



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 81866

(13) C2

(51) МПК (2006)

A01N 57/20 (2006.01)

A01N 25/10

A01P 15/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) СИНЕРГІЧНА КОМПОЗИЦІЯ, ЗАСТОСУВАННЯ ЇЇ ЯК БІОЦИДУ, СПОСІБ ОБРОБКИ ВОДНИХ СИСТЕМ ЗАРАЖЕНИХ МІКРООРГАНІЗМАМИ ТА СИСТЕМ, ЩО МІСТЯТЬ СОЛЕВІДКЛАДЕННЯ**

1

(21) a200608674

(22) 03.02.2005

(24) 11.02.2008

(86) PCT/GB2005/000373, 03.02.2005

(31) 0402395.8

(32) 03.02.2004

(33) GB

(72) ТАЛБОТ РОБЕРТ ЕРІК, ДЖОНС КРІСТОФЕР
РЕЙМОНД

(73) РОДІА ЮК ЛІМІТЕД

(56) WO 9933345, A, 08.07.1999

EP 0861846, A, 02.09.1998

EP 0491391, A, 24.06.1992

WO 0021892, A, 20.04.2000

(57) 1. Синергична композиція, що містить:

(i) тетракис(гідроксialкіл)фосфонієву сіль (ТГФ сіль) та

(ii) біопросочення, де біопросочення містить полімер ненасиченої карбонової кислоти або співполімер ненасиченої карбонової кислоти з сульфоновною кислотою, причому згаданий полімер чи співполімер або закінчується вінілфосфоновною кислотою (ВФК) чи вініліден-1,1-дифосфоновною кислотою (ВДФК), або містить такі мономери, включені в полімерний ланцюг.

2. Композиція за п. 1, в якій ТГФ сіль це тетракис(гідроксиметил)фосфоній сульфат.

3. Композиція за п. 1, в якій ТГФ сіль це тетракис(гідроксиметил)фосфоній фосфіт, бромід, фторид, хлорид, фосфат, карбонат, ацетат, формиат, цитрат, борат та силікат.

4. Композиція за будь-яким з пп. 1-3, де полімером чи співполімером біопросочення є поліакрилат чи акрилат-сульфонатний співполімер.

5. Композиція за п. 4, в якій біопросочення - це ВФК кінцевомодифікований полімер або ВДФК кінцевомодифікований полімер або поліакрилат, що включає ВФК і/або ВДФК мономери.

6. Композиція за п. 4, в якій біопросочення - це ВФК кінцевомодифікований полімер або ВДФК кінцевомодифікований полімер або акрилат-сульфонатний співполімер, що включає ВФК і/або ВДФК мономери.

7. Композиція за будь-яким з пп. 5 чи 6, у якій відношення ВФК чи ВДФК полімеру чи

2

співполімеру знаходиться в діапазоні від 1 до 50 % по масі, основане на активних твердих речовинах та від 1 до 74 % ТГФ сольового утворення.

8. Композиція за п. 7, у якій відношення знаходиться в діапазоні від 1 до 25 % по масі.

9. Композиція за п. 8, у якій відношення знаходиться в діапазоні від 1 до 5 % по масі.

10. Застосування композиції за будь-яким з пп. 1-9, як біоциду.

11. Застосування композиції за п. 10 як проти планктонних (вільноплаваючих), так і/або наростових (прикріплених) бактерій.

12. Застосування композиції за будь-яким з пп. 10 або 11 для зниження рівня звичайних гетеротрофних бактерій і/або сульфатвідновлюючих бактерій у воді.

13. Спосіб обробки заражених водних систем або схильних до зараження такими мікроорганізмами як бактерії, грибки або водорості шляхом додавання до згаданої системи разом чи окремо біоцидно активної кількості ТГФ солі та біопросочення, де біопросочення містить полімер ненасиченої карбонової кислоти чи співполімер ненасиченої карбонової кислоти із сульфоновною кислотою, причому згаданий полімер чи співполімер або закінчується вінілфосфоновною кислотою (ВФК) чи вініліден-1,1-дифосфоновною кислотою (ВДФК), або містить такі мономери, включені в полімерний ланцюг, що вбивають принаймні деякі зі згаданих мікроорганізмів.

