



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) 173582

(13) B

(51) Int Cl<sup>5</sup> A 01 N 43/26, 43/80, 47/48, C 02 F 1/50,  
C 09 D 5/14

**Styret for det industrielle rettsvern**

---

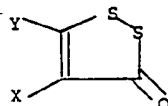
(21) Søknadsnr	880796	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	23.02.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	23.02.88	(30) Prioritet	25.02.87, GB, 8704416
(41) Alm. tilgj.	26.08.88		
(44) Utlegningsdato	27.09.93		
(71) Patentsøker	W.R. Grace & Co.-Conn, 7379 Route 32, Columbia, MD 21044, US		
(72) Oppfinner	Douglas Clarkson, Aughton, Lancs, England, GB Richard Purdie Clifford, South Wirral, Cheshire, England, GB Alan Marshall, Warrington, Cheshire, England, GB		
(74) Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Oslo		

---

(54) **Benevnelse** **Biocid blanding for behandling av vandige eller ikkevandige systemer, maling og klebemiddel inneholdende den biocide blanding, samt anvendelse av den biocide blanding**

(56) **Anførte publikasjoner** Ingen

(57) **Sammendrag** Fremgangsmåte ved behandling av et vandig eller ikkevandig system, innbefattende malinger og klebemidler, er beskrevet, som omfatter å tilsette systemet et tiolan av formel



hvor i hver av X og Y, som kan være like eller forskjellige, representerer fluor, klor eller brom i kombinasjon med et alkylen- bitiocyanat og et 2-N-alkyl-4-isotiazolin-3-on.

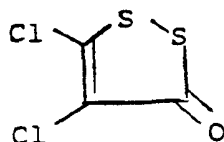
Foreliggende oppfinnelse vedrører en biocid blanding som angitt i krav 1's ingress egnet for behandling av vandige systemer, spesielt vannavkjølingssystemer og vannsystemer brukt i papirmasse og fremstilling av slik masse, såvel som  
5 ikke-vandige systemer som kan betegnes som funksjonelle væsker.

Oppfinnelsen vedrører også en maling som angitt i krav 10, et klebemiddel som angitt i krav 11, samt anvendelse som angitt i krav 12.

10 I industrielle vannavkjølingssystemer, f.eks. industrielle avkjølingstårn er vannet som blir brukt selvfølgelig ikke sterilt, noe som resulterer i at bakterier akkumulerer i systemet og dette gir meget vanlig opphav til en slimet avleiring på de overflater i systemet som kommer i direkte  
15 kontakt med avkjølingsvannet. En lignende situasjon foreligger ved dannelselse av papir, hvor slim kan avleire seg på enhver overflate som vannet kommer i kontakt med, innbefattende papirmassebadet, på papirbanen og resirkuleringsrøropplegget. Slike problemer oppstår også ved ekstraksjon  
20 og raffinering av sukker.

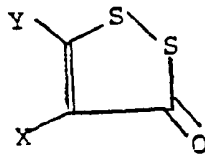
En stor mengde forskjellige mikrobiologiske kontrollmidler har blitt brukt med det formål å drepe disse bakterier og/eller hemme slimdannelse eller for å dispergere og drepe  
25 mikrobiologisk slim. Det er også behov for fungicide midler. Enkelte av de mest effektive fungicide midler er organometalliske forbindelser, spesielt tributyl-tinnforbindelser. Selv om slike forbindelser er effektive fungicide midler, er de uheldigvis også toksiske, slik at de er  
30 miljømessig uakseptable. Følgelig er det et behov for et bredt spektrum av mikrobiologiske kontrollmidler som er miljømessig akseptable.

Det er foreslått å bruke en kombinasjon av 5-okso-  
35 3,4-diklor-1,2-ditiolan (eller 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on) som har formel



og metylenbitiocyanat. Selv om det er en synergistisk effekt mellom disse to biocider, har kombinasjonen ikke noen bredspektrumskontroll. Problemet er å fremskaffe en blanding som gjør bruk av denne synergistiske effekt samtidig som den er miljømessig akseptabel. Det har overraskende blitt funnet at visse isotiazolinoner ikke bare er kompatible med ditiolan og isocyanatet, men at de dessuten ikke påvirker synergismen mellom disse uheldig, mens de gir en blanding med bredspektrumsaktivitet uten å være toksiske.

