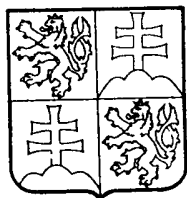


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00534-91.M

(13) A3

(22) 28.02.91

(32) 02.03.90

(31) 90/488350

(33) US

5(51) C 07 B 63/04,
C 07 D 275/03,
471/18,
A 01 N 43/80

(40) 15.10.91

(71) ROHM AND HAAS COMPANY, Philadelphia, Pennsylvania, US

(72) Willingham Gary Lewis, Glenside, Pennsylvania, US

(54) Použití hexamethylentetraminu jako stabilizátoru
3-isothiazolonů

(57) Popisuje se použití hexamethylentetraminu jako
stabilizátoru 3-isothiazolonů a směs obsahující
HMT a 3-isothiazolony.

- 1 -

Použití hexamethylentetraminu jako stabilizátoru 3-isothiazolonů

Oblast techniky

Vynález se týká stabilizace 3-isothiazolonů přimísením hexamethylentetraminu k těmto sloučeninám.

Dosavadní stav techniky

Isothiazolony dosáhly vysokého obchodního významu jako mikrobicidy pro předcházení znehodnocení určitých vodných a nevodných výrobků způsobené mikroorganismy. Isothiazolony jsou výsoce účinné mikrobicidy. Zde užitý výraz "mikrobicidy" zahrnuje baktericidy, fungicidy a algicidy a mikrobicidní aktivita směřuje jak k eliminaci, tak k inhibici nebo zabránění růstu mikrobiálních organismů jako jsou bakterie, houby a řasy. Vhodnou volbou funkčních skupin jsou použitelné v široké oblasti aplikací. Avšak dlouhou dobu je známo, že jak při skladování, předcházejícím přidání do substrátu, který má být ošetřen, tak po přidání, může jejich účinnost klesat pro jejich nestabilitu při běžných podmínkách dlouhodobého skladování. Byly hledány prostředky, které by na určitou dobu zlepšily stabilitu isothiazolonů.

V amerických patentových spisech US-A-3 870 795 a 4 067 878 se popisuje stabilizace isothiazolonů proti chemickému rozkladu přísadou dusitanů nebo dusičnanů kovů, přičemž se však uvádí, že jiné běžné kovové soli včetně uhličitanů, síranů, chlorečnanů, chloristanů a chloridů nejsou účinné při stabilizaci roztoků isothiazolonů, kde jako rozpouštědlo je použita většinou voda nebo alkoholické rozpouštědlo.

V amerických patentových spisech US-A-4 150 026 a 4 241 214 je uvedeno, že komplexy kovových solí isothiazolonu jsou prospěšné, jelikož podporují tepelnou stabilitu při znečištění biologické aktivity.

Je známo užívat určité organické stabilizátory pro isothiazolony, obecně v situacích, kdy kovové soli mohou způsobovat problémy zejména je koroze, koagulace latexu, nerozpustnost v nevodných prostředích, interakce se substrátem, který má být stabilizován a podobně. Formaldehyd nebo formaldehyd uvolňující sloučeniny, ja-

ko kvarterní soli hexamethylentetraminu za bazických podmínek, jsou známé jako stabilizátory /viz US-A-4 165 318 a 4 129 448/, rovněž takové organické sloučeniny jako jsou orthoestery /USSN 118 366/ a epoxidy /USSN 194 234/. Na rozdíl od svých solí, neuvolňuje hexamethylentetramin za bazických podmínek formaldehyd /H.W.Rossmore and M.Sondossi, "Advances in Applied Microbiology", 33, 230 /1988/.

Při určitých použitích je však žádoucí, vyhnout se přidání některých organických stabilizátorů pro jejich vlastnosti jako je těkavost, rozklad při vysokých teplotách, vyšší náklady, obtíže při přepravě, potenciální toxicita apod.