14. Спосіб обробки водних систем, що містять чи контактують з відкладеннями сульфідів металів, шляхом додавання до згаданої системи, окремо чи разом, ТГФ солі та біопросочення, в якому біопросочення містить полімер ненасиченої карбонової кислоти чи співполімер ненасиченої карбонової кислоти з сульфоновною кислотою, згаданий полімер чи співполімер або закінчується вінілфосфоновною кислотою (ВФК) чи вініліден-1,1-дифосфоновною кислотою (ВДФК), або містить такі мономери, включені в полімерний ланцюг таким чином, що розчиняють принаймні частину згаданого відкладення.

15. Спосіб за п. 13, де відкладення є відкладеннями сульфідів заліза.

(13) C2

(11) 81866

(19) UA

Цей винахід стосується синергічної біоцидної та метало сульфід розчинюючої композиції.

Даний винахід є вибраним винаходом, що має відношення до нашої опублікованої [РСТ заявки WO 99/33345].

Згадана WO 99/33345 розкриває синергічні біоцидні композиції, що включають "ТГФ", неповерхневоактивну біопропитку, сумісну з "ТГФ", та необов'язково поверхнево-активну речовину (ПАР).

Термін "ТГФ" визначений в WO 99/33345 має значення або тетракіс(гідроксіалкіл)фосфонієва сіль або тріс(гідроксіалкіл)фосфін. З метою уникнення непорозумінь, в подальшому ми будемо згадувати їх як "ТГФ сіль" або "ТГФ" відповідно.

Приклади неповерхнево-активної біопропитки розкриті в згаданій WO 99/33345 включають фосфорильовані похідні карбонових кислот, наприклад, фосфорильовані теломери розкриті в наших опублікованих [Європейських заявках EP-A-0491391 та EP-A-0861846].

Інші не поверхнево-активні біопропитки розкриті в згаданій WO 99/33345 включають співполімер N,N,N',N'-тетраметил-1,2-діаміноетану з 2,2'-діхлоретилловим ефіром. Він є комерційно доступним під торговою назвою WSCP, під якою і буде згадуватись в подальшому.

Приклади використання ПАР, розкриті в згаданій WO 99/33345, включають сульфоровані (аніонні) ПАР та катіонні ПАР як створені на основі четвертинних амонійних сполук так і неіонних, амфотерних, а також напівполярних ПАР.

Несподівано ми знайшли, що коли біопропиткою є полімер чи співполімер, фосфорильовані по кінцевих ланках, він діє синергічно з ТГФ сіллю значно підвищуючи її біоцидну дію як проти планктонних (вільноплаваючих) так і проти наростових (прикріплених) бактерій.

Також несподівано було знайдено, що коли біопропиткою є полімер чи співполімер, фосфорильовані по кінцевих ланках, він діє синергічно з ТГФ сіллю підвищуючи її дію в розчиненні сульфідів металів, особливо сульфиду заліза.

Відповідно, даний винахід описує синергічну композицію, яка містить: (i) ТГФ сіль (як було визначено вище) та (ii) біопропитку де біопропитка містить полімер ненасиченої карбонової кислоти або співполімер ненасиченої карбонової кислоти з сульфоновою кислотою. Згаданий полімер чи співполімер або закінчується моно- чи дифосфорильованою ненасиченою карбоною кислотою або містить включення таких мономерів в полімерному ланцюгу.

Синергічна композиція може бути синергічною біоцидною композицією і/або синергічною металосульфід (наприклад сульфід заліза) розчиняючою композицією.

Переважно, ТГФ сіль - тетракіс(гідроксиметил)фосфоній сульфат ТГФС.

Інші ТГФ солі містять фосфіт, бромід, фторид, хлорид, фосфат, карбонат, ацетат, форміат, цитрат, борат та силікат.

