



УКРАЇНА

(19) UA (11) 50354 (13) U
(51) МПК (2009)
C08K 5/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ВОДОНЕРОЗЧИННИХ СОЛЕЙ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ

1

2

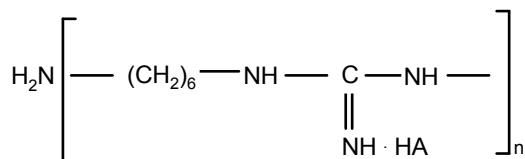
(21) u200910206

(22) 11.08.2009

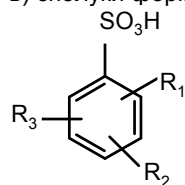
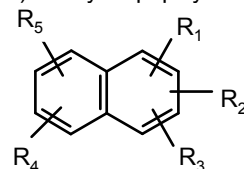
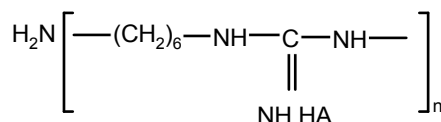
(24) 10.06.2010

(62) u200908463, 11.08.2009

(46) 10.06.2010, Бюл.№ 11, 2010 р.

(72) ЛЕМЕШЕНКО СВІТЛАНА ЛЕОНІДІВНА, МОІ-
СЕЄНКО ІГОР МИХАЙЛОВИЧ(73) ЛЕМЕШЕНКО СВІТЛАНА ЛЕОНІДІВНА, МОІ-
СЕЄНКО ІГОР МИХАЙЛОВИЧ(57) 1. Спосіб отримання солі полігексаметиленгу-
анідину, в якому вводять у взаємодію розчинну
сіль полігексаметиленгуанідину з моно- або дису-
льфою кислотою загальної формули,де HA - сульфанілова кислота або моно- чи дису-
льфою кислота, що вибрана з групи, що включає:а) R-SO₃H, де R = C₁₂-C₁₆-алкіл; CH₂R', де R' =
C₆H₅, C₆H₄(OH), C₁₀H₆(OH), C₆H₄OC₆H₅, N(C₆H₅)₂,
NHR'', де R'' = COR''', де R''' = C₈-C₁₆-алкіл, або R'' =
C₆H₄(COOR'''), C₆H₃(OH)(COOR'''), SO₂C₆H₄R''',
C₆H₄SO₂NHR''', де R''' = H, C₁-C₁₆-алкіл;б) R(SO₃H)₂, де R = NR', де R' = C₆H₄(COOR''),
C₆H₃(OH)(COOR''), SO₂C₆H₄R'', C₆H₄SO₂NHR'', де
R'' = H, C₁-C₁₆- алкіл;

в) сполуки формули

де R₁ = H, Cl, F, OR', COOR' або NR'R'', де R' = H,
C₁-C₁₆-алкіл, C₆H₅, C₆H₄SO₃H, R'' = H, C₁-C₁₆- алкіл;
R₂ = C₁₂-C₁₆ - алкіл, OR'', NHR'' або COOR'', де R'' =
H, C₁-C₁₆- алкіл,
R₃ = H, SO₃H або OR'', де R'' = H, C₁-C₁₆-алкіл,
г) сполуки формулиде R₁ = H, OH, NH₂,R₂ = SO₃H,R₃ = H, SO₃H,R₄ = H, NH₂, SO₃H,R₅ = H, SO₃H.або її сіллю, після чого отриману потрібну сіль
полігексаметиленгуанідину виділяють з реакційної
маси.2. Спосіб отримання солі полігексаметиленгуані-
дину за п. 1, який відрізняється тим, що нагріва-
ють суміш полігексаметиленгуанідину з моно- або
дисульфою кислотою загальної формули HA, де A
має такі ж значення, як визначено в п.1, до припи-
нення виділення вуглекислого газу.3. Спосіб отримання солі полігексаметиленгуані-
дину за п. 2, який відрізняється тим, що отриману
сіль полігексаметиленгуанідину виділяють з реак-
ційної маси фільтруванням.4. Спосіб отримання солі полігексаметиленг- або
дисульфою кислоти загальної формули HA і водо-
розчинної солі гуанідину з виділенням потрібної
солі гуанідину, після чого проводять поліконденса-
цію одержаної солі гуанідину з гексаметилендіамі-
ном.Корисна модель відноситься до загальної ор-
ганічної та полімерної хімії та стосується галузі
отримання нових нерозчинних у воді солей поліге-
ksamетиленгуанідину загальної формули

(13) U

(11) 50354

(19) UA

де А - залишок аміносульфанілової кислоти, або моно, або бісульфокислоти,

що може бути використаний як дезинфікуючий, стерилізуючий, або біоцидний засіб у полімерних, лакофарбових покриттях для захисту від біокорозії та біообростання устаткування при експлуатації в повітряному та водному середовищі, а також в різноманітних полімерних виробках (труби, шланги, тара, упаковка, побутові вироби і т. д.) і способу отримання таких солей.

