轧染(padding)、喷射或通过施用泡沫进行。

本发明抗微生物剂可以以稀释的、加溶的、乳化的或分散的形式作为水性制剂施用。

该水性制剂还可以包括小量的有机溶剂、表面活性剂、分散剂和/或乳化剂。

轧染可以通过常规轧染法进行。例如，使纺织品材料通过含抗微生物剂的水溶液，将纺织品材料挤压至限定的溶液压余率，然后实施固色步骤，优选为热处理。

在水溶液(轧染液)中本发明抗微生物剂的量通常为 0.001 重量%至 10 重量%，优选抗微生物剂的量为 0.01 重量%至 5 重量%。

固色步骤通常通过热处理进行，例如在 60 至 150°C，尤其为 90 至 150°C 的温度。

轧染法通常作为连续法进行，在连续法中纺织品材料连续通过含抗微生物剂的水溶液。

根据浸染法的抗微生物剂的施用通常通过水溶液进行，水溶液的 pH 值为 2 至 9，尤其为 4 至 7，温度为 50 至 100°C，尤其为 80 至 100°C。所选择的浴比可以在宽范围内变化，例如 1:5 至 1:50，优选为 1:5 至 1:30。

在染浴中使用的抗微生物剂的量可以在宽限度内变化；基于待处理的织物，已证实通常 0.01 至 10 重量%，尤其为 0.01 至 5 重量%是有利的。

喷射可以通过常规喷射法进行。根据这些方法，将含本发明抗微生物剂的水溶液喷射到纺织品材料上。基于水溶液的重量，在水溶液中抗微生物剂的量通常为 0.001 重量%至 10 重量%，尤其为 0.01 重量%至 10 重量%。优选抗微生物剂的量为 0.1 重量%至 10 重量%。该喷射法尤其适于将抗微生物剂施用至纺织品材料如地毯。根据该优选方法，将多个喷嘴设置在横穿例如毛毯的移动方向的喷射线上。例如借助于压力使用喷嘴将抗微生物剂作为水溶液施用。

在喷射后，通常实施固色步骤，固色步骤可以如上面对于轧染法给出的通过热处理进行。

喷射也可以用于将水溶液形式的抗微生物剂施用至含皮革的纺织品材料如沙发或鞋的表面。

也可以通过泡沫施用将本发明抗微生物剂施用至纺织品材料。至于这种应用，所有上面的条件和上面对于喷射法给出的优选项均适用。然而，将本发明抗微生物剂以水性泡沫的形式施用，该水性泡沫通常另外包括泡沫稳定剂且可以包括其它常规添加剂。该方法也尤其适于处理地毯。

可以通过将抗微生物剂与染料一起施用至纺织品材料(例如在染色过程中)或者在其它与纺织品相关的过程如整理过程中进行浸染、轧染、喷射或泡沫施用。优选存在染料的条件下用抗微生物剂进行染料处理。

如果这些处理在不存在染料的条件下进行，优选在整理过程中施用抗微生物剂。

使用一些纺织品工业中常用的聚合以及低聚物质能够进一步帮助改进所需要的抗微生物效能的耐用性。该物质包括但不限于，为各种纺织品材料提供易于护理和/或其它性质的树脂整理剂、软化剂、涂覆材料、固定剂(fixation agent)和/或其它整理剂，例如亲水和疏水剂、阻燃剂等。从经济以

及方便处理的角度考虑,很明显可以将抗微生物处理与纺织品工业中许多其它不同类型的处理一起施用。

本发明抗微生物剂的施用也可以在染色过程中进行。上面的条件和优选项适用于该过程。合适的染料是分散染料、碱性染料、酸性染料、直接染料或活性染料。活性染料尤其适用于含天然聚酰胺或纤维素的纺织品材料。直接染料尤其适用于含纤维素的纺织品材料。所述染料可以属于不同的染料种类,包括吡啶酮染料、偶氮染料、蒽醌染料、香豆素染料、甲臍(formazane)、次甲基染料、吡啶酮(perinone)染料、萘醌-亚胺(naphthoquinone-imine)染料、喹酞酮(quinophthalone)染料、苯乙烯基染料或硝基染料。也可以使用染料混合物。

当在染色过程中使用抗微生物剂时,程序可以如下所述:首先用这些化合物处理纺织品材料,然后进行染色,或者,优选地,同时用抗微生物剂和染料处理纺织品材料。然而,也可以首先进行染色,随后施用抗微生物剂。