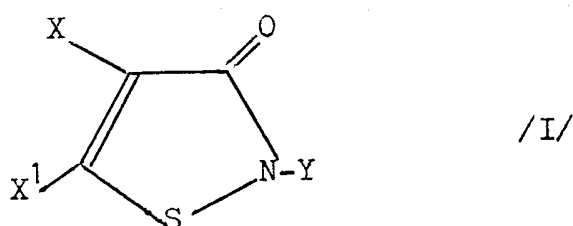
Při konkrétním použití se ukázalo, že měděné soli, jako síran měďnatý, jsou účinné při stabilizaci isothiazolonů. Avšak měděné soli mohou být nežádoucí v odpadních vodách po výrobě stabilizovaných isothiazolonů nebo jejich míchání do výrobku nebo použití tohoto výrobku. Měděné soli, obzvláště chloridy, mohou přispívat k možné korozi nebo při přítomnosti polymerů ve vodných disperzích mohou vést ke srážení disperze.

V JP-A-54-132 203 se uvádí použití hexamethylentetraminu v seznamu konzervačních činidel na dřevo a benzisothiazolonu v seznamu fungicidů jako fungicidních systémů dekorativních desek, nezkoumal ani nedoporučil použití hexamethylentetraminu jako stabilizátoru pro 3-isothiazolony jako takové.

HU-A-46 721 A2 se zabývá použitím hexamethylentetraminu jako součásti fungicidního prostředku pro použití v nátěrových směsích. Kromě toho se zabývá použitím 2-oktyl-3-isothiazolonu jako součásti podkladového nátěru. Fungicidní prostředek a podkladový nátěr jsou aplikovány na povrch odděleně, běžně 24 hodin po sobě. Opět zde není žádný návrh k použití hexamethylentetraminu jako stabilizátoru isothiazolonu.

Cílem tohoto vynálezu je poskytnout stabilizační systém pro isothiazolony, který bude působit jen při nízkých hladinách stabilizátoru tak, aby se zabránilo ovlivnění dalších složek v systémech, ve kterých jsou isothiazolony použity jako mikrobicidy a také překlene alespoň některé z výše uvedených nevýhod.

S překvapením bylo zjištěno, že isothiazolony mohou být stabilizovány proti rozkladu přidáním hexamethyilentetraminu, zde dále označovaného HMT, ke směsi obsahující isothiazolon. Vynález tudíž poskytuje jednak způsob stabilizace 3-isothiazolonu vzorce I



kde Y je atom vodíku, alkyl s 1 až 18 atomy uhlíku, cykloalkyl s 3 až 12 atomy uhlíku, ^{každý} v popřípadě substituovaný jedním nebo více substituenty ze skupiny zahrnující hydroxyskupinu, atom halogenu, kyanoskupinu, alkylaminoskupinu, dialkylaminoskupinu, arylaminoskupinu, karboxylovou skupinu, karbalkoxyskupinu, alkoxy skupinu, aryloxy skupinu, alkylthioskupinu, arylthioskupinu, halogenalkoxy skupinu, cykloalkylaminoskupinu, karbamoyloxyskupinu nebo isothiazolonylskupinu; nesubstituovaný nebo halogenem substituovaný ^{nebo alkenyl} alkenyl s 2 až 8 atomy uhlíku; aralkyl se 7 až 10 atomy uhlíku, popřípadě substituovaný jedním nebo více substituenty ze skupiny zahrnující atomy halogenu, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo znamená aryl popřípadě substituovaný jedním nebo více substituenty ze skupiny zahrnující atomy halogenu, nitroskupinu, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, C₁₋₄ alkylacylaminoskupinu, karbalkoxyskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo sulfamoylskupinu a

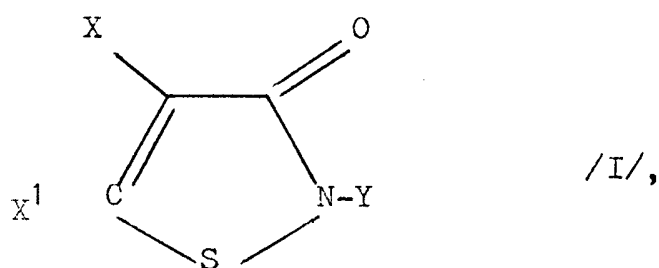
X a X¹ značí každý atom vodíku, atom halogenu, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku,

spočívající v zpracování této směsi s účinným prostředkem hexamethyilentetraminu /HMT/.

Dále vynález poskytuje směs obsahující isothiazolon definovaný výše a hexamethyilentetramin. Dále vynález zahrnuje použití HMT jako stabilizátoru pro 3-isothiazolony.