Følgelig fremskaffer foreliggende oppfinnelse et biocid for behandling av et vandig eller ikke-vandig system. Biocidet er særpreget ved det som er angitt i krav 1's karakteriserende del, nemlig at det omfatter et tiolan med formel



hvor i hver av X og Y, som kan være like eller forskjellige, representerer fluor, klor eller krom, i kombinasjon med et alkylen-bitiocyanat og et 2-N-alkyl-4-isotiazolin-3-on. Ytterligere trekk ved biocidet fremgår av kravene 2-9.

Første komponent er fortrinnsvis en hvori X og Y representerer klor, dvs. 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on. Denne forbindelse er f.eks. kjent fra japansk patentpublikasjon nr. 14294/1977. Den kan fremstilles f.eks. ved å varme opp 1,1,2,3,3,3-heksaklorprop-1-en, eller intermedietet 2,3,3-triklorpropensyre med svovel og damp (se f.eks. DE-A-3201761). De andre forbindelser kan fremstilles på lignende måte fra de tilsvarende 2,3,3-trihalo-propensyrer.

Den andre komponent som tilsettes systemet er et alkylen-bitiocyanat. Det foretrukne tiocyanat som brukes er etylenbitiocyanat og metylenbitiocyanat, som er spesielt foretrukket.

2-N-alkyl-4-isotiazolin-3-onet er fortrinnsvis ett hvori

alkylgruppen inneholder 2 til 10 karbonatomer, spesielt 8 karbonatomer. Denne sistnevnte forbindelse er kommersielt tilgjengelig som Kathan 893 fra Rohm og Haas.

5 Selv om det normalt vil være mer passende å tilsette komponentene som en enkelt blanding, er det selvfølgelig mulig å tilsette dem flere ganger eller separat. Under slike forhold tilsettes tiolanet passende som en oppløsning i et oppløsningsmiddel, eventuelt sammen med tiocyanatet, hvor  
10 tiocyanatet generelt vil være en væske som kan tilsettes direkte og for enklere kontroll tilsettes de som en fortynnet oppløsning i et passende oppløsningsmiddel.

Foreliggende oppfinnelse fremskaffer også en blanding som er  
15 egnet for tilsetning til et vandig eller ikke-vandig system og som omfatter minst ett tiolan som definert ovenfor, minst ett alkylenbitiocyanat og minst ett 2-N-alkyl-4-isotiazolin-3-on.

Foreliggende oppfinnelse finner anvendelse i en mengde  
20 vandige og ikke-vandige systemer. Vandige systemer til hvilke foreliggende oppfinnelse kan anvendes, innbefatter slike som brukes ved ekstraksjon og raffinering av sukkere, i tekstilindustrien, i poleringsmidler og kondisjoneringssystemer i vandige funksjonelle væsker, og i vandige f.eks.  
25 emulsjonsmalinger, men mere spesielt i papirfremstillingsindustrien og i avkjølede vannsystemer. Blandt ikke-vandige systemer kan det nevnes ikke-vandige funksjonelle væsker og oljer, f.eks. skjæreoljer og tungoljer, så vel som i malingsystemer, f.eks. beskyttende malinger for marint  
30 bruk. Typisk omfatter en maling ifølge foreliggende oppfinnelse ved siden av de tre mikrobiologiske komponenter en polymer, ett eller flere pigmenter eller fargesettende midler sammen med en olje- eller vannbase og eventuelt ett eller flere dispergeringsmidler og skumhindrende midler.  
35 Passende polymere innbefatter akrylpolymere og vinylpolymere, f.eks. vinylacetat- og vinylkloridpolymere, spesielt en kopolymer av vinylacetat, etylen og vinylklorid. Kombinasjonen finner også anvendelse ved preservering av vannbaserte

og ikke-vandige lim, f.eks. slike basert på kasein, gelatin, stivelse, cellulose og vegetabiliske lim. Blandingen er effektiv mot både fungicide og bakterielle forurensninger av slike systemer.