在染色过程(该过程包括了本发明抗微生物剂的施用)之后,可以将纺织品材料固色,例如,如上面给出的热处理。

可以用抗微生物剂处理的纺织品材料包括,例如,天然或合成的聚酰胺(如羊毛、丝、尼龙)、聚氨酯、聚酯、聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯腈和所有种类的含纤维素的纺织品材料,例如天然纤维素纤维如棉、亚麻、黄麻和大麻,以及胶粘短纤维和再生纤维素;或者上面纤维材料的共混物,例如聚丙烯腈/聚酯,聚酰胺/聚酯,聚酯/棉,聚酯/胶粘丝和聚酯/羊毛。

优选的材料包括毛、合成聚酰胺、聚酯、聚丙烯、聚乙烯和含纤维素的纺织品材料,优选为棉或毛且尤其为棉。

纺织品材料可以呈不同的表现形式,可以为纺织或针织织物或者为布匹(piece goods),例如针织品、非织造纺织品(nonwoven textile)、地毯、纱或人造棉。优选的是非织造纺织品材料且尤其为地毯。

可以将大量的最终用途制品指定为由被处理的材料制备的被处理的织物或产品。例子包括但不限于地毯和抹布(rags)、枕套织物(pillow cases)、床衬(bed linings)、床单、基质(matrices)和基质被套料(matrices ticking)、帘、羽绒被(duvet)和羽绒被织物(duvet cases)、装饰品(upholstery)、袜子和服装。

本发明酸化合物的抗微生物和(尤其是在生物体尤其是微生物的定殖方面)抗粘着性质能够根据标准方法例如通过实施例中所述的方法确定。这些测定显示了本发明酸化合物良好至非常好的抗微生物活性。

本发明的优选实施方式:

本发明优选涉及这些实施方式, 其中一个或多个较一般的定义或符号被上文或下文给出的更具体的定义所代替。

优选地, 本发明涉及本发明所述的用途、方法或工艺, 其中存在一种或多种仅式III的酸化合物, 以得到抗微生物作用(即, 作为杀菌剂)。

同样优选地, 在酸化合物仅具有式III的酸(=仅由式III的酸表示)的情况下, 将用途限定为添加至药物。

在酸化合物仅具有式II的酸的情况下, 优选将工艺、方法或用途限定为得到抗微生物和/或防腐作用, 更优选限定为得到抗微生物作用。

优选不将式III的酸施用至皮革、皮肤、毛发、牙齿、织物和纸、涂料、无机材料、聚酯树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂(urethane resin)和化妆品。优选不将式II的酸施用至涂料、无机材料、聚酯树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂和化妆品。

尤其优选带有官能团 $P(O)(OH)_2$ 作为Q的一部分的酸, 以及相应的酸混合物和包括它们的组合物。

本发明也优选涉及包括本发明式I、II和/或III的酸的组合物, 所述式I、II和/或III的酸落入该酸优选的实施方式, 所述组合物优选具有一种或多种其它添加剂, 优选为如上所述的组合物。

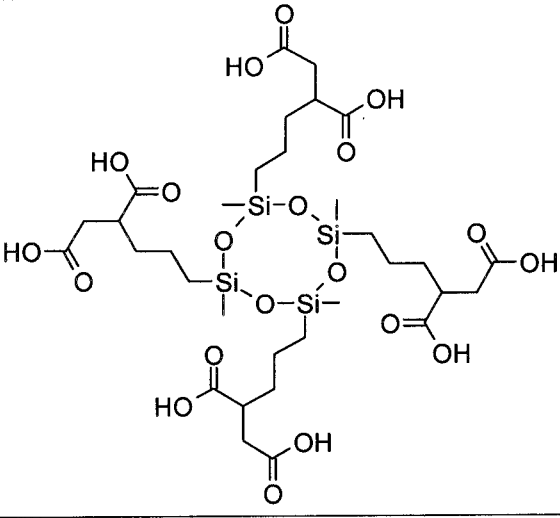
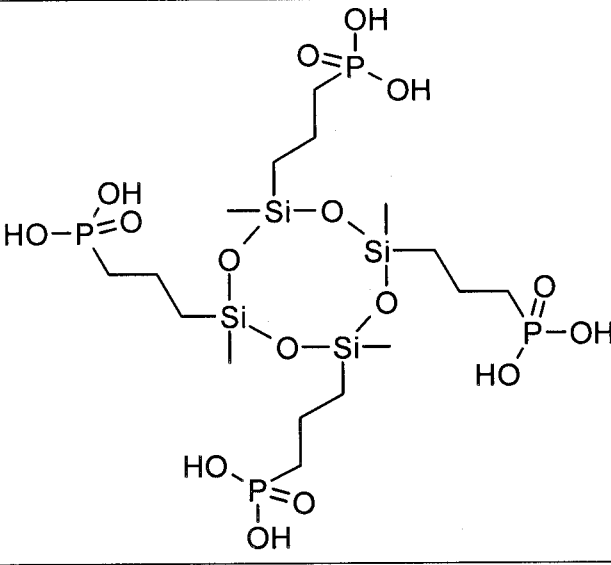
本发明也涉及本发明组合物, 该组合物包括作为本发明抗微生物剂的尤其如优选实施方式中或权利要求(尤其为独立权利要求)中所述的本发明优选的酸化合物, 和/或尤其如本发明中或权利要求(尤其为独立权利要求)中所述的本发明优选的酸化合物或组合物作为抗微生物剂的用途(或使用方法), 该组合物尤其是包括作为抗微生物剂的如本发明中或权利要求(尤其为独立权利要求)中所述的本发明优选的酸化合物, 所述用途(或使用方法)包括将本发明组合物或酸化合物给予至产品或物品的材料或表面。当需要时, 可以实施其它步骤如模塑, 固化等。也可以通过浸渍以其它方式完成的产品、中间产品和/或材料进行给予。