Полігексаметиленгуанідин (ПГМГ) вперше було описано в US 2325586, де було запропоновано його отримання шляхом конденсації гексаметилендіаміну (ГМДА) з гуанідином, бромціаном або гексаметилендиціанамідом.

Солі полігексаметиленгуанідину давно застосовуються як основи для біоцидних композицій, які є ефективними проти багатьох патогенних мікроорганізмів. Перевагами їх є здатність діяти як проти грам-позитивних, так і проти грам-негативних мікроорганізмів, а також аеробної та анаеробної мікрофлори, ефективність проти деяких вірусів, низька токсичність, здатність до біодеструкції, відсутність алергічної реакції в людей та ін. (див., наприклад, Гембицкий П.А., Воинцева И.И. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. - Запоріжжя: "Поліграф", 1998. - 44 с. - Рос).

З патенту RU 2225202 відомо використання бензоату полігексаметиленгуанідину як антимікробного компонента косметичної композиції - гігієнічного гелю.

З патенту RU 2230846 відомо використання бензоату та дегідроацетату полігексаметиленгуанідину як біоцидного компонента для виготовлення паперу.

З WO 2004037922 відомо використання бензоату та дегідроацетату полігексаметиленгуанідину як біоцидного компонента фарби.

З патентів RU 2039735, RU 2052453 відомо використання стеарату, олеату, дегідроацетату та інших солей полігексаметиленгуанідину, що обмежено розчиняються у воді, як компонентів дезинфікуючого засобу.

З патенту RU 2181737 відомо використання стеарату, олеату, дегідроацетату та інших солей полігексаметиленгуанідину, обмежено розчинних у воді, як антимікробного компонента лаку або фарбового покриття.

З патенту RU 2169163 відомо використання бензоату, саліцилату та дегідроацетату полігексаметиленгуанідину як антимікробного компонента лаку або фарбового покриття.

Недоліком вище наведених сполук для їх використання як бактерицидних компонентів у полімерних виробках та покриттях, що контактують з нафтопродуктами (трубопроводи, цистерни та резервуари і т.д.), є розчинність в аліфатичних або ароматичних вуглеводневих розчинниках, що може приводити до швидкої втрати антимікробного захисту. Крім цього, термостабільність описаних бактерицидів є часто недостатньою для введення їх у деякі полімерні вироби та покриття на їх основі, що одержують з розплаву. Зокрема, це стосується поліамідів та полікарбонатів, температура

переробки яких лежить у межах від 250°C до 300°C і вище.

З патентів JP 2002235282 і JP 2002047111 відомий п-толуолсульфонат полігексаметиленгуанідину як ефективний водостійкий біоцидний компонент для полімерних волокон та для м'якочого засобу. Ця сполука є найближчою до сполук цієї корисної моделі.

Таким чином, усі відомі обмежено розчинні у воді, або водонерозчинні солі полігексаметиленгуанідину мають один або декілька наступних недоліків: недостатня стійкість до тривалої дії води, нафтопродуктів, або недостатньо висока термостійкість.

Найближчим за будовою та властивостями до заявлених сполук є п-толуолсульфонат ПГМГ, який позбавлений більшості з перерахованих недоліків. Однак, даний бактерицид має нижчу водостійкість у порівнянні із заявленими, що може привести до його поступового вимивання з покриттів та виробів, що експлуатуються в умовах постійного контакту з водою (трубопроводи для транспортування промислової та питної води, захисні покриття підводної частини суден, труби і захисні покриття в системах водоочищення, мембрани для водоочищення і т.д.).

Об'єктом цієї корисної моделі є спосіб отримання нерозчинних або обмежено розчинних у воді солей полігексаметиленгуанідину, що полягає у взаємодії розчинної солі полігексаметиленгуанідину із розчинною у воді сіллю сульфанілової кислоти або з моно чи дисульфокислотою загальної формули НА або її сіллю, після чого отриману сіль полігексаметиленгуанідину виділяють з реакційної маси.

Втіленням цього способу є взаємодія водного розчину солі полігексаметиленгуанідину з водним розчином солі сульфанілової кислоти або солі моно- або дисульфокислоти загальної формули НА, після чого отриману потрібну сіль полігексаметиленгуанідину виділяють з реакційної маси фільтруванням.

