

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202292473** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2022.11.30**

(51) Int. Cl. **C08G 73/02 (2006.01)**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.03.27**

---

**(54) ГОМОГЕННЫЙ ПОЛИ(АЛКИЛЕН)ГУАНИДИН И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

---

(31) **17000505.2**

(72) Изобретатель:

(32) **2017.03.28**

**Флексиг Франк, Флексиг Томас (CH)**

(33) **EP**

(62) **201992279; 2018.03.27**

(74) Представитель:

(71) Заявитель:

**Медведев В.Н. (RU)**

**ФЛЕКСИГ ТОМАС (CH)**

---

(57) Изобретение относится к способу получения поли(алкилен)гуанидинов, включающему, по меньшей мере, следующие стадии, на которых а) обеспечивают алкилендиамин формулы  $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-NH}_2$ , где  $m=4\text{-}12$ , в частности 6-10, в реакционной емкости и нагревают алкилендиамин до температуры, большей или равной температуре плавления указанного алкилендиамина, обычно до температуры, лежащей в диапазоне от 25 до 115°C, предпочтительно от 55 до 110°C, с формированием расплава алкилендиамина; б) добавляют порциями соль гуанидина, в частности гуанидин-HCl, и проводят реакцию с алкилендиамином до завершения формирования мономеров (алкилен)гуанидина; в) преобразуют полученные на стадии б) мономеры, по меньшей мере, при минимальной температуре, обеспечивающей начало полимеризации для формирования заданного поли(алкилен)гуанидина, до завершения формирования поли(алкилен)гуанидина; при этом стадии а) и б) получения мономеров (алкилен)гуанидина проводят при температуре, меньшей минимальной температуры полимеризации, и все стадии способа проводят при перемешивании. Другой аспект изобретения относится к получаемому описанным выше способом гомогенному поли(алкилен)гуанидину с содержанием по меньшей мере 85 мас.%, в частности по меньшей мере 90 или 97 мас.%, заданного линейного поли(алкилен)гуанидина, молекула которого включает 3-14, предпочтительно 4-10, алкиленмономерных звеньев, в качестве основного продукта, и с содержанием побочных продуктов, в частности разветвленных изомеров этого поли(алкилен)гуанидина, самое большее 15, 10 или 3%.

**202292473**

**A1**

**A1**

**202292473**

## ГОМОГЕННЫЙ ПОЛИ (АЛКИЛЕН) ГУАНИДИН И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В принципе, известны различные способы получения поли(алкилен) гуанидинов, включающие, обычно, прямое превращение алкилендиамин в ходе реакции с гидрохлоридом гуанидина в полимер при относительно высокой температуре, превышающей минимальную температуру полимеризации для заданного поли(алкилен) гуанидина, например, при температуре плавления гидрохлорида гуанидина, равной 180°C. Такие способы описаны, например, в DE 102009060249 A1, WO 1999054291 A1 и DE 102009060249 B4.

Недостаток этих традиционных способов состоит, например, в том, что из-за высокой температуры реакции и большой вязкости гидрохлорида гуанидина или реакционной смеси при этой температуре, с одной стороны, происходит интенсивное образование аммиака в ходе реакции конденсации, а с другой стороны, удаление газов не может производиться достаточно быстро и управляемо.

Кроме этого, при этой высокой температуре практически одновременно существуют смеси алкиленовых мономеров и различных полимерных молекул с небольшой степенью полимеризации в качестве эдуктов, что дает большой набор возможных путей реакции и целый спектр потенциальных конечных продуктов.

Эти и другие отрицательные эффекты приводят к тому, что в ходе осуществления традиционных способов образуются не только линейные поли(алкилен) гуанидины с заданной длиной цепи, но и значительная доля соединений с более короткой и более длинной цепью и, в частности, значительная доля (обычно, по меньшей мере, 20%) разветвленных изомеров поли(алкилен) гуанидина.