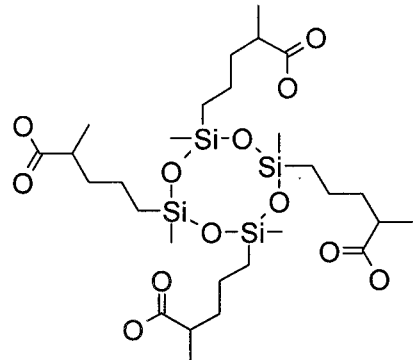
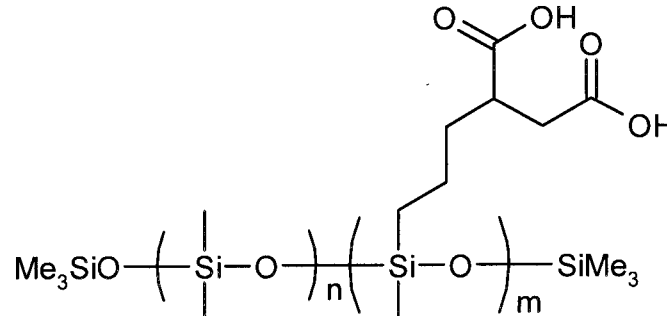
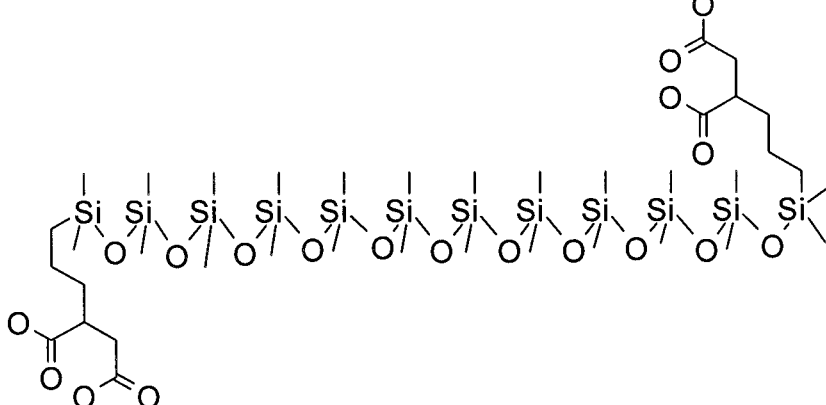
本发明尤其涉及在权利要求中，尤其是在独立权利要求中给出的工艺、方法、用途、酸化合物和组合物，将其通过引用的方式并入本发明，和/或涉及实施例中给出的新的工艺、方法、用途、酸化合物和组合物。