Dále vynález zahrnuje způsob prevence inhibice nebo zabránění růstu bakterií, hub, kvasinek nebo řas v místě jejich působení, nebo v místě náchylném ke kontaminaci těmito organismy, který spočívá v tom, že se do nebo na ohnisko působí shora zmíněným prostředkem v množství, které je účinné k omezení růstu bakterií, hub, kvasinek nebo řas.

3-isothiazolony, které jsou předmětem zájmu, jsou popsány v US-A-3 523 129 a 3 761 488 a jsou znázorněny následujícím obecným vzorcem I



kde Y znamená atom vodíku, alkyl nebo substituovaný alkyl s 1 až 18 atomy uhlíku, přednostně se 4 až 10 atomy uhlíku, nesubstituovaný nebo atomem halogenu substituovaný alkenyl nebo alkinyl se 2 až 8 atomy uhlíku, přednostně se 2 až 4 atomy uhlíku, cykloalkyl nebo substituovaný cykloalkyl se 3 až 12 atomy uhlíku, přednostně s 5 až 8 atomy uhlíku, aralkyl nebo atomem halogenu, nižším alkylem nebo nižší alkoxy skupinou substituovaný aralkyl až s 10 atomy uhlíku, aryl nebo atomem halogenu, nižším alkylem nebo nižší alkoxy skupinou substituovaný aryl s až 10 atomy uhlíku a

X a X¹ znamenají atom vodíku, atom halogenu nebo alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku.

Typickými substituenty Y jsou methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, hexyl, oktyl, cyklohexyl, benzyl, 3,4-dichlorfenyl, 4-methoxybenzyl, 4-chlorbenzyl, 4-methoxyfenyl, 4-chlorfenyl, fenethyl, 2-/4-chlorfenyl/ethyl, hydroxymethyl, chloromethyl, chlorpropyl, atom vodíku apod.

Výrazem "nižší" ve spojení s výrazy jako alkyl, alkoxy atd. je míněno, že alkyl nebo alkylová část substituentu má 1 až 4 atomy uhlíku, t.j. /C₁-C₄/.

Substituovanou alkylskupinou je míněna alkylskupina, v níž

jeden nebo více atomů vodíku je nahrazeno jinou substituující skupinou. Příkladem substituovaných alkylskupin charakteristických pro 3-isothiazolony podle tohoto vynálezu jsou hydroxyalkyl, halogenalkyl, kyanoalkyl, alkylaminoalkyl, dialkylaminoalkyl, arylaminoalkyl, karboxyalkyl, karbalkoxyalkyl, alkoxyalkyl, aryloxyalkyl, alkylthioalkyl, arylthioalkyl, halogenalkoxyalkyl, cykloalkylaminoalkyl, jako je morfolinoalkyl, piperidinoalkyl, pyrrolidinoalkyl apod., karbamoyloxyalkyl, alkenyl, halogenalkenyl, alkinyl, halogenalkinyl, isothiazolonylalkyl.

Substituovanou aralkylskupinou je míněna aralkylová skupina, jejíž jeden nebo více vodíkových atomů buď arylového kruhu nebo alkylového řetězce je nahrazeno jinou substituující skupinou. Příkladem substituovaných aralkylskupin charakteristických pro 3-isothiazolony podle vynálezu jsou aralkylskupiny substituované atomem halogenu, nižší alkylskupinou nebo nižší alkoxy skupinou apod.

Substituovanou arylskupinou je míněna arylskupina jako benzen, naftalen, pyridin, jejichž jeden nebo více vodíkových atomů arylového kruhu je nahrazeno jinou substituující skupinou. Příkladem takových substituentů jsou atomy halogenu, nitroskupina, nižší alkylskupina, nižší alkyl-acylamínoskupina, nižší karbalkoxy skupina, sulfamoylskupina apod.

Zejména výhodné isothiazolony jsou 5-chlor-2-methyl-3-isothiazolon, 2-methyl-3-isothiazolon, 2-n-oktyl-3-isothiazolon, 4,5-dichlor-2-cyklohexyl-3-isothiazolon a 4,5-dichlor-2-oktyl-3-isothiazolon.

