



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 408 302 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 826/2000 (51) Int. Cl.⁷: **A01N 33/00**
(22) Anmeldetag: 11.05.2000 C08G 73/00, C07C 279/00
(42) Beginn der Patentdauer: 15.03.2001
(45) Ausgabetag: 25.10.2001

(56) Entgegenhaltungen:
AT 406163B RU 2137785C1 JP 60-252787A
JP 53-024486A

(73) Patentinhaber:
P.O.C. OIL INDUSTRY TECHNOLOGY
BERATUNGSGES.M.B.H.
A-1010 WIEN (AT).

(54) BIOZIDE POLYMERE DER REIHE DER POLYOXYALKYLEN-GUANIDIN-HYDROCHLORIDE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

AT 408 302 B

(57) Die Erfindung betrifft biozide Polymere auf Basis von Guanidin-Hydrochlorid, die sich dadurch auszeichnen, daß sie Vertreter der Reihe der Polyoxyalkylen-Guanidin-Hydrochloride sind und ein Produkt der Polykondensation des Guanidin-Hydrochlorids mit Diaminen darstellen, welche Polyoxyäthylenketten zwischen zwei Aminogruppen enthalten. Diese neuen Polymerprodukte weisen neben einer hohen Bakterizidität eine relativ geringe Toxizität, eine erhöhte Hydrophilie, eine rasche und vollständige Auflösung in Wasser, erhöhte Werte der relativen Molekularmasse sowie ausgeprägte Eigenschaften polymerer oberflächenaktiver Substanzen auf.

Die Erfindung bezieht sich auf die Synthese neuer biozider Polymere der Reihe Polyoxyalkylen-Guanidin-Hydrochloride mittels Polykondensation, welche als Desinfektionsmittel in der Medizin, Veterinärmedizin, bei der Abwasserreinigung, im Haushalt sowie in allen Branchen der Wirtschaft, in denen biozide Präparate benötigt werden, Anwendung finden.

5 Es ist eine Reihe von Verfahren zur Synthese von Oligomeren und Polymeren bekannt, die in ihren Makromolekülen die für den bioziden Effekt verantwortlichen Elemente des Guanidin-Hydrochlorid enthalten. Zum Beispiel ist das Verfahren zur Gewinnung des Desinfektionsmittels - Polyhexamethylen-Guanidin-Hydrochlorid (PHMG) - durch die Wechselwirkung des Hexamethylen-

10 wamid (HMD) und einer Guanidin-Hydrochlorid-Schmelze (GHCl) bei der Erhitzung - bekannt, wobei HMD vorab geschmolzen wird und der Prozeß bei einem Molverhältnis von HMD und GHCl 1: (0,85 - 0,95) bei gleichmäßiger Zugabe der gewonnenen GHCl-Schmelze zur HMD-Schmelze bei einer Temperatur von 180 °C innerhalb von 2,5 Stunden mit anschließender Temperaturerhöhung auf 240 °C und einer Erhitzung bei dieser Temperatur innerhalb von 5 Stunden geführt wird. (UdSSR-Patent 1616898).

15 Der Nachteil dieses Verfahrens besteht vor allem in der Verwendung des hochgiftigen Reagenzmittels HMD. So rufen zum Beispiel konzentrierte HMD-Lösungen eine starke Verbrennung der Schleimhäute hervor. Dieser Nachteil ist charakteristisch für alle Verfahren, die auf dem Einsatz von HMD basieren. Außerdem ist ein weiterer Nachteil, daß das mit diesem Verfahren gewonnene PHMG Beimengungen enthält, die im Stadium der Synthese von GHCl aus Dizyandiamid (DZDA) und Ammoniumchlorid entstanden. Dabei enthält das gewonnene GHCl als

20 Beimengungen die toxischen Derivate der Zyanursäure - Amelid und Amelin. Neben diesen Beimengungen enthält das Endprodukt die Beimengung des toxischen Ausgangsreagenzmittels HMD, das in Hinblick auf seine Toxizität zur 1. Gefahrenklasse gehört. Hervorgerufen wird dies durch die oben angeführte Vorgangsweise bei der Durchführung des Prozesses, nämlich die