以下实施例说明本发明，而不限制本发明范围：

当给出百分数时，这些百分数是指重量百分数。

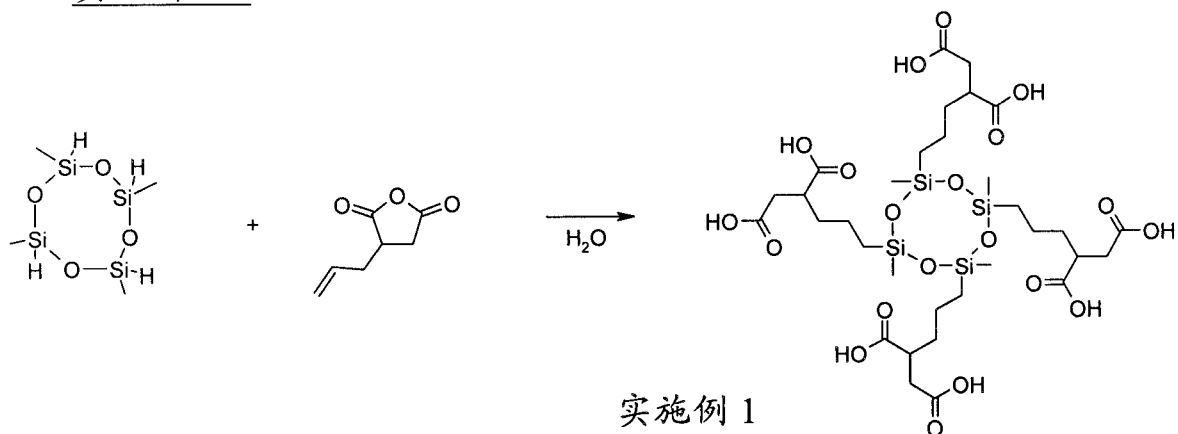
实施例化合物的表

实施例	
1	
2	

3	
4	
5	

实施例化合物如下制备:

实施例 1:



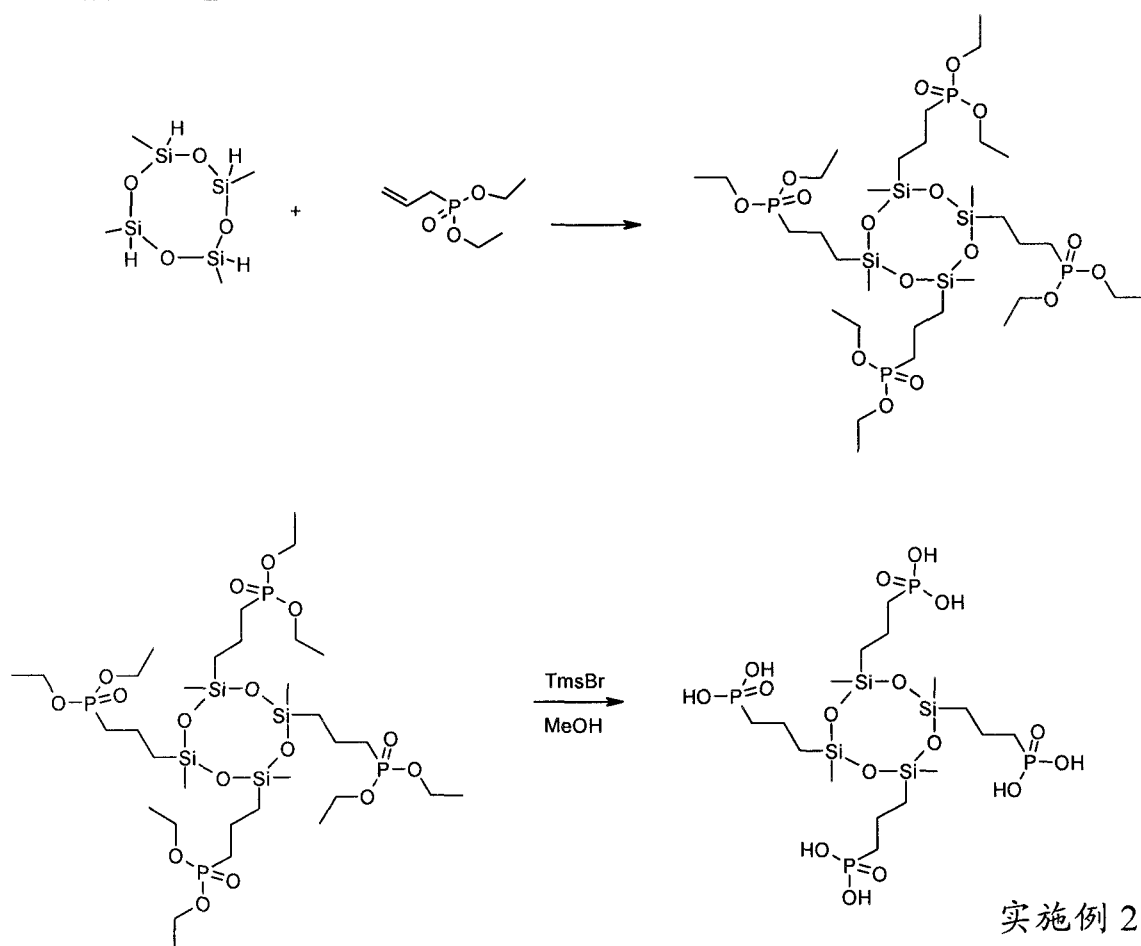
在 80°C 将 3.12 g (13 mmol) 四甲基环四硅氧烷 (tetramethylcyclotetrasiloxane) 在 10ml 甲苯中的溶液缓慢滴加至 8.74 g (62 mmol) 烯丙基琥珀酸酐 (allylsuccinic anhydride) 和一滴 Karstedt-催化剂 (二-铂-