Іншим втіленням цього способу є взаємодія водорозчинної солі полігексаметиленгуанідину з водним розчином солі сульфанілової кислоти або з моно- чи дисульфокислотою загальної формули НА, після чого отриману потрібну сіль полігексаметиленгуанідину виділяють з реакційної маси.

Взаємодія суміші карбонату полігексаметиленгуанідину з сульфаніловою кислотою або з моно- чи дисульфокислотою загальної формули НА, після чого отриману потрібну сіль полігексаметиленгуанідину виділяють з реакційної маси.

Більш переважним втіленням такого способу є нагрівання суміші карбонату полігексаметиленгуанідину з сульфаніловою кислотою або з моно- чи дисульфокислотою загальної формули НА до припинення виділення вуглекислого газу.

Іншим об'єктом цієї корисної моделі є спосіб отримання нерозчинних або обмежено розчинних у воді солей полігексаметиленгуанідину, що полягає у взаємодії водних розчинів солі сульфанілової кислоти або моно- чи дисульфокислоти загальної формули НА, і водорозчинної солі гуанідину з виділенням потрібної солі гуанідину, після чого про-

водять поліконденсацію одержаної солі гуанідину з гексаметилендіаміном (див. приклад 5).

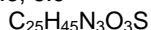
Нижче проведені приклади конкретної реалізації корисної моделі.

Приклад 1. Одержання додецилбензолсульфонату ПГМГ.

Еквімолярну суміш карбонату гуанідину (90г) і гексаметилендіаміну (116г) нагрівали в інтервалі температур 140-170°C при перемішуванні протягом 10-12 годин. Одержаний полімер після охолодження розтирали в порошок. Характеристична в'язкість $[\eta] = 0.08 \text{ дЛ/г}$ в 0.1н розчині NaCl.

До 17.1г (0.1моль) карбонату ПГМГ додавали 32.6г (0.1моль) додецилбензолсульфокислоти. Нагрівали суміш в інтервалі температур 120-140°C і перемішували до припинення виділення вуглекислого газу і утворення однорідної маси. Одержаний полімер в сухому вигляді легко подрібнюється в порошок, нерозчинний у воді і малорозчинний у спирті. Температура топлення: 110-115°C.

Знайдено, %: C 64.0, 63.9; H 9.5, 9.7; N 9.0, 9.3; S 6.6, 6.9



Обчислено, %: C 64,2; H 9,6; N 8,99; S 6,85

Приклад 2. Одержання додецилбензолсульфонату олігогексаметиленгуанідину (ОГМГ).

Для одержання олігомерних продуктів суміш карбонату гуанідину і гексаметилендіаміну у мольному співвідношенні 1:0.7-1:0.5 нагрівали при перемішуванні протягом 8-12 годин в інтервалі температур 120-160°C. Після охолодження суміші до 60-70°C додавали при перемішуванні додецилбензолсульфокислоту в еквімолярній кількості до вихідного карбонату гуанідину. Температуру підняли до 80-100°C і продовжували перемішування до припинення газовиділення.

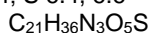
Одержували олігомерні продукти - додецилбензолсульфонат ОГМГ з температурами топлення 50-80°C.

Приклад 3. Одержання 2-сульфобензоату ПГМГ.

10.95г (0.05 моль) амонійної солі 2-сульфобензойної кислоти змішували з 34.4г (0.1моль) карбонату ПГМГ. Суміш поступово нагрівали до 140-160°C і перемішували до припинення газовиділення і утворення однорідної маси.

Після охолодження одержаний полімер розтирали в порошок, який є нерозчинним у воді, спирті, ацетоні. Температура топлення: 118-123°C.

Знайдено, %: C 52.2, 52.0; H 7.3, 7.6; N 17.1, 17.4; S 6.4, 6.6

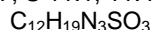


Обчислено, %: C 52,07; H 7,4; N 17,3; S 6,6

Приклад 4. Одержання 1,5-нафталіндісульфонату ПГМГ.

95.5г (1 моль) гідрохлориду гуанідину змішували з 11.02г (0.095моль) гексаметилендіаміну і нагрівали в інтервалі температур 130-180°C на протязі 15 годин. Одержаний полімер ($[\eta] = 0.052 \text{ дЛ/г}$) розчиняли в 500мл води, після чого додавали 144г (0.5моль) 1,5-нафталіндісульфокислоти. Утворений осад відфільтровували і сушили при 140°C. Полімер нерозчинний у воді та спирті. Температура топлення: 240-250°C.