Біопропитка може містити полімер ненасиченої карбонової кислоти чи співполімер ненасиченої карбонової кислоти з сульфоновою кислотою, до того ж, цей полімер чи співполімер або закінчується вінілфосфоновою кислотою (ВФК) чи вініліден-1,1-дифосфоновою кислотою (ВДФК) або містить такі мономерні ланцюги; відповідно біопропитка може бути нерегулярним співполімером, що містить ВФК і/або ВДФК мономерні ланки.

Полімером чи співполімером біопропитки можуть бути, відповідно, поліакрилат чи акрилат-сульфонатний співполімер.

Згідно з переважними втіленнями даного винаходу, біопропитка може бути або поліакрилатом, кінцевими ланками якого є вінілфосфонова кислота (надалі згадуваний як "ВФК кінцевомодифікований полімер") чи вініліден-1,1-дифосфонова кислота (надалі згадуваний як "ВДФК кінцевомодифікований полімер"), або поліакрилатом, що включає ВФК і/або ВДФК ланки.

В іншому переважному втіленні, біопропитка може бути акрилат-сульфонатним співполімером, кінцевими ланками якого є вініліден-1,1-дифосфонова кислота (надалі згадуваний як "ВДФК кінцевомодифікований співполімер") чи вінілфосфонова кислота (надалі згадуваний як "ВФК кінцевомодифікований співполімер") або акрилат-сульфонатним співполімером, що включає ВФК і/або ВДФК ланки.

У складі композиції даного винаходу переважне відношення ВФК чи ВДФК кінцевомодифікованого полімеру чи співполімеру до ТГФ солі, відображене у відсотках по вазі, знаходиться в діапазоні від 0.5 до 50% в першому випадку, та від 0.5 до 30% в другому; переважно від 1 до 25% в першому випадку, та від 1 до 20% в другому, наприклад, від 1 до 10% чи від 2 до 8%; найбільш прийнятно від 1 до 5%, наприклад від 3 до 5% (основане на активних твердих речовинах та на від 1 до 74%, наприклад 50%, активного ТГФ сольового утворення).

В одному втіленні біопропитка це ВФК кінцевомодифікований полімер або ВДФК кінцевомодифікований співполімер.

Переважне відношення ВФК кінцевомодифікованого полімеру або ВДФК кінцевомодифікованого співполімеру до ТГФ солі, відображене у відсотках по вазі, знаходиться в діапазоні від 0.5 до 50% в першому випадку, та від 0.5 до 30% в другому випадку; переважно від 1 до 25% в першому випадку, та від 1 до 20% в другому випадку, наприклад, від 1 до 10% чи від 2 до 8%; найбільш прийнятно від 1 до 5%, наприклад від 3 до 5% (основане на активних твердих речовинах та на від 1 до 74%, наприклад 50%, активного ТГФ сольового утворення).

В одному втіленні композиція може бути здійснена у формі розчину, наприклад, водного розчину.

Альтернативно композиція може поставлятися як тверда речовина, наприклад, тверда речовина, утворена нанесенням компонентів на, чи поглинанням компонентів порошковими, гранульованими чи пористими кислотними субстратами, такими як адипінова кислота, або включенням в воскоподібний субстрат.

Як зазначено вище, композиція, що відповідає даному винаходу, може бути використана як біоцид як проти планктонних (вільноплаваючих) так і проти наростових (прикріплених) бактерій.

Нами було знайдено, що композиція, яка відповідає даному винаходу, є однаково ефективною в зниженні рівня звичайних гетеротрофних бактерій та сульфатвідновлюючих бактерій у воді.

Винахід також забезпечує спосіб обробки заражених водних систем, або схильних до зараження такими мікроорганізмами як бактерії, грибки або водорості шляхом додавання до згаданої системи разом чи окремо біоцидно активної кількості ТГФ солі та біопропитки, де біопропитка містить полімер ненасиченої карбонової кислоти чи співполімер ненасиченої карбонової кислоти з сульфоновією кислотою, згаданий полімер чи співполімер закінчується моно- чи дифосфорильованою ненасиченою карбоново кислотною групою або є нерегулярним співполімером, що містить моно чи дифосфорильовану ненасичену карбонову кислоту, вбиваючи принаймні деякі зі згаданих мікроорганізмів.