三(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷)催化剂)在 10 ml 甲苯中的溶液。然后,将反应混合物在 90°C 保持 12 小时。在将溶剂蒸发后,通过在 80°C/10⁻² mbar 加热混合物至少 12 小时将剩余的酞除去。

为了随后将反应产物水解,将所得的粘稠油溶解在 10 ml 甲苯中并与 5 ml 水一起回流 12 小时。在共沸蒸馏之后,得到反应产物(实施例 1 化合物),为非常粘稠的油。

实施例 1 的产物性质: ¹H-NMR (DMSO-d₆ [ppm]): 0.20 (s, 3H, SiCH₃), 0.50 (m, 2H, SiCH₂), 1.20-1.65 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.30-2.70 (m, 3H, COCHCH₂CO), 11.9 (s, 2H, COOH); LC/ESMS m/z [M-1] = 872

实施例 2:



在 90°C 将 2.41 g (10 mmol)四甲基环四硅氧烷在 5 ml 甲苯中的溶液缓慢滴加至 7.13 g (40 mmol)烯丙基膦酸二乙酯和 3 滴 Karstedt-催化剂在 10 ml 甲苯中的溶液。然后,将反应混合物在 90°C 保持 16 小时。在将溶剂蒸发后,没有进一步处理,直接将残留物用于随后的反应。

为了酯的裂解,将如上得到的 4.77 g (5 mmol)酯溶解在 5 ml 无水乙腈

中，加入 7.66 g (50 mmol)溴代三甲硅烷并将混合物在室温搅拌 24 小时。在去除挥发物后，将残留物在甲醇中回流 1 小时，以在去除溶剂后得到产物，为浅褐色粉末。

实施例 2 的产物性质：¹H-NMR (丙酮-d₆, [ppm]): 0-0.2 (m, 3H, CH₃), 0.5-0.7 (m, 2H, SiCH₂), 1.45-1.85 (m, 4H, CH₂), 10.4 (s, 2H, POH)

实施例 3:

通过四甲基环四硅氧烷与甲基戊烯酸乙酯的氢化硅烷化反应和随后用稀盐酸进行的酯的水解，用与实施例 1 化合物类似的方法制备实施例 3 化合物。

实施例 3 的产物性质：¹H-NMR (丙酮-d₆[ppm]): 0-0.05 (m,3H,SiCH₃), 0.45 (m, 2H, SiCH₂), 1.00 (d, 3H, CH₃), 1.35/1.60 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.30 (m, 1H, CH)

实施例 4 和 5 的化合物使用与前述实施例中所述方法类似的方法或使用本发明所述方法制备。

化合物的抗微生物活性:

实施例 6: 杀微生物用途和活性:

根据欧洲标准(European Standard) EN1040, 对不同的具有羧基的阴离子硅氧烷的杀微生物活性进行测试。使细胞数为约 10⁷ cfu/ml (cfu 表示集落形成单位)的细菌悬浮与适当浓度的特定物质接触，并且在连续搅拌下，在室温孵育 5 分钟和 30 分钟之后测定剩余细胞数。作为革兰氏阳性(gram+, gram positive)生物体，测试了金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)(ATCC 5638, American Type Culture Collection, Manassas, USA)，作为革兰氏阴性(gram-)生物体，测试了大肠杆菌(*Escherichia coli*)(ATCC 10535, American Type Culture Collection)。结果示于下表(a)和(b)中，其中在每段孵育时间的对数减少值(log reduction)与水对照试验进行比较:

表(a):