Однако, гетерогенные продукты, в частности, с большой долей изомеров, для многих вариантов применения являются нежелательными, так как существенные свойства поли(алкилен) гуанидинов, такие как способность к биоразложению, активность и т.д., зависят от структурных параметров, таких как величина молекулы, доля изомеров, степень разветвленности и т.д., и поэтому для таких гетерогенных продуктов не могут быть установлены достаточно достоверно.

На этом основании главной задачей настоящего изобретения является обеспечение нового способа получения определенного поли(алкилен) гуанидина, в котором описанные недостатки

известного уровня техники в значительной степени или полностью устранены, и обеспечение соответствующих гомогенных продуктов, в частности, с малым содержанием изомеров.

Эти задачи согласно изобретению решены посредством способа по пункту 1 и производимого этим способом продукта – поли(алкилен)гуанидина по пункту 12 формулы изобретения.

#### ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Соответствующий изобретению способ получения поли(алкилен)гуанидинов по пункту 1 включает, по меньшей мере, следующие стадии, на которых:

а) обеспечивают алкилендиамин формулы  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$ , где  $m$  равен целому числу от 4 до 12, в реакционной емкости и нагревают алкилендиамин до температуры, большей или равной температуре плавления данного алкилендиамина, обычно, до температуры, лежащей в диапазоне от  $25^\circ\text{C}$  до  $115^\circ\text{C}$ , предпочтительно, от  $55^\circ\text{C}$  до  $110^\circ\text{C}$ , с формированием расплава алкилендиамина;

б) добавляют порциями соль гуанидина (в твердой форме, в частности, в форме частиц) и проводят реакцию с алкилендиамином до завершения формирования мономеров (алкилен)гуанидина;

с) преобразуют полученные на стадии б) мономеры, по меньшей мере, при минимальной температуре, обеспечивающей начало полимеризации для формирования заданного поли(алкилен)гуанидина, до завершения формирования поли(алкилен)гуанидина;

при этом, стадии а) и б) получения мономеров (алкилен)гуанидина проводят при температуре, меньшей минимальной температуры полимеризации, и все стадии способа проводят при перемешивании.

Применяемый алкилендиамин формулы  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$ , где  $m$  равен целому числу от 4 до 12, в частности, от 6 до 10, охватывает, в частности, соединения с четным числом атомов углерода, такие как тетраметилендиамин, гексаметилендиамин, октаметилендиамин, декаметилендиамин и додекаметилендиамин, однако, ими не ограничивается.

При необходимости, также может быть применена смесь диаминов, например, двух или более разных диаминов указанной выше формулы.

Применяемая соль гуанидина, в принципе, может представлять собой любую соль органической или, предпочтительно, неорганической кислоты. Предпочтительно, речь идет о фосфате гуанидина или галогениде гуанидина, особенно предпочтительно,

хлориде гуанидина, который также (особенно в торговой сфере) именуется гидрохлорид гуанидина.

Получение мономеров на стадии b), в принципе, может быть проведено при температуре, лежащей в диапазоне от 20°C до 115°C, более конкретно, при температуре от 25°C до 110°C. Обычно, температура лежит в диапазоне от 41°C до 110°C, предпочтительно, в диапазоне от 65°C до 95°C. Оптимальная температура реакции зависит, помимо прочего, от конкретного алкилендиамин.

В случае тетраметилендиамина стадию b) проводят, предпочтительно, при температуре, лежащей в диапазоне от 20°C до 70°C; в случае гексаметилендиамина, предпочтительно, при температуре, лежащей в диапазоне от 60°C до 80°C; в случае октаметилендиамина, предпочтительно, при температуре, лежащей в диапазоне от 70°C до 90°C; и в случае декаметилендиамина, предпочтительно, при температуре, лежащей в диапазоне от 75°C до 90°C.

Получение мономеров на стадии b) обычно проводят в течение времени от 15 мин до 20 ч или 25 ч, предпочтительно, от 30 мин до 6 ч до тех пор, пока не завершится формирование мономеров (алкилен)гуанидина.