Nejvýhodnější je 5-chlor-2-methyl-3-isothiazolon, buď jako samostatná sloučenina, nebo ve směsi s 2-methyl-3-isothiazolonem. Ve směsi činí přednostně poměr monochlorovaného k nechlorovanému isothiazolonu od asi 70 : 30 do asi 80 : 15 a zejména přednostní je poměr od asi 70 : 30 do asi 80 : 20. Druhým zvlášť výhodným isothiazolonem je 2-methyl-3-isothiazolon v kombinaci s alkylním množstvím 5-chlor-2-methyl-3-isothiazolonu, kde přednostní poměr činí asi 98 : 2 až asi 96 : 4 a zejména preferovaný poměr je asi 97 : 3. Třetím obzvlášť výhodným isothiazolonem je 2-n-oktyl-3-isothiazolon.

Směs může obsahovat od asi 0,00001 do asi 99 dílů jednoho nebo více isothiazolonů a od asi 0,00001 do asi 99 dílů HMT.

Obecně bude směs podle vynálezu ve formě roztoku. Typická rozmezí složení směsi jsou znázorněna v následující tabulce / všechna procenta jsou hmotnostní díly /jak pro koncentrovaný roztok, tak i pro zředěný roztok isothiazolonu. Pro určitá použití, jako je lodní doprava velkého množství, mohou být použity i koncentrovanější roztoky.

Tabulka znázorňující složení směí

Isothiazolon shora uvedeného vzorce I	HMT	rozpouštědlo
0,00001 - 99 %	0,00001 - 99 %	0 - 99,99998 %
	výhodně	
0,00001 - 5 %	0,00001 - 5 %	90 - 99,99998 %
	nejvýhodněji	
0,0001 - 1 %	0,0001 - 1 %	98 - 99,99998 %

Rozpouštědla, která se mohou užívat k rozpouštění isothiazolonů, mohou být libovolná organická rozpouštědla, která rozpouštějí isothiazolony, jsou snášitelná pro zamýšlené konečné použití, nezpůsobují destabilizaci isothiazolonu a nereagují s HMT, a tudíž nezpůsobují ztrátu stabilizačního účinku HMT.

Mohou být použita hydroxylová rozpouštědla, jako například polyoly-jako glykoly, alkoholy apod. V případě velkého zředění a vysokých poměrů stabilizátoru k isothiazolonu se mohou úspěšně užívat glykoly. V určitých směsích se užívají jako rozpouštědla alifatické nebo aromatické uhlovodíky.

Výhodnými rozpouštědly jsou polyoly, jejichž volná hydroxylová skupina je nahrazena etherovou nebo esterovou funkční skupinou. Zejména výhodný je 2,5,8,11-tetraoxadodekan, známý běžně jako triethylenglykoldimethylether a 4,7-dioxaundekanolacetát, obvykle známý jako diethylenglykolbutyletheracetát.

Pro určité z výhodných isothiazolonů je rozpouštědlem voda

a HMT se může použít ve vodných prostředcích.

Množství použitého HMT se bude měnit v závislosti na podmínkách použití a koncentracích isothiazolonu ve směsi, poměry účinných množství HMT k isothiazolonu mohou být v rozmezí od asi 1 : 100 do asi 1000 : 1 stabilizátoru k isothiazolonu. V koncentrovaných roztocích se poměry pohybují obecně od asi 1 : 50 do asi 50 : 1. Mohou se samozřejmě užít vyšší množství, ale zvýší se náklady. Při vyšších stupních zředění roztoku isothiazolonu /jako od 1 do 10 000 ppm, 0,0001-1 %, isothiazolonu v rozpouštědle /, se může poměr stabilizátoru k isothiazolonu pohybovat v rozmezí od asi 1 : 10 do asi 20 : 1. Výhodné rozmezí je od 1 : 1 do 20 : 1.

Výhody stabilizace HMT podle předloženého vynálezu byly zaznamenány i tehdy, když isothiazolon obsahoval jiné stabilizující soli, tak jak byly popsány v US-A-3 870 795, 4 067 878, 4 150 026 a 4 241 214.