Водна система може, наприклад, бути заражена наростовми і/або планктонними бактеріями. Винахід можна застосовувати для обробки аеробних систем, таких як охолоджуючі башти, паперообробні системи та систем обробки стічних вод, а також для анаеробних систем, таких як нафтові свердловини, наприклад, в процесі вторинного використання. Винахід також може бути придатним для консервації рідких будівельних розчинів та функціональних рідин, таких як буровий розчин, розчин для закачування в свердловини, розчини впливу на пласт та рідину для гідророзриву.

Як згадувалось вище, композиція, яка відповідає даному винаходу, може застосовуватись для розчинення сульфідів металів, переважно сульфиду заліза; зокрема вона може бути використана, щоб розчинити відкладення сульфиду заліза. Однак сульфідні метали можуть бути сульфідом свинцю чи сульфідом цинку або комбінацією сульфідів заліза, свинцю та цинку.

Сульфід заліза зазвичай може бути троїліт (FeS) чи пірит (FeS₂), та будь-який різновид сульфиду заліза може бути розчиненим, використовуючи цей винахід.

Тому винахід також забезпечує спосіб обробки водних систем, що містять чи контактують з відкладеннями сульфідів металів, наприклад, відкладенням сульфиду заліза, цей спосіб включає додавання до згаданої системи окремо чи разом,

ТГФ сіль та біопропитку, в якому біопропитка містить полімер ненасиченої карбонової кислоти чи співполімер ненасиченої карбонової кислоти з сульфоновією кислотою, згаданий полімер чи співполімер закінчується моно- чи дифосфорильованими ненасиченими карбоново кислотними групами або будучи нерегулярним співполімером, що містить моно- чи дифосфорильовані ненасичені карбонові кислоти, таким чином, розчиняючи принаймні частину згаданого відкладення.

Винахід може бути використаний в нафтовій та газовій промисловості, для обробки систем таких як нафтові свердловини, газові свердловини, трубопроводів, нафтоховищ та виробничого обладнання, наприклад, під час вторинного використання, та інших промислових водних системах, наприклад, у системах паперової промисловості.

Даний винахід буде проілюстрований наступними прикладами.

В прикладах аббревіатури мають наступні значення:

ВФК полімер: поліакрилат з вінілфосфорною кислотою на кінцях молекули вагою близько 4000

ВДФК співполімер: акрілат/сульфат співполімер з вініліден-дифосфорною кислотою на кінцях молекули вагою 5000-6000

ЗГБ: звичайна гетеротрофна бактерія

СВБ: сульфатвідновлююча бактерія

ВООЗ вода: Всесвітня Організація Охорони Здоров'я

Стандартна жорстка вода

(Дивись Таблицю I нижче)

СУОВ вода: Стандартна Усереднена Океанська Вода

5

(Дивись Таблицю II нижче) ТГФС: 50% водний розчин тетракіс(гідроксиметил)фосфоній сульфату WSCP співполімер N, N, N', N'-тетраметил-, 2-діаміноетан та 2,2'-дихлоретилевого ефіру

Таблиця I	
ВООЗ Стандартна жорстка вода	
1 літр містить	
CaCl ₂ (безводний)	0.305 г
MgCl ₂ 6H ₂ O	0.139 г

Таблиця II	
Стандартна Усереднена Океанська Вода	
5 літрів містить	
NaCl	122.65 г
MgCl ₂ 6H ₂ O	55.52 г
Na ₂ SO ₄	20.45 г
CaCl ₂ 2H ₂ O	7.69 г
KCl	3.68 г
NaHCO ₃	1.00 г
KBr	0.50 г
pH приведений до 8.2 додаванням 0.1N NaOH	

Приклад 1

Кількісний суспензійний тест (планктонні бактерії) в ВООЗ воді Тестований продукт Log зниження кількості звичайних

гетеротрофних бактерій (оснований на 50 м.ч. ТГФС) Період контакту

1 година	3 години
контакту	контакту

Контроль	0	0
Необроблений ТГФС	1	5.8
ТГФС/ВФК-полімер*	7.4	Повне знищення
ТГФС/ВДФК-полімер*	7.4	Повне знищення
ТТО/0.7%WSCP	3.7	7.4
Приклад 2		
Кількісний суспензійний тест у схильній до зараження воді Тестований продукт Log зниження величин для 75 м.ч.		