Знайдено, %: C 50.2, 50.5; H 6.4, 6.6; N 14.4, 14.7; S 11.1, 11.4



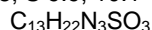
Обчислено, %: C 50,5; H 6,7; N 14,7; S 11,2

Приклад 5. Одержання сульфанілату ПГМГ.

9.55г (0.1моль) гідрохлориду гуанідину розчиняли в 20мл води, після чого додавали розчин 19.5г (0.1моль) сульфанілату натрію в 40мл води. При охолодженні розчину випадав осад сульфанілату гуанідину, який відфільтровували і сушили при 120°C.

Суміш 23.2г (0.1моль) сульфанілату гуанідину і 11.02г (0.095моль) гексаметилендіаміну нагрівали в інтервалі температур 130-185°C і при перемішуванні на протязі 14 годин. Одержаний полімер нерозчинний у воді. В сухому вигляді легко розтирається в порошок. Температура топлення: 165-170°C.

Знайдено, %: C 49.9, 49.7; H 7.3, 7.1; N 17.5, 17.8; S 9.9, 10.1



Обчислено, %: C 49,7; H 7,0; N 17,8; S 10,2

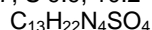
Приклад 6. Одержання 4-амінофенол-2-сульфонату ПГМГ

Суміш 20г 4-амінофенолу і 60мл концентрованої сірчаної кислоти нагрівали при 100°C протягом 2 годин. Після охолодження до суміші додавали 200мл води, білий осад 4-амінофенол-2-сульфокислоти відфільтровували, промивали холодною водою на фільтрі і очищали перекристалізацією з води. Сушили при 140°C.

10г (0.053моль) 4-амінофенол-2-

сульфокислоти змішували з 9.1г (0.053моль) карбонату ПГМГ. До суміші додавали воду і перемішували до утворення в'язкої пасти, після чого нагрівали при температурі 80-100°C до припинення газовиділення. Одержаний 4-амінофенол-2-сульфонат ПГМГ сушили при 130-140°C. Полімер легко подрібнюється в порошок, не розчиняється у воді, спирті та ацетоні. Температура топлення - 180-185°C.

Знайдено, %: C 47.6, 47.4; H 6.4, 6.6; N 17.1, 16.7; S 9.9, 10.2

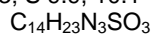


Обчислено, %: C 47,3; H 6,7; N 17,0; S 10,2

Приклад 7. Одержання п-толуолсульфонату ПГМГ (прототип 4-амінофенол-2-сульфонату ПГМГ).

10г (0.052моль) моногідрату п-толуолсульфокислоти змішували з 9г (0.052моль) карбонату ПГМГ. Суміш нагрівали в інтервалі температур 90-110°C до припинення газовиділення і утворення однорідної маси. Одержаний п-толуолсульфонат ПГМГ малорозчинний у воді, спирті. В сухому вигляді легко розтирається в порошок. Температура топлення: 105-110°C.

Знайдено, %: C 53.9, 54.0; H 7.4, 7.6; N 13.1, 13.3; S 9.9, 10.1



Обчислено, %: C 53,7; H 7,3; N 13,4; S 10,2

Приклад 8. Одержання (4-сульфонамідо-феніламіно)-метан-сульфонату ПГМГ.

Суміш 100мл води, 17.2г (0.1моль) сульфаніламіду і 13.4г (0.1моль) формальдегідбісульфіту натрію при перемішуванні нагрівали до 80-100°C

на протязі 2 годин. Після охолодження до розчину додавали розчин 14.2г (0.08моль) хлориду ПГМГ в 25мл води. Утворений осад (4-сульфонамідо-феніламіно)-метансульфонату ПГМГ відфільтровували і сушили при 120°C.

Температура топлення: 150-156°C.

Знайдено, %: С 40.0, 41.2; Н 6.3, 6.0; N 17.3, 16.9; S 15.9, 15.6

$C_{14}H_{25}N_5S_2O_3$

Обчислено, %: С 41,3; Н6,1; N 17,2; S 15,7

Приклад 9. Одержання (4-N-бутилсульфонамідо-феніламіно)-диметансульфонату ПГМГ

Суміш 100мл води, 22.8г (0.1моль) 4-аміно-N-бутилбензолсульфонаміду і 33.5г (0.25моль) формальдегідбісульфіту натрію нагрівали при перемішуванні і температурі 90-100°C на протязі 3 годин. Після охолодження до даного розчину приливали розчин 28.4г (0.16моль) хлориду ПГМГ в 50мл води. Утворений осад (4-N-бутилсульфонамідо-феніламіно)-диметансульфонату ПГМГ відфільтровували і сушили при 115°C.