25 allmähliche Zugabe der ersten Komponente der Reaktion der Polykondensation zur zweiten vor dem Hintergrund des ablaufenden Prozesses. Die Durchführung des Prozesses der Polykondensation bei hohen Temperaturen führt zur Sublimation beträchtlicher HMD-Mengen aus dem Reaktionsgemisch. Diese Sublimation erschwert wesentlich die Durchführung des Prozesses und gestaltet auch die Auswahl der entsprechenden Apparate schwierig. Außerdem wird eine beträchtliche

30 Menge an HMD mit dem austretenden Ammoniak mitgerissen, was zu einer Veränderung des erforderlichen Molverhältnisses der Reagenzien im Verlauf der Reaktion führt, d.h. zu einer Verschlechterung der Produkteigenschaften (relative Molekülmasse, Löslichkeit, biozide Eigenschaften).

Ein Teil der oben angeführten Nachteile des vorangegangenen Verfahrens wurde beseitigt bei

35 einem anderen Verfahren für die PHMG-Synthese (Österreichisches Patent Nr. 406.163), welches für den Bereich der Synthese als Prototyp ausgewählt wurde und welches in seinem technischen Wesen und nach dem zu erreichenden Effekt der vorliegenden Erfindung am nächsten kommt.

Das gesetzte Ziel wird beim angeführten Patent dadurch erreicht, daß bei der Herstellung des zu behandelnden Desinfektionsmittels Polyhexamethylen-Guanidin-Hydrochlorid (PHMG) durch die

40 Wechselwirkung von HMD und GHCl bei der Erhitzung GHCl, gewonnen aus Guanidinkarbonat und Ammoniumchlorid, eingesetzt wird. Gemäß diesem Verfahren werden HMD und GHCl gleichzeitig im Molverhältnis 1:1 vermischt. Deren Wechselwirkung erfolgt bei einer Temperatur von 120 °C innerhalb von 5 Stunden mit anschließender Temperaturerhöhung auf 150 °C und 10-stündiger Erhitzung bei dieser Temperatur. Gemäß diesem Verfahren kann man den Prozeß im

45 Medium von Polyäthylenglykol (relative Molekülmasse 400) zwecks besserer Homogenisierung des Reaktionssystems durchführen. PHMG-Muster, die nach dem beschriebenen Verfahren gewonnen wurden, wiesen eine erhöhte Biozidität, eine erhöhte Molekülmasse sowie eine geringere Toxizität im Vergleich mit dem Verfahren nach UdSSR-Patent 161 6898 auf.

Gleichzeitig weist das letztere Verfahren sowie dessen Prototyp noch einige weitere augenfällige Nachteile auf. Dies sind vor allem die bereits erwähnte äußerst hohe Toxizität des HMD (Für HMD beträgt der Wert der oralen Dosis für Ratten $LD_{50} = 0,75$ g/kg, die dermale Dosis für Kaninchen beträgt $LD_{50} = 1,1$ g/kg), was eine Gefahr für das mit diesem Verfahren beschäftigte Personal darstellt. Weiters ist als beträchtlicher Nachteil die extrem hohe Flüchtigkeit des HMD anzuführen. Bei einer Temperatur von über 42 °C verflüchtigt sich HMD leicht und geht in einen gasförmigen

55 Zustand über. Dies erschwert die Homogenisierung des Systems im Reaktionsverlauf, was zu

einer ständigen Herabsetzung seiner Konzentration im Reaktionssystem, zu einer Störung des erforderlichen Molverhältnisses mit dem anderen Reaktionsmittel GHCl und folglich zu einer Verschlechterung der Produkteigenschaften führt. Im Verlauf der Reaktion kommt es zu einer ständigen Kondensation von HMD-Dämpfen im Kühler, was einen ständigen Austausch des Kühlers während der Reaktion sowie Vorsichtsmaßnahmen gegen das Eindringen von HMD-Dämpfen in die Arbeitsräumlichkeiten erforderlich macht.