Термин «мономер (алкилен)гуанидина» в контексте настоящего документа не включает олигомерные или преполимерные элементы. Поскольку стадию b) проводят при температуре, меньшей минимальной температуры полимеризации, формирование элементов большего размера, таких как олигомеры и (пре)полимеры, до стадии c) полностью или в значительной мере предотвращается.

Минимальная температура полимеризации зависит от заданных используемых алкилендиаминов и от заданного конечного продукта – поли(алкилен)гуанидина. Как правило, минимальная температура полимеризации составляет, по меньшей мере, 120°C.

Окончание формирования мономеров на стадии b) характеризуется окончанием образования и выделения NH<sub>3</sub> и может быть установлено оптически по окончанию образования пены из-за выделения NH<sub>3</sub>. При необходимости, в реакционной емкости на определенный период времени создают разрежение, чтобы содействовать образованию пены и, таким образом, активизировать высвобождение NH<sub>3</sub>.

Помимо этого, конечно, окончание формирования мономеров может быть установлено путем анализа реакционной смеси, например, путем (неоднократного) отбора проб, оценки доли

заданного мономерного продукта и/или определения момента времени, с которого эта доля уже больше не изменяется.

В одном из вариантов осуществления соответствующего изобретению способа на стадии b) в реакционной емкости в течение времени от 10 до 240 мин, обычно, от 15 до 90 мин имеет место давление, лежащее в диапазоне от 2 мбар до 4000 мбар, предпочтительно, от 10 мбар до 1000 мбар.

При необходимости, непрореагировавший на стадии b) алкилендиамин перед стадией c) может быть удален, в частности, отогнан. Это осуществляют, предпочтительно, также при разрежении. Надлежащие условия могут быть без труда установлены путем обычных экспериментов. Например, алкилендиамин может быть отогнан при давлении в реакторе от 10 мбар и температуре до 60°C.

Полимеризацию или, более точно, поликонденсацию на стадии c), обычно, проводят в течение времени от 30 мин до 25 ч, предпочтительно, от 30 мин до 6 ч или от 30 мин до 10 ч.

Окончание формирования заданного поли(алкилен)гуанидина может быть установлено, например, путем анализа реакционной смеси, например, путем отбора проб и оценки доли заданного полимерного продукта (например, методом LC-MS (жидкостной хроматографии/масс-спектрометрии) и/или определения азота, как описано далее более подробно) и/или установления момента времени, в который полимерный продукт характеризуется молярной массой (в Дальтонах) и/или длиной цепи (числом мономерных звеньев), лежащими в заданном диапазоне.

Осуществление данного способа может быть без труда оптимизировано и стандартизировано, например, путем изменения времени реакции и температуры реакции в пределах приводимых в данном описании диапазонов так, чтобы посредством задания и регулирования параметров реакции целевой полимерный продукт можно было получать воспроизводимым образом при оптимальных условиях.

При необходимости, соответствующий изобретению способ после стадии c) может включать дополнительные стадии, направленные на дополнительную обработку продукта, например, отделение непрореагировавших исходных материалов или побочных продуктов.

Один из конкретных вариантов осуществления соответствующего изобретению способа включает, по меньшей мере, следующие стадии, на которых:

а) обеспечивают алкилендиамин формулы  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$ , где  $m=4-12$ , в частности, 6-10, в реакционной емкости, предпочтительно, реакторе под давлением, и нагревают алкилендиамин до температуры, большей или равной температуре плавления указанного алкилендиамина, обычно, до температуры, лежащей в диапазоне от  $41^\circ\text{C}$  до  $90^\circ\text{C}$ , предпочтительно, от  $55^\circ\text{C}$  до  $80^\circ\text{C}$ , с формированием расплава алкилендиамина;

б) добавляют порциями соль гуанидина, например, гидрохлорид гуанидина, в твердой форме и проводят реакцию с алкилендиамином при перемешивании и при температуре, лежащей в диапазоне от  $41^\circ\text{C}$  до  $110^\circ\text{C}$ , предпочтительно, от  $65^\circ\text{C}$  до  $95^\circ\text{C}$ , в течение времени от 15 мин до 25 ч, предпочтительно, от 30 мин до 6 ч до завершения формирования мономеров (алкилен) гуанидина;