Температура топлення: 130-135°C.

Знайдено, %: С 44.2, 44.5; Н 7.3, 7.0; N 16.2, 15.9; S 13.6, 13.3

$C_{13}H_{25}N_4S_{1.5}O_4$

Обчислено, %: С 44,6; Н 7,1; N 16,0; S 13,7

Приклад 10. Дослідження бактерицидних властивостей 1,5-нафталіндисульфону ПГМГ у складі полікарбонатних плівок.

Для дослідження антимікробної активності даної солі ПГМГ у композиціях з термопластичними полімерами готували плівки гарячим пресуванням (240°C) з порошку полікарбонату Makrolon 2608 (Bayer), що містив 1,5-нафталіндисульфону ПГМГ в діапазоні концентрацій 0.5-2% ваг.

Бактерицидні властивості полімерних плівок вивчали, користуючись методом знезараження тест - об'єктів у відповідності з вимогами "Инструкции по определению бактерицидных свойств новых дезинфицирующих средств" №739-68.

Для проведення досліджень використовували завчасно вирощений штам гриба *T. mentagrophytes* в концентрації $1 \cdot 10^9$ КУК/мл. На поверхні полімерних плівок наносили суспензію мікробу з експозицією 14 діб.

На контрольних плівках (полікарбонат) і плівках, що містили 0.5-1% ваг. бактерицидної домішки, спостерігали суцільний або частковий ріст бактеріальної культури. На плівках полікарбонату, що містили більше 1% 1,5-нафталіндисульфону ПГМГ, ріст культури було повністю пригнічено.

Приклад 11. Бактерицидні властивості додецилбензолсульфонату ПГМГ у складі захисного полімерного покриття.

Додецилбензолсульфонат ПГМГ змішували з

порошком поліаміду Rilsan 11 (Arkema) в діапазоні концентрацій 0.5-2% ваг. За допомогою повітряного компресора порошок переводили у псевдозріджений стан і поміщували в нього нагріту до 260°C сталю пластину (сталь 3) для одержання полімерного покриття.

Мікробіологічні дослідження захисного покриття проводили за методикою, аналогічною описаній у прикладі 10. Відсутність росту бактеріальної культури спостерігали при концентраціях бактерициду 2%.

Приклад 12. Бактерицидні властивості додецилбензолсульфонату ОГМГ у складі лакофарбових покриттів.

Додецилбензолсульфонат ОГМГ, одержаний за методом, описаним в прикладі 2, розчиняли в лакофарбовому розчиннику Р-4, або в його замініку - суміші ксилол-бутанол (1:1) і вводили до складу емалей марки ХС-791 і ЕП-72, які використовують для захисту металевих конструкцій, що експлуатуються в морській та прісній воді при високій швидкості обтікання водою. Вміст бактерициду складав 1-3% ваг. від сухої маси емалей. Зразки металевих пластин фарбували, висушували і досліджували їх бактерицидні властивості по відношенню до музейного штаму культури *S. albicans* за методикою, описаною у прикладі 10.

Результати досліджень показали відсутність росту бактеріальної культури на зразках, що були покриті композиціями з вмістом додецилсульфонату ОГМГ вище 1.5%.

Приклад 13. Бактерицидні властивості 4-амінофенол-2-сульфонату ПГМГ в поліамідних плівках.

4-амінофенол-2-сульфонат ПГМГ змішували з порошком поліаміду Rilsan 12 (ARKEMA) в діапазоні концентрацій 0.5-2% ваг. і виготовляли полімерні плівки гарячим пресуванням при 240°C.

Відсутність росту бактеріальної культури (*T. mentagrophytes*) на поверхні плівок спостерігали при концентраціях бактерициду 1%.

Приклад 14. Бактерицидні властивості п-толуолсульфонату ПГМГ (прототип).

Виготовляли плівки поліаміду Rilsan 12 з аналогічним вмістом бактерициду - п-толуолсульфонатом ПГМГ.

Відсутність росту бактеріальної культури (*T. mentagrophytes*) на поверхні плівок спостерігали при концентраціях бактерициду вище 1.5%.

Таким чином, результати біологічних досліджень свідчать, що отримані продукти можуть бути використані як біоцидні, дезінфікуючі або стерилізуючі засоби, в тому числі і в складі лакофарбових, полімерних покриттів та матеріалів.