Noch ein weiterer Nachteil des bekannten Verfahrens ist, daß die ständige Durchmischung im Reaktionsapparat von Beginn bis zum Abschluß der Reaktion zwecks Homogenisierung nicht möglich ist. Dies wird durch die Erhöhung der Viskosität der Schmelze verhindert. Deshalb wird die Durchmischung bereits in einem frühen Stadium der Konvertierung eingestellt. Dies gestattet es seinerseits nicht, den Prozeß zu kontrollieren und ihn gleichmäßig im gesamten Reaktionsvolumen durchzuführen, was die Homogenität und die Qualität des Produktes verschlechtert. Die Spuren von HMD im polymeren Endprodukt wirken sich insgesamt auch negativ auf dessen Toxizität aus und schränken die Möglichkeit zur Gewinnung eines polymeren Reaktionsproduktes von geringerer Toxizität ein.

Zweck vorliegender Erfindung ist, ein hochmolekulares, homogenes und reines Desinfektionsmittel auf GHCl-Basis zu gewinnen, welches über eine wesentlich geringere Toxizität als PHMG, jedoch über eine höhere biozide Aktivität, eine größere relative Molekularmasse, eine höhere Hydrophilie sowie die Eigenschaften oberflächenaktiver Substanzen aufweist.

Bei der vorgeschlagenen Erfindung wird im Bereich der Synthese ebenfalls die Durchführung der Reaktion in flüssiger Phase bei ständiger Durchmischung von Beginn bis zum Abschluß gewährleistet. Dadurch wird die erforderliche Homogenisierung des Systems, die Einhaltung des erforderlichen Molverhältnisses der Reagenzien im Verlauf der Reaktion, d.h. eine hohe Produktqualität, sowie die Vereinfachung der gerätetechnischen Ausstattung des Prozesses und eine Erleichterung der Sicherheitsanforderungen, die an den Prozeß gestellt werden, ermöglicht.

Die gesetzten Ziele werden dadurch erreicht, daß anstelle von HMD flüssige Diamine (DA), die eine höhere Hydrophilie als HMD aufweisen, mit einer Oxyalkylen-Gruppe verwendet werden, insbesondere zum Beispiel Triäthylenglykoldiamin mit einer relativen Molekülmasse von 148, Polyoxypolyendiamin mit einer relativen Molekülmasse von 230 und Polyoxyäthylendiamin mit einer relativen Molekülmasse von 600. Diese Diamine stellen im Vergleich zu HMD Verbindungen mit einer wesentlich geringeren Toxizität dar und gehören zur Klasse der mäßig toxischen Stoffe. So wurden für Triäthylenglykoldiamin (rel. Mol.masse 148) folgende toxikologischen Kennzahlen ermittelt: Orale Dosis bei Ratten $LD_{50} = 1,6 \text{ g/kg}$, dermale Dosis bei Kaninchen $LD_{50} = 8 \text{ g/kg}$. Für Polyoxypropylen-diamin (rel. Mol.masse 230) beträgt die orale Dosis bei Ratten $LD_{50} = 1660 \text{ mg/kg}$ und die dermale Dosis bei Kaninchen $LD_{50} = 8000 \text{ mg/kg}$.

Die vorgeschlagenen Diamine sind Flüssigkeiten mit einem höheren Grad an Hydrophilie als HMD, einer geringen Flüchtigkeit und einem relativ niedrigen Dampfdruck, was gewährleistet, daß im Reaktionsverlauf keine Diamindämpfe weder im Reaktionsapparat, noch in der Umwelt vorhanden sind und es im Reaktionsverlauf nicht zu einer Veränderung des Molverhältnisses der Reagenzien führt. Die Verwendung der angeführten Diamine ermöglicht die Durchmischung im flüssigen Reaktionsmedium von Anfang bis Abschluß der Reaktion, d.h. eine effektive Kontrolle des Prozesses.