5

Ved papirfremstilling kan de aktive ingredienser tilsettes papirmassen, det resirkulerende bakvann eller f.eks. til en oppbevaringstank inneholdende i hovedsak fuktig masse eller brukes sammen med ett eller flere kjemiske additiver brukt ved papirfremstilling eller inneholdende stivelse eller 10 papirlegningsmasser. Slike additiver innbefatter stivelse, f.eks. potet- eller korn- stivelse, titaniumdioksyd, et antiskummiddel, såsom fettsyrealkohol, et lim, f.eks. et harpikslim basert på abietinsyre, et nøytralt lim basert på 15 alkylketendimer eller et succinsyreadhydrid basert på lim, en våtstyrkeharpiks såsom, om den er nøytral, et epiklorhydrid-polyamid, eller, om den er sur, et melamin- eller ureaformaldehydharpiks, forskjellige polymere brukt som dispergeringsmidler eller tilbakeholdelses-hjelpemidler, såsom polyakrylater. 20 polymetakrylater, polyamider og polyakrylamider, leire, kritt, fyllmidler såsom karboksymetylcellulose, polyvinylalkohol og optiske lysningsmidler. Oppfinnelsen finner også anvendelse i systemer som brukes for å behandle preformede papirbaner, f.eks. overflatebehandlingsmidler, 25 såsom de som brukes for å gi papiret en blank overflate.

I vannavkjølingssystemer kan de aktive ingredienser tilføres et hvert sted hvor de raskt og effektivt vil bli blandet med vannet i systemet, selv om det generelt vil være mest 30 passende å tilsette dem til oppdannelses- eller vannrørene gjennom hvilke vannet kommer inn i systemet. Typisk anvendes en injektor kalibrert for å avlevere en på forhånd bestemt mengde periodisk eller kontinuerlig til det anvendte vann. Selvfølgelig kan vanlige vannbehandlingsadditiver, såsom 35 kor-rosjonsinhibitorer og ligninderivater også bli innbefattet.

Dersom tiolanet og tiocyanatet tilsettes som en blanding, vil den totale konsentrasjon til de aktive bestanddeler generelt være 0,1 - 20 vekt%, fortrinnsvis 2 - 8 vekt%. Generelt vil vektforholdet mellom tiolan og tiocyanat være 1:10 - 10:1, fortrinnsvis 1:5 - 5:1. spesielt foretrukket 1:2 - 2:1, mens vektforholdet av hver av ditiolanet og tiocyanatet til isotiazolinon vil være 1:1 - 20:1, fortrinnsvis 1:1 - 5:1, og spesielt foretrukket 1:1 - 2:1. Et spesielt foretrukket vektforhold mellom ditiolan:tiocyanat:isotiazolinon er ca. 1,25:1,25:1. Dersom bestanddelene tilsettes separat, gjelder klart de samme relative konsentrasjoner.

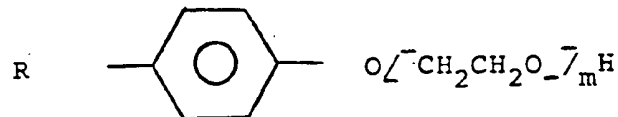
Mengden av blandingen (aktiv bestanddel) som tilsettes systemet vil normalt være 0,1 - 40 ppm, fortrinnsvis 0,4 - 40 ppm. Biocidenes konsentrasjon vil selvfølgelig være avhengig av biocidenes natur og mengden av bakterier som er tilstede, men en effektiv mengde for å kontrollere bakteriene som er tilstede bør brukes.

De aktive bestanddeler formuleres passende som en væskeblanding, men de kan også bli brukt i form av f.eks. pulver.