с1) нагревают при перемешивании полученные на стадии б) мономеры до минимальной температуры, обеспечивающей начало полимеризации для формирования заданного поли(алкилен) гуанидина;

с2) выдерживают реакционную смесь при этой температуре в течение заданного периода времени, обычно, от 5 мин до 6 ч, предпочтительно, от 10 до 90 мин;

с3) медленно/постепенно увеличивают температуру реакции, обычно, шагами, по около  $5^\circ\text{C}$ , после каждого шага выдерживают реакционную смесь при данной повышенной температуре в течение заданного периода времени, обычно, от 5 мин до 6 ч, предпочтительно, от 10 до 90 мин;

с4) выдерживают реакционную смесь при заданной максимальной температуре в течение заданного периода времени, обычно, от 110 до 180 мин, предпочтительно, от 120 до 160 мин;

с5) уменьшают температуру реакционной смеси на заданную величину до температуры, меньшей, чем максимальная температура, и большей, чем минимальная температура полимеризации, и выдерживают реакционную смесь при этой температуре в течение заданного периода времени;

с6) охлаждают реакционную смесь до температуры, меньшей минимальной температуры полимеризации, для завершения полимеризации с обеспечением непосредственного получения заданного гомогенного поли(алкилен) гуанидина;

при этом, стадии а) и б) проводят при температуре, меньшей минимальной температуры полимеризации, и все стадии способа от а) до с) проводят при перемешивании.

В соответствующем изобретению способе молярное отношение

алкилендиамин к соли гуанидина, обычно, составляет 1,2:1, более конкретно, лежит в диапазоне от 1,2:1 до 1:1, предпочтительно, от 1,1:1 до 1:1, более предпочтительно, от 1,05:1 или 1,02:1 до 1:1, и, особенно предпочтительно, составляет около 1:1.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к получаемым соответствующим изобретению способом гомогенным продуктам.

Эти поли(алкилен)гуанидины характеризуются содержанием, по меньшей мере, 85% масс., обычно, меньшей мере, 90% масс., в частности, меньшей мере, 95% масс. или 97% масс. заданного линейного поли(алкилен)гуанидина, молекула которого включает 3–14, предпочтительно, 4–10 или 6–8 алкиленмономерных звеньев, в качестве основного продукта и содержанием побочных продуктов, в частности, разветвленных изомеров этого поли(алкилен)гуанидина, самое большее, 15% (в данной заявке в отношении доли изомеров именуемый также продукт «с уменьшенным содержанием изомеров»), 10% (продукт «обедненный изомерами»), 5% или 3% (продукт «не содержащий изомеры»).

В противоположность этому, поли(алкилен)гуанидины, получаемые обычным способом известного уровня техники, как правило, характеризуются намного большим содержанием изомеров (обычно, более 20%, в отдельных случаях даже до 70% изомеров).

В одном конкретном варианте осуществления соответствующего изобретению способа получают поли(алкилен)гуанидин, средняя молекулярная масса которого лежит в диапазоне от 500 до 15000, в частности, от 500 до 5000 дальтон, при этом, самое большее, 15%, предпочтительно, самое большее, 10%, особенно предпочтительно, самое большее, 3% молекул полимера имеют молекулярную массу, отличную от указанной средней молекулярной массы.

#### Пример 1

Производство и определение параметров поли(гексаметилен)гуанидина

Эдукты гексаметилендиамин (HMDA) и гидрохлорид гуанидина (GHC) отвесили в молярном соотношении 1:1.

HMDA поместили в реактор, GHC в порошкообразной или кристаллической форме поместили в промежуточную емкость. Реактор нагрели до внутренней температуры (IT) 60°C и при полном расплавлении HMDA включили мешалку. По достижении этой IT отрегулировали температуру равной 65°C при постоянном перемешивании.