Použití těchto nových organicky stabilizovaných mikrobicidů jsou běžná v jakémkoliv ohnisku kontaminovaném bakteriemi, houbami, kvasinkami nebo řasami. Typickými ohnisky kontaminace, kde je lze použít, jsou vodné systémy jako např. vodní chlazení, vodní systémy prádelen, olejové systémy-jako řezací oleje, ropná pole a podobná místa, kde je třeba zničit mikroorganismy, nebo kde je třeba řídit jejich růst. Avšak tyto stabilizované mikrobicidy mohou být také použity ve všech aplikacích, pro které jsou použitelné známé mikrobicidní prostředky, přednostní je využití směsí k ochraňování malby na dřevě, lepidla, křídla, papíru, textilu, kůže, umělých hmot, kartonů, mazadel, kosmetiky, potravin, tmelu, přírodních a průmyslových chladicích vody před napadením mikroorganismy.

Následující výčet ukazuje typická průmyslová odvětví a aplikace prostředků:

Průmyslové odvětví

aplikace

lepidla, tmely

lepidla

tužidla

tmely

zemědělství/potravinový

konzervační činidla

řetězec

zemědělské aktivní přísady

zemědělská chemická konzervace

	zemědělské konzervační prostřed-
	ky
	konzervace krmiva
	mlékárenské chemikálie
	konzervace strojených hnojiv
	konzervace potravin
	chemikálie pro výrobu potravin
	konzervace zrna
	ochrana produktů sklizně
	výroba cukru
	tabák
konstrukční materiály	asfalt/beton
	modifikátory cementu
	konstrukční materiály
	střešní tmely
	syntetické štuky
	stěnové tmely
	spojovací cement
kosmetické a toaletní	kosmetika
prostředky	suroviny pro kosmetiku, toalet-
	ní prostředky
	toaletní potřeby
desinfekční a antiseptické	antiseptické prostředky
prostředky	desinfekční prostředky
emulze, disperze	vodné disperze
	disperzní pigmenty
	latex
	fotografické emulze
	pigmentové suspenze
	polymerní latexy
prostředky pro osobní	osvěžovače vzduchu
spotřebu a průmyslové	výroba změkčovačel
produkty	leštidla na podlahu, nábytek,
	boty
	vosky
	ruční čisticí prostředky
	houby a osušky
	vosky
průmyslová výroba, různé	elektroforézní nátěry, lázně,

	vymývací prostředky
	prostředky pro použití před a po elektroforéze
	konzervace průmyslových kapalin
	pasterizační lázně
	pomocná konzervační činidla
průmyslová vodní zařízení	promývače vzduchu
	chladicí věže
	chladicí vody
	vodní chlazení
	konzervační činidla, zařízení dřevěných chladících věží a jejich konstrukční části
	ohřívače konví
	přívodnická pasterizace
	uzavřené cykly vodních chladících systémů
prádelny	prostředky pro praní v domácnosti
	prané prádlo
	voda pro praní v prádelnách
	zdravotní prádlo
kůže, kožené výrobky	kůže a usně
	kožené a usňové výrobky
mazadla, hydraulické přísady	mazadla a kapaliny pro pohyblivé části
	mazadla transportérů
	mazací tuky
	hydraulické kapaliny
	mazadla
lékařské přístroje	diagnostické enzymy
	diagnostické výstroje
	lékařské přístroje
metalurgie a příbuzné aplikace	řezání kovů
	čištění kovů
	metalurgické kapaliny
řízení vůně /aktivní přísada/	klimatizace
	podestýlka zvířat
	kočičí klozet

	prostředky pro chemický klozet
	deodoranty
	numidizační prostředky
	průmyslové deodoranty
	sanitární prostředky
	toaletní mísy
malby a nátěry	emulze
	malby
papír a dřevovina, jejich	papírové a dřevovinové materiály
	papírové a dřevovinové balicí
	materiály
	papír
	výrobky z papíru
	úprava papíru
	obaly na mýdlo
	dřevovina
	výrobky z dřevoviny
papírenský mlýn	prostředky proti vytváření slizu
	v papírovém mlýnu
rafinace ropy, paliva	letecké palivo /tryskové palivo,
	letecký petrolej/
	surové oleje
	topné, dieslové a turbinové pa-
	livové oleje
	uhelné kaše
	aditiva do motorové nafty
	motorová nafta
	paliva
	benzin
	topné oleje
	uhlovodíky
	kerosin
	zkapalněný zemní plyn
	petrochemické nástřiky
	ropné produkty, zásobník, trans-
	port a výroba
	recyklované ropné produkty
	zbytkové palivové oleje
	turbinové oleje