测试浓度	金黄色葡萄球菌 对数减少值			大肠杆菌 对数减少值		
	cfu/mL	5 分钟	30 分钟	cfu/mL	5 分钟	30 分钟
1%						
接种物	1.12E+08			3.23E+08		
H ₂ O 参照物 5' (5 分钟)	1.56E+07			1.94E+07		

H ₂ O 参照物 30' (30 分钟)	1.30E+07		1.78E+07
	3.22E+06	<1	1.03E+05 2.3
实施例 4 化合物 1 %	1.67E+04	2.9	0.00E+00 > 5
	1.34E+07	<1	1.54E+07 <1
实施例 5 化合物 1 %	7.86E+06	<1	3.58E+06 <1
	1.20E+04	3.1	0.00E+00 > 5
实施例 1 化合物 1 %	0.00E+00	> 5	0.00E+00 > 5

通常, 当使用乙醇储备液(stock solution)代替水储备液时活性更高(表(b))。然而, 所述化合物在乙醇溶液中并非长时间稳定, 所以优选快速使用。

表(b)

测试浓度	金黄色葡萄球菌 对数减少值		大肠杆菌 对数减少值	
	cfu/mL	5 分钟 30 分钟	cfu/mL	5 分钟 30 分钟
1%	3.45E+06	1	1.37E+06	1.2
实施例 1 化合物在 EtOH 中 1 %	1.10E+04	3.3	0.00E+00	> 5
	6.98E+06	<1	4.62E+06	<1
实施例 1 化合物在 H ₂ O 中 1 %	1.12E+06	1.3	2.09E+06	1.1
	8.19E+06	<1	5.03E+06	<1
实施例 4 化合物在 H ₂ O 中 1 %	9.55E+05	1.3	1.97E+06	1.1

以相同方式测试具有膦酸端基的阴离子硅氧烷, 具有膦酸端基的阴离子硅氧烷显示了以下杀微生物活性(表(c)):

表(c)

测试浓度	金黄色葡萄球菌 对数减少值		大肠杆菌 对数减少值	
	cfu/mL	5 分钟 30 分钟	cfu/mL	5 分钟 30 分钟
1000 ppm				
接种物	3.80E+08		5.91E+08	
H ₂ O 参照物 5'	2.53E+07		2.13E+07	
H ₂ O 参照物 30'	2.50E+07		2.49E+07	
	1.42E+03	4.3	1.50E+04	3.2
实施例 2 化合物 1000 ppm	0.00E+00	> 5	0.00E+00	> 5

实施例 7: 杀真菌用途和活性:

根据欧洲标准 EN12175 对杀真菌活性进行测试。使孢子细胞数为约 10^6 cfu/ml 的真菌孢子悬浮与合适浓度的下表中所述的特定物质(实施例化合物)接触, 并且在连续搅拌下, 在室温孵育 30 分钟和 60 分钟之后测定剩余孢子细胞数。作为重要的霉菌菌株, 测试了绳状青霉(*Penicillium funiculosum*, DSM 1960)、黑曲霉(*Aspergillus niger*, DSM 1957/ATCC 6275)和出芽短梗霉(*Aureobasidium pullulans*, DSM 2404)。DSM 是指可以根据德国不伦瑞克 DSMZ(德意志微生物和细胞培养物保藏中心, Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH)给出的登录号获得的微生物。ATCC 号是指可以从美国典型培养物保藏中心(American Type Culture Collection)获得的生物(见实施例 6)。结果示于表(d)中, 其中在每段孵育时间的对数减少值与水对照试验进行比较:

表(d)

测试浓度		绳状青霉 对数减少值		黑曲霉 对数减少值		出芽短梗霉 对数减少值	
		cfu/mL	30 分钟 1 小时	cfu/mL	30 分钟 1 小时	cfu/mL	30 分钟 1 小时
接种物		6.2E+07		3.0E+07		8.0E+06	
H ₂ O	30 分钟	5.1E+06		1.5E+06		3.7E+05	
	1 小时	4.6E+06		1.5E+06		3.2E+05	
1%	30 分钟	4.8E+05	1.0	1.5E+04	2.0	1.3E+05	< 1
实施例 4 化合物	1 小时	1.14E+05	1.6	1.3E+04	2.1	9.0E+04	< 1
1%	30 分钟	2.5E+06	< 1	7.0E+05	< 1	3.5E+05	< 1
实施例 5 化合物	1 小时	2.7E+06	< 1	6.0E+05	< 1	3.4E+05	< 1
1%	30 分钟	4.0E+06	< 1	1.1E+06	< 1	2.1E+05	< 1
实施例 1 化合物	1 小时	3.8E+06	< 1	1.2E+06	< 1	2.2E+05	< 1