Die Reaktion erfolgt bei einem Ausgangsmolverhältnis der Reagenzien GHCl und DA 1 : 1 bei Temperaturen von $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ - $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 18 - 25 Stunden je nach Art des verwendeten Diamins unter ständiger Durchmischung. Für die Reaktion wird ein handelsübliches reines (99 % Reinheit) GHCl verwendet. Als Ergebnis wurden neue polymere Biozide auf GHCl-Basis - die wasserlöslichen Polyoxyalkylen-Guanidin-Hydrochloride - gewonnen, die eine erhöhte Bakterizidität, sowie einen besseren Grad an Hydrophilie und ausgeprägte Eigenschaften polymerer oberflächenaktiver Substanzen aufweisen. Der Wert der Mindesthemmkonzentration in % für E.coli beträgt 0,00007, d.h. wesentlich besser als bei PHMG, eine höhere relative Molekularmasse $M_w = 13.500$, d.h. höher als bei PHMG, eine geringere Toxizität, nämlich $LD_{50} = 3250 \text{ mg/kg}$ für Ratten, im Gegensatz zu PHMG mit $LD_{50} = 2500 \text{ mg/kg}$.

Beispiele zur Illustrierung der praktischen Umsetzung der Erfindung:

Beispiel 1:

In einen mit einem Mischwerk und einem Luftkühler ausgestatteten Dreihalskolben mit einem Fassungsvermögen von 250 ml werden bei einer Raumtemperatur von 20 °C 25,28 (0,17 Mol) von flüssigem Diamin - Triäthylenglykoldiamin (TEDA) ($\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{NH}_2$), eingefüllt. Anschließend werden 16,34 g (0,17 Mol) pulverförmiges Guanidin-Hydrochlorid (GHC) in den Kolben zugegeben. Unter ständiger Durchmischung wird der Kolben 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 150 °C erhitzt. Die Viskosität des Reaktionsmediums steigt je nach dem Fortgang der Reaktion, die mit der Abgabe von gasförmigem Ammoniak einhergeht. In diesem Stadium des Prozesses wurde eine Probe aus dem Reaktionsapparat entnommen. Dieses harzförmige, gelbliche Produkt, ist hydrophil und löst sich rasch zur Gänze in Wasser auf. Die Einwaage eines getrockneten Musters dieses Produktes (Muster 1a) wurde in Wasser aufgelöst und ihre charakteristische Viskosität wurde im Ubbelohde-Viskosimeter gemessen. Diese beträgt $[\eta] = 0,04 \text{ dl/g}$, was unter Beweis stellt, daß bereits in diesem Reaktionsstadium ein polymeres Produkt mit einem Gewichtsmittel der relativen Molekülmasse $M_w = 2500$ gebildet wird. Dieses Produkt weist bereits biozide Eigenschaften auf (s. Tabelle).

Im weiteren wird die Erhitzung bei der Durchmischung des flüssigen Reaktionsgemisches bei einer Temperatur von 170 °C innerhalb von 9 Stunden fortgesetzt. Dabei gehen auch die Gasentwicklung und die Erhöhung der Viskosität des Reaktionsmediums weiter. Nach den angeführten 9 Stunden Reaktionszeit bei einer Temperatur von 170 °C wurde dem Reaktionssystem noch eine andere Probe Nr. 1 b) entnommen. Die Farbintensität der polymeren Probe erhöhte sich auf hellbraun. Aus der Messung der charakteristischen Viskosität dieses Musters 1 b) ergab sich der Wert $[\eta] = 0,07 \text{ dl/g}$, was einem Gewichtsmittel der relativen Molekülmasse $M_w = 5800$ entspricht und was bedeutet, daß die relative Molekülmasse im Verlauf der Reaktion ansteigt. Ebenso erhöht sich die Bakterizidität, s. Tabelle. Da nach einer Exposition von 9 Stunden bei einer Temperatur von 170 °C noch eine Gasentwicklung zu beobachten war, d.h. die Reaktion noch nicht abgeschlossen war, wurde die Erhitzung des Reaktionssystems bei dieser Temperatur von 170 °C noch 4 Stunden zusätzlich fortgesetzt. Danach kamen die Gasentwicklung und die Reaktion zum Abschluß.