chemikálie

fotografický proces-promývací
vody, proplachovadla
fotografické vyvolávání
chemikálie pro vyvolávání foto-
grafických desek /vývojky,
stabilizátory atd./
plnicí roztoky /tisk/
složky inkoustů /pigmenty, ka-
lafuny, rozpouštědla atd./
inkousty

prostředky

sanitární prostředky
sanitár. prostř. mlékárenské
sanitár. prostř. zubní
sanitár. prostř. fermentační
sanitár. prostř. při přípravě
jídla
sanitár. prostř. při výrobě
jídla
sanitár. prostř. lékařské
sanitár. prostř. pro škvaření
sanitár. prostř. veterinární

agenty, čistící

čistící prostředky
detergenty
čistící prostř. pro domácnost
průmyslové čistící prostředky
tekutá mýdla
odstraňovače olejů a tuků
prášková mýdla
suroviny pro čistící prostředky
mýdla
saponáty

textilní výrobky

tkané výrobky
pytlovina
plachtovina
zboží z plachtoviny
základní vrstva koberce
koberce
oblečení
plášťovina

	záclony
	sukna
	průmyslové textilie
	vlákna
	geotextilie
	zboží z textilu
	pletené výrobky
	sítě
	netkané látky
	lana
	pokrývky
	textilní příslušenství
	výrobky z textilu
	textil
	čalounění
	tkané látky
	příze
textilní výroba	fixativa pro barviva
	barviva
	vláknové lubrikanty
	prostředky pro úpravu omaku
	škroby
	kapaliny pro výrobu v textilním průmyslu
therapeutika /aktivní nebo konzervační/	péče o zdraví zvířat/ veterinářství
	vodní kultury
	zubní lékařství
	zdravotnictví
	farmaceutika/therapeutika
čištění vody	vrstva aktivního uhlí
	deionizační pryskyčice
	filtry
	membrány
	membrány pro reverzní osmózu
	ultrafiltry
	čištění vody
	kohouty pro čištění vody, trubky

čínidla pro aplikaci
na dřevo

různé

lazury /mořidla na dřevo/
dřevo

výrobky ze dřeva

alkoholy

zpracování vody nebo gelů

keramika

loužení kontaktních čoček

elektronické soustavy

chemikálie pro elektroniku

enzymy pro výrobu potravin

enzymy

průmyslové enzymy

gelové podložky

protihnilobné látky pro užití

v námořnictví

protiplísňové prostředky

dřevo

umělé hmoty

praní prádla

důlní činnost

přírodní kaučuk

vodní injektáž v ropných polích

zahrnující zvýšení výdrže injek-

tážních kapalin, vrtacích, řeza-

cích a dokončovacích kapalin

pumpy

umělé hmoty

polymerní systémy

polymery a pryskyřice /synte-

tické a přírodní/

konstruktivní

guma

výrobky z gumy

odstranování kůže

pevné ochranné resp. dekorativ-

ní tenké vrstvy /filmy/

skvrny

plavecké bazény

čištění odpadu

vodní podloží

Jelikož jsou isothiazolony tak účinné jako mikrobicidy a pro dosažení stability jsou zapotřebí jen malá množství HMT, bude v systémech působit velmi malé množství HMT, a nebude proto pravděpodobně rušit jiné složky v systémech vyžadujících ochranu, nebo v systémech, na které bude ochranný systém aplikován. Předpokládanou oblastí použití jsou zejména metalurgické kapaliny, nátěrové barvy, chladicí vody a promývače vzduchu.

Významnou oblastí použití prostředků podle vynálezu jsou metalurgické kapaliny, kde se používají jako mikrobicidy. Metalurgické kapaliny představují speciální směs chemikálií, které mohou obsahovat, mimo jiné, přísady jako jsou alkanolaminy, ropné sulfo-nátové saponáty, oleje /naftenické, parafinické atd./, chlorované parafiny a mastné estery, mastné sloučeniny obsahující síru, mastné kyseliny a jejich amonné soli, glykoly, polyglykoly, estery a amidy kyseliny borité. Jsou užívány při mletí, obrábění, vr-tání a jiných výrobních technologiích při zpracování kovů, pro mazání, chlazení, ochraně proti povrchové korozi apod. Jsou prodávány ve formě koncentrátů účinných kapalin pro práci s kovy /MWF/ a pro použití se ředí na 1 -10 %ní roztok účinných látek ve vodě.