Oppløsningsmidlene som blir brukt i det flytende preparat, er fortrinnsvis organiske løsningsmidler, og spesielt i hovedsak vannfrie organiske løsningsmidler, fordi 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on har en tendens til å hydrolysere i nærvær av vann. Fortrinnsvis er hydrofile oppløsningsmidler som kan oppløse de aktive bestanddeler blandbare med vann, og kan bli lagringsbare, stabile blandinger og brukes med mindre blandingen skal tilsettes f.eks. en skjærevæske, hvori et oljeoppløselig oppløsningsmiddel, såsom et hydrokarbonoppløsningsmiddel, generelt blir brukt. Eksempler på passende hydrofile oppløsningsmidler innbefatter glykoler, såsom etylenglykol, propylenglykol, dietylenglykol og dipropylenglykol; glykoleter, såsom 2-metoksyetanol, 2-etoksyetanol, 2-fenoksyetanol, dietylenglykol monometyleter,

propylenglykol monometyleter, dipropylenglykol monometyleter og tripropylenglykol monometyleter; og alkoholer inneholdende opptil 8 karbonatomer. Blandinger av to eller flere oppløsningsmidler kan også brukes. Butyldiglykol og polyetylenglykoler er spesielt foretrukket. f.eks. de som har en molekylvekt på 190 - 210, men også foretrukket er 2-butoksyetanol, propylenglykol, polypropylenglykoler og dietylenglykol.

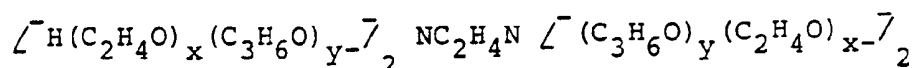
Blandingen kan også inneholde ett eller flere dispergeringsmidler. Eksempler på passende dispergeringsmidler innbefatter kationiske, anioniske eller ikke-ioniske eller amfotere overflatemidler, hvorav ikke-ioniske overflatemidler er foretrukket. Typiske overflateaktive midler som kan brukes, innbefatter etylenoksydaddukter, spesielt etoksylerte fenoler med generell formel



hvor  $m$  representerer et tall mellom 2 og 40 og  $R$  representerer  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  hvor  $n$  er fra 0 til 18, såvel som alkylamin-polyoksypropylen-polyoksyetylenaddukter og alkylolamider.

Foretrukne etoksylater er slike som er avledet fra fenol, nonylfenol, og dodecylfenol og slike som inneholder 4 - 15 etoksyilatgrupper. Spesielt foretrukket er "Ethylan HB4", som er et fenoletoksyilat inneholdende ca. 4 etoksylatenheter.

Typiske alkylamin-polyoksypropylen-polyoksyetylenaddukter innbefatter  $N,N,N',N'$ -polyoksyetylen-polyoksypropylen-etylendiamin blokk-kopolymere, f.eks. slike av formel:



5 hvori hver x og hver y har en verdi som kan være forskjellig fra en blokk til den neste. Disse materialer er kommersielt tilgjengelige som "Tetronics", som varierer i molekylvekt og det relative forhold mellom etylenoksyd og propylenoksyd-

10 enheter; generelt representerer etylenoksydenhetene 10 - 80 vekt% av produktet, mens propylenenheten gir en molekylvekt på f.eks. 2000 til 25.000.

15 Typiske alkyloamider som kan brukes innbefatter slike erholdt fra en fettsyre inneholdende f.eks. 8 - 18 karbon-

atomer, f.eks. kokosnøtt fettsyrer, og et alkanolamin, fortrinnsvis etanolamin eller dietanolamin. Enkelte slike materialer er kommersielt tilgjengelige under varemerket "Concensate".