实施例 8: 抗粘着用途和作用:

通过在 0.5% 乙醇溶液中孵育试验标本将各种化合物临时附着至 PMMA 试验标本之后, 测试抗粘着作用(抑制微生物的粘着)。然后, 将涂覆标本干燥, 并接着在摇动下, 在 30° 在金黄色葡萄球菌细胞悬液中孵育 1 小时。在一些洗涤步骤之后, 通过如下步骤检测附着细胞: 将附着细胞与主要抗体(primary antibody)结合, 并且在孵育过夜和再次经洗涤步骤之后, 与附着有

碱性磷酸酶的次要抗体(secondary antibody)结合。然后,与未处理的 PMMA 测试标本对比,用比色测定法确定粘着,将未处理的 PMMA 测试标本计算为显示 100%粘着。结果见表(e):

表(e)

测试化合物	测试浓度	溶剂	在 PMMA 上的结果
实施例 4 化合物	0.50%	EtOH	46%
实施例 5 化合物	0.50%	EtOH	50%
实施例 1 化合物	0.50%	EtOH	85%

实施例 9: 在聚丙烯无纺布上的用途和作用:

制备实施例 1 化合物在溶剂(四氢呋喃和/或丙酮)中的溶液,使实施例 1 化合物的浓度为 1 或 2 %。将该溶液超声处理 1 分钟,以确保测试的酸化合物完全溶解。然后,将聚丙烯无纺布(10 x 10 cm)浸入该溶液(100 ml)中并对其进行超声处理 1 分钟。将无纺布从溶液取出并在室温空气干燥数小时。然后将该无纺布用于如下的微生物测试:

在施用至聚丙烯无纺材料上之后,根据用于评价纺织品的抗菌活性的修改的 AATCC-100 标准,测试实施例 1 化合物的效力。

通过吸取稀释的悬浮液至所述材料表面上,而使两种试验细菌的过夜培养物与所述处理的无纺材料接触。然后将无纺布在 37°C 孵育 24 小时,接着通过将物质洗脱到中和培养基中,连续稀释(dilution series)和平板计数技术(plate counting technique)确定细胞数。如在杀微生物活性(实施例 6)的基础试验中一样,将金黄色葡萄球菌用作革兰氏阳性生物体,将大肠杆菌用作革兰氏阴性生物体。

结果示于表(f)和(g)中,其中将直接在接种之后的细胞数和在 24 小时孵育时间之后的细胞数与作为空白对照的未处理的聚丙烯无纺布进行比较。

表(f)

样品	金黄色葡萄球菌 ATCC 6538	
	0 小时 [cfu/样品]	24 小时 [cfu/样品]
未处理的无纺布	9.0×10^4	7.8×10^7
	7.6×10^3	6.5×10^7

用实施例 1 化合物(1%)处理的无纺布		< 100 6.9x10 ⁵
用实施例 1 化合物(2%)处理的无纺布		< 100 < 100

表(g)

样品	大肠杆菌 ATCC 10536	
	0 小时 [cfu/样品]	24 小时 [cfu/样品]
未处理的无纺布	1.6x10 ⁵ 1.7x10 ⁵	1.4x10 ⁸ 1.1x10 ⁸
用实施例 1 化合物(1%)处理的无纺布		9.4x10 ⁶ 2.8x10 ⁷
用实施例 1 化合物(2%)处理的无纺布		2.2x10 ³ 920

空白对照显示两种生物体在孵育期间完全生长, 用 1%的实施例 1 化合物处理的无纺布对金黄色葡萄球菌显示一些活性, 但不稳定, 这很可能是处理步骤导致的, 并且对大肠杆菌没有活性。当以 2%施用, 该化合物对金黄色葡萄球菌显示完全活性并且对大肠杆菌显示高活性。

实施例 10: 本发明抗菌制品(X=优选的组合)的实施例:

A. 个人护理组合物

O/W 体系:								
成分	1	2	3	4	5	6	7	8
乳化剂								
十六烷基磷酸钾 2%-5%	X							
十六/十八醇/ 磷酸二(十六醇)酯/十六烷基聚氧乙烯(10)醚磷酸酯 2%-6%		X						
硬脂基邻氯甲酰苯甲酸钠 (Sodium Stearyl Phtalamate) 1%-2%			X					
十六/十八醇/山嵛基三甲基甲硫酸铵 1%-5%				X				
季铵盐-32(Quaternium-32) 1%-5%					X			
聚二甲基硅氧烷共聚醇(Dimethicone copolyol)/甘油三(辛酸/癸酸)酯(1%-4%)						X		
硬脂基聚氧乙烯(2)醚/硬脂基聚氧乙烯(21)醚 2%-5%							X	