При постоянной температуре дозировали GHS из промежуточной емкости. Сразу же началось выделение аммиака. Пенообразование и температуру контролировали, если нужно, изменяли вводимую порцию и/или включали охлаждение. Температура реакции не должна выходить за границы диапазона от 60°C до 80°C, предпочтительно, лежать в диапазоне 60–70°C.

По окончании добавления GHS пенообразование заметно уменьшилось, температура установилась на уровне 65°C. После увеличения частоты вращения мешалки и приложения разрежения от 10 мбар до 950 мбар, предпочтительно, от 200 мбар до 600 мбар, снова началось небольшое пенообразование. Как только давление стало постоянным, и никакого пенообразования или появления пузырьков не наблюдалось, температуру увеличили до IT 80°C, частоту вращения мешалки увеличили до максимальной. Через 20 мин разрежение сняли, частоту вращения мешалки снова уменьшили. В это время формирование мономеров было завершено.

Отбрали пробу содержимого реактора и проверили содержание HMDA. При слишком большом остаточном содержании HMDA давление в реакторе может быть снижено, например, на 10 мбар, и HMDA может быть отогнан при температуре 60°C.

Для проведения полимеризации температуру IT в устройстве увеличили до 120°C при перемешивании, постоянную температуру поддерживали 1 ч. Затем провели медленное пошаговое увеличение температуры по 5°C до 140°C, при этом, на каждом шаге температуру выдерживали постоянной 30 мин. При 140°C проводили реакцию в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. Затем температуру снова пошагово увеличивали по 5°C до 150°C. После первой стадии температуру выдерживали 1 ч, затем еще 2 ч выдерживали при 150°C и увеличенной частоте вращения мешалки. Затем температуру уменьшили до 120°C и выдержали еще один час.

Для завершения полимеризации провели охлаждение до IT менее 95°C при максимально интенсивном перемешивании.

Определение параметров продукта провели методом LC-MS и определения азота.

Теоретическое содержание азота ( $N_{\text{норм}}$ ) для «идеального» (линейного) полимера с заданной средней молекулярной массой и степенью полимеризации, а также соответствующих разветвленных изомеров, можно вычислить на основании соответствующих структурных формул и сравнить с фактическим содержанием азота ( $N_{\text{факт}}$ ) полученного полимера. Теоретическое содержание азота для

изомеров всегда выше, поэтому величина превышения содержания азота (по сравнению с  $N_{\text{норм}}$ ) представляет собой критерий для оценки содержания соответствующего изомера.

В нижеследующих таблицах в сравнении приведены характерные параметры продукта для различных проб.

Пробы, обозначенные Labor Test 1 и Labor Test 2, получены способом настоящего изобретения, другие пробы – различными известными способами. Важнейшие параметры способа также указаны в таблице 1.

Таблица 1

Оценка средней степени полимеризации методами LC-MS, MALDI-TOF\*, GC

Проба	Способ	Температура	Температура	Температура	Время	Полимер
	Агрегатное состояние эдукта	расплава	мономер	макс.	всего часов	мин/макс/сред
Labor Test 1	HMDA жидкость GHC твердый	55	70	150	6	n4/n8/n6
Labor Test 2	HMDA жидкость GHC твердый	55	65	145	8	n3/n8/n5
China Pulver 1000	HMDA жидкость GHC жидкость	180	180	210	7	n4/n11/n6
China Kristall 1000	HMDA жидкость GHC жидкость	180	140	190	6	n4/n10/n6
Labor Test 36/182	HMDA жидкость GHC жидкость	180	130	190	5	n27/n199/n72
Labor Test 36/184	HMDA жидкость GHC жидкость	180	130	230	5	n32/n24/n82
Labor Test 36/192	HMDA жидкость GHC жидкость	180	130	190	3	n16/n160/n54

\*MALDI-TOF – Matrix Laser Desorption Ionization – Time-Of-Flight Mass Spectrometry, ионизация лазерной десорбцией с использованием матрицы/время-пролетная масс-спектрометрия