Anschließend wurde noch ein Polymerelement 1 c) entnommen und es wurden dessen charakteristische Viskositätswerte gemessen, $[\eta] = 0,085 \text{ dl/g}$, was einer relativen Molekülmasse von $M_w = 9100$ entspricht. Das Reaktionsprodukt löst sich rasch zur Gänze in Wasser auf und weist eine beträchtliche Hydrophilie auf.

Die Bestimmung der Bestandteile der einzelnen Elemente des polymeren Produkts hat folgende Ergebnisse gezeigt:

es wurden ermittelt, in %: C - 40,4; 40,25; N - 19,7; 19,85; H - 7,4; 7,456.

Für $\text{C}_7\text{N}_3\text{O}_2\text{ClH}_{16}$ wurde berechnet, in %: C - 40,1; N - 20,04; H - 7,63.

Somit wurde ein neues polymeres Produkt gewonnen, welches in seiner Zusammensetzung dem Polytriäthylenglykol-Guanidin-Hydrochlorid entspricht. Das Endprodukt des beschriebenen Experimentes wurde mit einer quantitativen Ausbeute von 98,7 % gewonnen. Es ist gering toxisch, orale Dosis bei Ratten $\text{LD}_{50} = 3100 \text{ mg/kg}$, d.h. es weist eine wesentlich geringere Toxizität als PHMG (s. Tabelle) sowie eine hohe bakterizide Aktivität auf.

Beispiel 2:

Dieselben Ausgangsreagenzien in derselben Menge und in demselben Molverhältnis wie in Beispiel 1 werden in den Reaktionskolben eingebracht. Die Reaktion erfolgte unter ständiger Durchmischung von Anfang bis zum Abschluß bei einer Temperatur von 150 °C im Laufe von 25 Stunden solange, bis kein Ammoniak mehr abgegeben wird. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist wasserlöslich, von hellbrauner Farbe mit einer Ausbeute von 99,1 %. In der Zusammensetzung seiner Elemente entspricht das Reaktionsprodukt dem Polyäthylenglykol-Guanidin-Hydrochlorid.

Zusammensetzung der Elemente:

es wurden ermittelt, in %: C - 40,7; N - 19,65; H - 7,6

in % wurde berechnet: C - 40,01; N - 20,04; H - 7,63

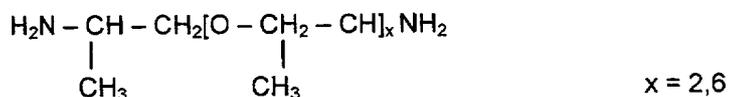
Die charakteristische Viskosität dieses Musters (Muster 2) wurde gemessen mit $[\eta] = 0,11$ ($M_w \sim 11800$). Dieses Muster weist eine höhere bakterizide Aktivität sowie eine geringere Toxizität als PHMG auf (s. Tabelle).

55

Beispiel 3:

In einen mit einem Mischwerk und einem Luftkühler ausgestatteten Dreihalskolben mit einem Fassungsvermögen von 250 ml werden bei einer Raumtemperatur von 20 °C 48 g (0,208 Mol) von flüssigem Polyoxypropylendiamin mit folgender Struktur eingefüllt:

5



10 mit einem Molekulargewicht von 230 und einer äquimolekularen Menge von pulverförmigem Guanidin-Hydrochlorid (GHCl) von 19 g (0,208 Mol). Das Gemisch wird unter ständiger Durchmischung erhitzt, zunächst 2 Stunden lang bei einer Temperatur von 150 °C und anschließend 9 Stunden lang bei einer Temperatur von 170 °C. In diesem Stadium wurde aus dem Reaktionsgemisch das Muster 3 a) ein hydrophiles, klebriges Produkt von hellbrauner Farbe entnommen und dessen
15 charakteristische Viskosität gemessen: $[\eta] = 0,045$ dl/g, was einem Molekulargewicht $\bar{M}_w \sim 3000$ entspricht. Im weiteren wurde die Erhitzung bei dieser Temperatur von 170 °C noch 9 Stunden lang fortgesetzt, bis kein Ammoniak mehr abgegeben wurde, d.h. bis zum Abschluß der Reaktion. Die Ausbeute des Endproduktes beträgt 98,9 %.