聚甘油甲基葡萄糖二硬脂酸酯(Polyglyceryl Methyl Glucose Distearate) 1%-4%								X
亲油性润肤剂/分散剂油 15%-20%	X	X	X	X	X	X	X	X
脂肪醇和/或蜡 1%-5%	X	X	X	X	X	X	X	X
增稠剂(水可溶胀增稠剂) 0.5% - 1.5%	X	X	X	X	X	X	X	X
防腐剂 0.5% - 1%	X	X	X	X	X	X	X	X
螯合剂(例如 EDTA) 0%-0.2%	X	X	X	X	X	X	X	X
抗氧化剂 0.05% - 0.2%	X	X	X	X	X	X	X	X
去离子水 加至 100%	X	X	X	X	X	X	X	X
芳香油 0.1% - 0.4%	X	X	X	X	X	X	X	X
实施例 1、2、3、4 或 5 的化合物的抗微生物剂: 0.1% - 20%	X	X	X	X	X	X	X	X

棒状产品(Stick products)								
成分	<u>1</u>							
蜡 15%-30%	X							
天然和硅油 20%-75%	X							
羊毛脂衍生物 5%>50%	X							
羊毛脂的酯	x							
乙酰化羊毛脂	x							
羊毛脂油	x							
着色剂和颜料 10% - 15%	X							
抗氧化剂 0.1% - 0.8%	X							
芳香油 0.1% - 2%	X							
防腐剂 0.1%-0.7%	X							
实施例 1、2、3、4 或 5 的化合物的抗微生物剂: 0.1%-20%	X							

调理香波								
成分	<u>1</u>							
主表面活性剂(前面列出的) 5%-10%	X							
辅表面活性剂(前面列出的) 5%-15%	X							

泡沫稳定剂(前面列出的)	0%-5%	X
去离子水	40%-70%	X
活性物	0 -10%	X
调理剂		X
再富脂剂(Refatting agent)		X
保湿剂		X
增稠剂/流变改性剂	0%-3%	X
湿润剂	0 %-2%	X
pH 调节剂	0 %-1%	X
防腐剂	0.05 %-1%	X
芳香油	0.1%-1%	X
抗氧化剂	0.05 %-0.20%	X
螯合剂(EDTA)	0%-0.2%	X
遮光剂(Opacifying agents)	0%-2%	X
实施例 1、2、3、4 或 5 的化合物的抗微生物剂: 0.1%-20%		X

B, 家庭和织物护理制剂

组分	制剂										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
实施例 1、2、3、4 或 5 的化合物的抗微生物剂	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
十二烷基苯磺酸	7.5							8.5			
十二烷基苯磺酸钠		27	23.6	10	28				20	24	6
月桂基聚氧乙烯(3)醚硫酸钠	17	10									
月桂基硫酸钠						6					8
椰子油	12.5			10	4	4	10			10	
C ₁₂₋₁₃ 烷基聚氧乙烯(7)醚	10							26.9	27.8	25	4
C ₁₃ 羧基合成醇聚氧乙烯(7)醚 (PEG-7 C ₁₃ oxoalcohol)				20	9	14.5	12	29	26		
C ₁₃₋₁₅ 脂肪醇聚氧乙烯(8)醚(PEG-8							10				

C ₁₃₋₁₅ fatty alcohol)												
烷基聚葡萄糖苷			5			1	2					
月桂基聚氧乙烯(10)醚		5										
聚乙二醇(PPG)				2	3	8						
碳酸钠			2									
三聚磷酸钠			20									
三聚磷酸钾 50 %		22										
枯烯磺酸钠 40 %		25										
柠檬酸三钠	5.5					2						2
月桂基三甲基氯化铵 (lauryltrimonium chloride)	0.7											
聚羧酸酯(polycarboxylate)				13	18	15	10	23	16.2			
2-丙醇	6			7	3		4	9.5	8			
乙醇	6											9
甘油										20		
丙二醇										6		
NaOH	3.2			2	1	2.3	1.8	1.1		1.8	4	
荧光增白剂 Tinopal CBS-x	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1					0.1
荧光增白剂 Tinopal CBS-CL								0.1	0.1	0.1		
皂												7