Таблица 2

Сравнение теоретического содержания азота ( $N_{\text{норм}}$ ) для «идеального» (линейного) полимера с заданной средней молекулярной массой и степенью полимеризации с фактическим содержанием азота ( $N_{\text{факт}}$ ) полученного полимера, измеренного

методом DumaTherm (DUMATHERM® Stickstoff-Schnellbestimmung nach DUMAS von Hersteller Gerhardt) для 1 г полимера

Проба	Агрегатное состояние эдукта	N <sub>норм</sub>	N <sub>факт</sub>	Mw D полимера
Labor Test 1	HMDA жидкость/GHC твердый	245,72	281,3	1083,30
Labor Test 2	HMDA жидкость/GHC твердый	247,53	265,8	905,60
China Pulver 1000	HMDA жидкость/GHC жидкость	245,72	378,2	1083,30
China Kristall 1000	HMDA жидкость/GHC жидкость	245,72	344,6	1083,30
Labor Test 36/182	HMDA жидкость/GHC жидкость	237,30	316,2	12811,44
Labor Test 36/184	HMDA жидкость/GHC жидкость	237,21	321,8	14588,44
Labor Test 36/192	HMDA жидкость/GHC жидкость	237,56	324,6	9612,84

Таблица 3

Определение соответствующих долей изомеров и (линейного) полимера на основании измеренного превышения содержания азота в зависимости от степени полимеризации

Проба	Агрегатное состояние эдукта	Полимер %	Изомер %	Mw D полимера
Labor Test 1	HMDA жидкость/GHC твердый	85,52%	14,48%	1083,30
Labor Test 2	HMDA жидкость/GHC твердый	92,62%	7,38%	905,60
China Pulver 1000	HMDA жидкость/GHC жидкость	46,09%	53,91%	1083,30
China Kristall 1000	HMDA жидкость/GHC жидкость	59,76%	40,24%	1083,30
Labor Test 36/182	HMDA жидкость/GHC жидкость	66,75%	33,25%	12811,44
Labor Test 36/184	HMDA жидкость/GHC жидкость	64,34%	35,66%	14588,44
Labor Test 36/192	HMDA жидкость/GHC жидкость	63,36%	36,64%	9612,84

Очевидно, что пробы, полученные способом, соответствующим изобретению, характеризуются намного меньшим содержанием изомеров, чем пробы, полученные известными способами.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Поли(алкилен) гуанидин, содержащий, по меньшей мере, 85% масс., 90% масс. или 97% масс. линейного поли(алкилен) гуанидина, молекула которого включает 3–14 алкиленмономерных звеньев, в качестве основного продукта, и имеющий содержание побочных продуктов самое большее 15%, 10%, 5% или 3%.

2. Поли(алкилен) гуанидин по п. 1, средняя молекулярная масса которого составляет от 500 до 15000 дальтон, при этом самое большее 15%, самое большее 10%, или самое большее 3% молекул полимера имеют молекулярную массу, отличную от указанной средней молекулярной массы.

3. Поли(алкилен) гуанидин по п. 1, в котором побочные продукты представляют собой разветвленные изомеры поли(алкилен) гуанидина.

4. Поли(алкилен) гуанидин по п. 2, имеющий среднюю молекулярную массу от 500 до 5000 дальтон.

5. Поли(алкилен) гуанидин по п. 1, содержащий, по меньшей мере, 85% масс. заданного линейного поли(алкилен) гуанидина, молекула которого включает 4–10 алкиленмономерных звеньев, в качестве основного продукта, и имеющий содержание побочных продуктов самое большее 15%, и имеющий среднюю молекулярную массу от 500 до 5000 дальтон, причем самое большее 15% молекул полимера имеют молекулярную массу, отличную от указанной средней молекулярной массы.

6. Поли(алкилен) гуанидин по п. 5, содержащий, по меньшей мере, 90% масс. или 97% масс. линейного поли(алкилен) гуанидина с 4–10 алкиленмономерными звеньями, в качестве основного продукта, и содержащий самое большее 10% разветвленных изомеров поли(алкилен) гуанидина.