20 Typisk vil forholdet dispergeringsmiddel : biocid være fra 1:20 - 200:1, fortrinnsvis 1:1,6 - 1,25:1.

25 De følgende eksempler illustrerer foreliggende oppfinnelse ytterligere. I disse eksempler er den aktive bestanddel (I) 5-okso-3,4-diklor-1,2-ditiolan, den aktive bestanddel (II) er metylenbitiocyanat og den aktive bestanddel (III) er 2-N-oksyl-4-isotiazolin-3-on. Blanding A har følgende sammensetning:

Aktiv bestanddel (I)	1,25 %	(40% konsentrasjon)
Aktiv bestanddel (II)	0,5 %	
Aktiv bestanddel (III)	1,0 %	(45% konsentrasjon)
Dietylenglykol	87,25 %	

30 Dette produkt er uavhengig av det valgte oppløsningsmiddel stabilt mellom -4°C og 45°C og er lett blandbart med vann ved normale brukskonsentrasjoner. Som vist nedenfor viste denne blanding når den ble vurdert ved sammenligning med blanding B, inneholdende de aktive bestanddeler metylen-

35 bitiocyanat (1%), 50% glutaraldehyd (10%) og tributyl tinnklorid (1,25%), overlegen aktivitet mot Pseudomonas fluorescens, Legionella pneumophila, Aspergillus niger,

Penicillium sp og Desulphoribrio desulphuricans.

Eksempel 1

5

Blanding A ble tilsatt en cellesuspensjon av den bakterielle stamme *Pseudomonas fluorescens* ved konsentrasjoner på 500 og 200 ppm. pH til suspensjonen var 7,0 og dens temperatur var 22°C. Blanding B ble vurdert på lignende måte.

10

Resultatene er satt opp i tabellen nedenfor og er uttrykt som prosentvis overlevelse av bakterielle celler etter eksponering til biocidet i 1, 2 og 4 timer.

15

Biocid kontakt- periode (timer)	Biocid	Biocid konsentrasjon (ppm)		
		50	100	200
1,0	A	21,0	2,0	0,01
	B	65,0	68,0	65,0
2,0	A	0,1	0,01	0,001
	B	25,0	21,0	8,0
4,0	A	0,01	0,001	0,001
	B	0,15	0,025	0,01

20

25

Eksempel 2

Blanding A ble tilsatt en cellesuspensjon av den bakterielle stamme *Legionella pneumophila* ved konsentrasjoner på 25, 100 og 200 ppm. pH til suspensjonen var 7,0 og temperaturen var 22°C. Blanding B ble vurdert på lignende måte.

30

Resultatene er satt opp i tabellen nedenfor og er uttrykt som prosentvis overlevelse av bakterielle celler etter eksponering til biocidet i 1, 2 og 4 timer.

35

Biocid kontakt- periode (timer)	Biocid	Biocid konsentrasjon (ppm)			
		50	100	200	
5	1,0	A	35,7	0	0
		B	73,6	63,2	0,1
	2,0	A	0	0	0
		B	52,6	52,6	0
	4,0	A	0	0	0
		B	10,0	0,1	0,1

10

Eksempel 3

Blanding A ble tilsatt en sporesuspensjon av sopparten *Aspergillus niger* ved konsentrasjoner på 50, 100 og 200 ppm. pH til suspensjonen var 7,0 og temperaturen var 22°C.

15

Blanding B ble vurdert på lignende måte.

Resultatene er satt opp i tabellen nedenfor og er uttrykt som prosentvis overlevelse av sopp sporer etter eksponering til biocidet i 1, 2 og 4 timer.

20

Biocid kontakt- periode (timer)	Biocid	Biocid konsentrasjon (ppm)			
		50	100	200	
25	1,0	A	28,0	10,0	0,01
		B	95,0	90,0	90,0
	2,00	A	17,0	6,5	0,01
		B	85,0	70,0	49,0
4,00	A	16,0	1,0	0	
	B	84,0	78,0	18,0	

30

Eksempel 4

Blanding A ble tilsatt en suspensjon av sopp sporer av *Penicillium sp* ved konsentrasjoner på 55, 10 og 200 ppm. pH til suspensjonen var 7,5 og temperaturen var 22°C.

35

Blanding B ble vurdert på lignende måte.

Resultatene er satt opp i tabell nedenfor og er uttrykt som prosentvis overlevelse av soppsporer etter eksponering til biocidet i 1, 2 og 4 timer.