20 Gemäß den Angaben der Analyse der einzelnen Elemente entspricht das Endprodukt der geforderten Formel von Polyoxypropylen-Guanidin-Hydrochlorid.

Ermittelt wurden in %: C - 50,85; N - 13,35; H - 9,6

Berechnet wurden in %: C - 50,4; N - 13,57; H - 9,69.

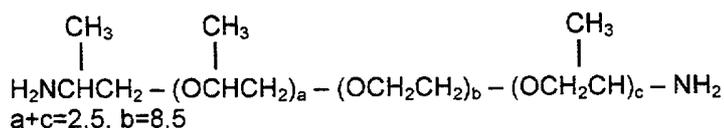
25 Es wurde die charakteristische Viskosität des Endproduktes der Reaktion, Muster 3 b) bestimmt, $[\eta] = 0,12$, was einem Molekulargewicht $\bar{M}_w \sim 12500$ entspricht, d.h. höher als im Falle von PHMG.

Die Bestimmung der Bakterizidität (E.coli: Stamm Nr. 2590) für das Muster 3 b) hat im Vergleich zu PHMG dessen höhere biozide Aktivität sowie eine geringere Toxizität gezeigt (s. Tabelle).

Beispiel 4:

30 In einen mit einem Mischwerk und einem Luftkühler ausgestatteten Dreihalskolben mit einem Fassungsvermögen von 250 ml werden bei einer Raumtemperatur von 20 °C 124,8 g (0,208 Mol) eines flüssigen Diamins - Polyoxyäthylendiamin/Polyoxypropylen - mit einem Molekulargewicht von 600 und folgender Strukturformel:

35



40

sowie 19 g (0,208 Mol) Guanidin-Hydrochlorid (GHCl) eingefüllt.

Weiters wurde bei ständiger Durchmischung das Reaktionsgemisch 25 Stunden lang bei einer Temperatur von 150 °C erhitzt. Im Verlauf der Reaktion kam es zu einer Abgabe von Ammoniak und einer Erhöhung der Viskosität des Reaktionssystems. Nach 25 Stunden Erhitzung wurde kein
45 Ammoniak mehr abgegeben, d.h. die Reaktion kam zum Abschluß. Es wurde ein Reaktionsprodukt mit einer Ausbeute von 99,1 % abgegeben. Das ist ein Polymer von hellbrauner Farbe, das sich rasch und zur Gänze in Wasser auflöst. Für das gewonnene Polymer, das Muster 4, wurde die charakteristische Viskosität gemessen: $[\eta] = 0,13$, was einem Molekulargewicht $\bar{M}_w \sim 13500$ entspricht, d.h. es wurde zum ersten Mal durch Polykondensat ein Polymer auf Basis von Guanidin-Hydrochlorid mit einer derartig hohen Molekularmasse gewonnen.

50

Laut den Angaben der Analyse der einzelnen Elemente entspricht das gewonnene polymere Produkt Polyoxyäthylen-Guanidin-Hydrochlorid mit der oben angeführten Polyoxyäthylen-Strukturgruppe.

Ermittelt wurden in %: C - 53,1; H - 7,85; N - 6,95

55 Berechnet wurden in %: C - 52,3; H - 7,87; N - 7,04

Das gewonnene Polymer weist eine geringere Toxizität sowie eine erhöhte Bakterizidität auf (s. Tabelle). Das gewonnene Polymerelement verfügt ebenso über die ausgeprägte Eigenschaft eines oberflächenaktiven Polymers.