7. Поли(алкилен) гуанидин по п. 5 или 6, в котором содержание побочных продуктов в виде разветвленных изомеров поли(алкилен) гуанидина составляет не более 3%.

8. Поли(алкилен) гуанидин по любому из пунктов 1–7, полученный способом получения поли(алкилен) гуанидинов, включающим, по меньшей мере, следующие стадии, на которых:

а) обеспечивают алкилендиамин формулы  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$ , где  $m=4-12$ , в реакционной емкости и нагревают алкилендиамин до температуры, большей или равной температуре плавления указанного алкилендиамина от 25°C до 115°C с формированием расплава алкилендиамина;

б) добавляют порциями соль гуанидина и проводят реакцию с алкилендиамином до завершения формирования мономеров (алкилен)гуанидина, определяемого окончанием выделения  $\text{NH}_3$ ;

с) преобразуют полученные на стадии б) мономеры, по меньшей мере, при минимальной температуре, обеспечивающей начало полимеризации для формирования поли(алкилен)гуанидина, где минимальная температура полимеризации составляет по меньшей мере  $120^\circ\text{C}$ , до завершения формирования поли(алкилен)гуанидина, определяемого посредством анализа реакционной смеси;

причем молярное отношение алкилендиамина к соли гуанидина составляет от 1,2:1 до 1:1, и стадии а) и б) формирования мономеров (алкилен)гуанидина проводят при температуре, меньшей минимальной температуры полимеризации, и все стадии способа проводят при перемешивании.

По доверенности

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 21383/PCT K	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Formblatt PCT/ISA/220 sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2018/057809	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 27 März 2018 (27-03-2018)	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 28 März 2017 (28-03-2017)
Anmelder  FLECHSIG, Thomas		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der **Sprache** beruht die internationale Recherche auf

- der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde  
 einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache \_\_\_\_\_, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (Regeln 12.3 a) und 23.1 b)).

b.  Dieser internationale Recherchenbericht wurde erstellt unter Berücksichtigung der **Berichtigung eines offensichtlichen Fehlers**, die nach Regel 91 von dieser Behörde genehmigt wurde bzw. dieser Behörde mitgeteilt wurde (Regel 43.6*bis*. (a)).

c.  Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** siehe Feld Nr. I.

2.  **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld Nr. II).

3.  **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld Nr. III).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

- wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.  
 wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

- wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.  
 wurde der Wortlaut nach Regel 38.2 in der in Feld Nr. IV angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann dieser Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

**6. Hinsichtlich der Zeichnungen**

- a. ist folgende Abbildung der **Zeichnungen** mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_  
 wie vom Anmelder vorgeschlagen  
 wie von der Behörde ausgewählt, weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.  
 wie von der Behörde ausgewählt, weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.
- b.  wird keine der Abbildungen mit der Zusammenfassung veröffentlicht.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C08G73/02  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99/54291 A1 (P O C OIL INDUSTRY TECHNOLOGY [AT]; SCHMIDT OSKAR [AT]) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 1 - Zeile 2; Ansprüche 1-5 Beispiel 3	1-13
A	----- US 2 325 586 A (BOLTON ELMER K ET AL) 3. August 1943 (1943-08-03) Seite 1, linke Spalte, Zeile 1 - Zeile 11; Ansprüche 1-15 Beispiel 3	1-13
A	----- EP 1 551 903 A1 (PROGETTO IDEA S P A [IT]) 13. Juli 2005 (2005-07-13) Absatz [0001]; Ansprüche 1-30 Beispiel 1 Absatz [0047] -----	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

18. Juni 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/07/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Paulus, Florian

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/057809

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9954291	A1	28-10-1999	AT 406163 B 27-03-2000
			AU 3588299 A 08-11-1999
			WO 9954291 A1 28-10-1999
-----			
US 2325586	A	03-08-1943	KEINE
-----			
EP 1551903	A1	13-07-2005	AT 357469 T 15-04-2007
			AU 2003279567 A1 30-06-2004
			EP 1551903 A1 13-07-2005
			WO 2004052961 A1 24-06-2004
-----			