	ТГФС/3години	
	ЗГБ	СІБ
Контроль	0	0
Необроблений ТГФС	3.8	3
ТГФС/ВФК-полімер*	5.1	3

Приклад 3
 Біоплівкові (наростові) тести: свіжа вода (ВООЗ)
 Тестований продукт Життєздатні бактерії (ЗГБ) після 75 м.ч.

	ТГФС 3-годинної витримки	
Контроль	1·10 ⁵	
Необроблений ТГФС	1·10 ⁵	
ТГФС/ВФК-полімер*	1·10 ²	
ТГФС/ВДФК-полімер*	<10	
ТГФ/2% Сульфований ПАР (а)	1·10 ³	

Приклад 4
 Біоплівкові тести: морська вода (СУОВ)
 Тестований продукт Життєздатні бактерії після 75 м.ч.

	ТГФС 3-годинної витримки	
	ЗГБ	СВБ
Контроль	1·10 ⁴	1·10 ⁵
Необроблений ТГФС	1·10 ²	1·10 ⁴
ТГФС/ВФК-полімер*	<10	<10
ТГФС/ВДФК-полімер*	1·10 ²	1·10 ²
ТГФ/5% четвертична аммонійна сполука (b)	1·10 ²	1·10 ³

* В кожному випадку відношення ТГФС до "полімеру" становило 50% ТГФС до 5% "полімеру", "полімер" містить 25% твердих речовин у вигляді натрієвої солі.

(а) Дінатрієва сіль змішаного моно- та діалкіл дисульфованого дифенілоксида, доступного як DOWFAX® 2A1.

(b) Алкілдиметилбензиламмоній хлорид, доступний як ЕМР1ГЕЫ®ВАС 50.

Приклад 4

Тест розчинення сульфідів заліза Наступні розчини були приготовлені:

(а) ТГФС: - ТГФС (26.6г) + деіонізованої води (73.4г)

(b) ВФК-полімер: - розчин ВФК-полімеру, що містить 20% активного інгредієнту (20г) + деіонізованої води (80г)

(c) ВДФК-полімер: - розчин ВДФК-полімеру, що містить 20% активного інгредієнту (20г) + деіонізованої води (80г)

(d) ТГФС/ 5% ВФК-полімер: - ТГФС (26.6г) + розчин ВФК-полімеру, що містить 20% активного інгредієнту (5г) + деіонізованої води (68.4г)

(e) ТГФС/ 5% ВДФК-полімер: - ТГФС (26.6г) + розчин ВДФК-полімеру, що містить 20% активного інгредієнту (5г) + деіонізованої води (68.4г)

(f) ТГФС / 20% ВФК-полімер: - ТГФС (26.6г) + розчин ВФК-полімеру, що містить 20% активного інгредієнту (20г) + деіонізованої води (53.4г)

(г) ТГФС / 20% ВДФК-полімер: - ТГФС (26.6г) + розчин ВДФК-полімеру, що містить 20% активного інгредієнту (20г) + деіонізованої води (53.4г)

До кожного з цих розчинів додавали 2 г (ретельно зваженої) ділянки відкладення сульфідів заліза (з системи впорскування води). Розчини перемішували на водяному ogrівнику при 50°C протягом 20 годин, після чого їх відфільтровували крізь зважений фільтрувальний папір. Фільтрувальний папір з осадом висушували, зважували, визначали вагу твердих залишків та вираховували % втрати ваги.

Концентрацію заліза в фільтратах вимірювали використовуючи спектрофотометр Nach DR2000.

Розчиняючий агент	РН	% втра
(а) ТГФС	3.23	6
(b) ВФК-полімер	4.54	6
(c) ВДФК-полімер	3.28	4
(d) ТГФС/ 5% ВФК-полімер	3.77	7
(e) ТГФС/ 5% ВДФК-полімер	3.13	7
фТГФС / 20% ВФК-полімер	3.94	7
(г)ТГФС / 20% ВДФК-полімер	2.99	8