Es hat sich gezeigt, daß der für dieses Muster bestimmte Wert der Oberflächenspannung von 32 din/cm der Oberflächenspannung der bekannten oberflächenaktiven Substanz Dodezyl-Natriumsulfat nahekommt. (Hervorzuheben ist, daß bei den PHMG-Mustern keine ausgeprägten oberflächenaktiven Eigenschaften festgestellt werden konnten). Diese Eigenschaft einer oberflächenaktiven Substanz soll ein aktiveres Auftreten biozider Eigenschaften synthetisierter polymerer Produkte an der Phasentrennungsgrenze ermöglichen, und zwar bei der Behandlung (Desinfektion) von Oberflächen sowie bei deren Verwendung als Bestandteil von Waschmitteln.

Tabelle

Eigenschaften synthetisierter Polyoxyalkylen-Guanidin-Hydrochloride

| Muster Nr. | Charakteristische Viskosität $[\eta]$ = dl/g gemessen in 0,1 n NaCl-Lösung bei 25 °C | Gewichtsmittel der relativen Molekülmasse \bar{M}_w = | Bakterizidität Minimale Hemmkonzentration MHK in % (E. coli, Stamm 2590) | Toxizität Orale Dosis LD ₅₀ mg/kg (bei Ratten) |
|------------|--|---|--|---|
| Prototyp | 0,1 | 10000 | 0,0007 | 2500 |
| 1 a) | 0,04 | 2500 | 0,003 | |
| 1 b) | 0,07 | 5800 | 0,0015 | |
| 1 c) | 0,085 | 9100 | 0,001 | 3000 |
| 2 | 0,11 | 11800 | 0,0003 | 3100 |
| 3 a) | 0,045 | 3000 | 0,002 | |
| 3 b) | 0,12 | 12500 | 0,0001 | 3150 |
| 4 | 0,13 | 13500 | 0,00007 | 3250 |

PATENTANSPRÜCHE:

- Biozide Polymere auf Basis von Guanidin-Hydrochlorid, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese Vertreter der Reihe der Polyoxyalkylen-Guanidin-Hydrochloride sind und ein Produkt der Polykondensation des Guanidin-Hydrochlorids mit Diaminen darstellen, welche Polyoxyäthylenketten zwischen zwei Aminogruppen enthalten.
- Biozide Polymere nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Vertreter der Reihe der Polyoxyalkylen-Guanidin-Hydrochloride solche unter Einsatz von Triäthylenglykoldiamin (relative Molekularmasse 148), von Polyoxypropylendiamin (relative Molekularmasse 230) sowie von Polyoxyäthylendiamin (relative Molekularmasse 600) sind.
- Verfahren zur Gewinnung von Polyoxyalkylen-Guanidin-Hydrochloriden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktion der Polykondensation von Guanidin-Hydrochlorid und flüssigen Diaminen mit einer Polyoxyalkylen-Gruppe zwischen den zwei Aminogruppen bei einem Ausgangsmolverhältnis der Reagenzien von 1 : 1 in einem flüssigen Reaktionsmedium (im Medium von flüssigem Diamin) unter ständiger Durchmischung von Beginn bis zum Abschluß der Reaktion bei Temperaturen von 150 - 170 °C und mit einer Dauer der Polykondensation von 18 - 25 Stunden je nach Art des verwendeten Diamins erfolgt.
- Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Wechselwirkung von Guanidin-Hydrochlorid mit Triäthylenglykoldiamin mit einer relativen Molekularmasse von 148 bei Temperaturen: von Beginn mit 150 °C 5 Stunden lang und anschließend von 170 °C 13 Stunden lang oder bei einer Temperatur von 150 °C innerhalb von 25 Stunden stattfindet.

AT 408 302 B

5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Wechselwirkung von Guanidin-Hydrochlorid mit Polyoxypropylendiamin mit einer relativen Molekularmasse von 230 bei einer Temperatur von 150 °C innerhalb von 2 Stunden und anschließend mit einer Temperatur von 170 °C innerhalb von 18 Stunden stattfindet.
6. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Wechselwirkung von Guanidin-Hydrochlorid mit Polyoxyäthylendiamin mit einer relativen Molekularmasse von 600 bei einer Temperatur von 150 °C innerhalb von 25 Stunden stattfindet.

10

KEINE ZEICHNUNG

15

20

25

30

35

40

45

50

55