5	Biocid kontakt- periode (timer)	Biocid	Biocid konsentrasjon (ppm)		
			50	100	200
10	1,0	A	33,3	16,6	14,1
		B	77,7	71,1	66,5
	2,0	A	20,0	14,3	8,2
		B	42,8	30,6	12,2
	4,0	A	14,2	24,5	1,8
		B	38,7	18,4	11,4

15 Eksempel 5

Blanding A ble tilsatt en cellesuspensjon av den bakterielle stamme *Desulphovibrio desulphuricans* ved konsentrasjoner på 25, 50, 100 og 200 ppm. pH til suspensjonen var 6,0 og temperaturen var 22°C. Blanding B ble vurdert på lignende måte.

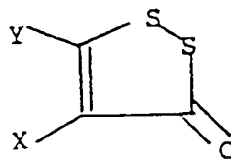
25 Resultatene er satt opp i tabell nedenfor og er uttrykt som prosentvis overlevelse av bakterielle celler etter eksponering til biocidet i 1, 2 og 4 timer.

30	Biocid kontakt- periode (timer)	Biocid	Biocid konsentrasjon (ppm)			
			25	50	100	200
30	1,0	A	14,0	10,0	0,01	0,01
		B	67,5	19,0	0,01	0,01
	2,0	A	3,4	2,4	1,5	0,01
		B	21,0	7,8	0,01	0,01
35	4,0	A	43,75	11,7	1,3	0,01
		B	33,3	1,25	0,01	0,01

## P a t e n t k r a v

- 5 1. Biocid blanding for behandling av vandig eller ikke-  
vandig system,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter et tiolan  
av formel

10



- hvor i hver av X og Y, som kan være like eller forskjellige,  
representerer fluor, klor eller brom, i kombinasjon med et  
15 alkylen-bistiocyanat og et 2-N-alkyl-4-isotiazolin-3-on.

2. Blanding ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at tiolanet er 5-oksy-  
3,4-diklor-1,2-ditiolan, alkylenbitiocyanatet er metylen-  
20 bitiocyanat,  
og isotiazolinonet er 2-N-oktyl-4-isotiazolin-3-on.

3. Blanding ifølge ethvert av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet mellom  
25 tiolan og tiocyanat er 1:10 til 10:1, fortrinnsvis fra 1:2  
til 2:1.

4. Blanding ifølge ethvert av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet mellom  
30 tiolan eller tiocyanat til isotiazolinon er fra 1:1 til  
20:1, fortrinnsvis fra 1:1 til 2:1.

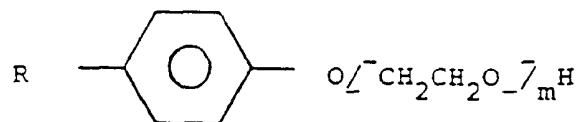
5. Blanding ifølge ethvert av de foregående krav,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet  
35 tiolan:tiocyanat:isotiazolinon er 1,25:1,25:1.

6. Blanding ifølge kravene 1 - 5,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den inneholder en

mengde på fra 0,1 til 20 vekt%, fortrinnsvis fra 2 til 8 vekt% av de aktive bestanddeler.

7. Blanding ifølge ethvert av kravene 1 - 6, karakterisert ved at den er i form av en oppløsning i et hydrofilt organisk oppløsningsmiddel, såsom butyldiglykol, et polyetylenglykol, 2-butoksyetanol, propylenglykol, et polypropylenglykol eller dietylenglykol.

8. Blanding ifølge ethvert av kravene 1 - 7, karakterisert ved at den i tillegg inneholder et dispergeringsmiddel, såsom en etoksyliert fenol av generell formel



hvor m er et tall mellom 2 og 40 og R representerer  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , hvori n er et tall fra 0 til 18.

9. Blanding ifølge krav 8, karakterisert ved at forholdet mellom dispergeringsmiddel og aktiv bestanddel er 1:1,6 - 1,25:1.

10. Maling, karakterisert ved at den omfatter et biocid middel som angitt i krav 1.

11. Klebemiddel, karakterisert ved at det omfatter et biocid middel som angitt krav 1.

12. Anvendelse av blandingen ifølge kravene 1 - 9 for desinfisering av vandige og ikke-vandige systemer.