Jelikož se kapaliny pro práci s kovy recyklují a skladují, jsou náchylné k nárůstu mikro-organismů. Isothiazolony se ukázaly jako účinné látky k zabránění růstu takových organismů. Určité složky v kapalinách pro práci s kovy způsobují rozklad isothiazolonu a tím i ztrátu mikrobi-cidní aktivity, takže stabilizace isothiazolonu proti takovéto degradaci je žádoucí.

Ze stavu techniky je známo, že účinek mikrobicidů může být zvýšen kombinací s jedním nebo více dalšími mikrobicidy, a tudíž může být směs podle tohoto vynálezu výhodně kombinována s jinými známými mikrobicidy.

Následující příklady mají ilustrovat předložený vynález a nikoliv omezit jej tak, jak je vymezen v patentových nárocích. Všechna procenta jsou hmotnostní, pokud není uvedeno jinak a všechny reagující látky mají vyhovující obchodní kvalitu, pokud není uvedeno jinak. Metody pro kvantitativní stanovení isothiazolonu

v kapalinách pro zpracování kovů, užité v následujících příkladech, jsou detailně popsány v "Kathon R 886 MW Microbicide and Kathon R 893 MW Fungicide: Analysis in Metalworking Fluids by High-Performance Liquid Chromatography", 1988. Rohm and Haas Company.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Tyto příklady ukazují stabilizační účinek HMT na isothiazolony přidané ke kapalinám pro zpracování kovů /MWF/. MWF koncentrát A byl "polosyntetický", obsahoval kolem 10 až 15 procent naftenických, resp. parafinických olejů, kolem 50 procent vody, emulgační činidla, aminy upravující pH, antikorozní činidla a EP /extrémní tlak/ činidla.

Do skleněné lahvičky bylo v následujícím pořadí umístěno:

- a/ 5 hmotnostních dílů koncentrovaného roztoku MWF,
- b/ 5 dílů stabilizátoru v roztoku nebo disperzi
- c/ 5 dílů vody,
- d/ 5 dílů vodného roztoku obsahujícího 80 ppm účinné složky /AI/, připravené zředěním 14,4 % vodného roztoku směsi 5-methyl-3-isothiazolonu a 2-methyl-3-isothiazolonu přibližně v poměru 75 : 25, kromě toho obsahovala směs 9,2 % chloridu hořečnatého a 15,7 % dusičnanu hořečnatého, takže konečná směs obsahovala 3-5 % koncentráту MWF, 20 ppm účinné přísady isothiazolonu a 0 /kontrola/ až 2,000 ppm stabilizátoru.

Lahvičky pak byly uzavřeny, skladovány při teplotě místnosti v uzavřené skříni po stanovenou dobu, pak byl obsah filtrován přes 0,45 mikronový filtr do jiné lahvičky a týž den analyzován. Relativní koncentrace účinné přísady byla stanovena pomocí reverzní vysokotlaké kapalinové chromatografie na chrom. lografu Varian, model 5 500 a ultrafialového detektoru. Výsledky jsou srovnány v tabulce I.

Tabulka I

MWF A stabilizovaná přísadkou hexamethylentetraminu po 4 dnech

množství přidaného HMT /ppm/	zůstatek AI v %
0	40
50	59
100	62
200	67
500	70
1000	71
2000	71

Příklad 2

Tento příklad dokládá schopnost HMT stabilizovat isothiazolony užívané jako protiplísňové prostředky v nátěrových směsích. Nátěrové prostředky na bázi vody se připravují ze standardních složek, využívajících komerční akrylátové latexy s běžnými pigmenty, dispergačními činidly atd.

Do dvou uzavřených zásobníků se nadávkovalo 100 dílů nátěrové směsi. Do jednoho byla dávkována dvakrát požadovaná koncentrace stabilizátoru a do druhé dvakrát požadovaná koncentrace isothiazolonu. Obě části byly jednotlivě homogenizovány 15 minut, pak byly smíseny a znovu mixovány. Uzavřená nádoba byla uložena při 60 °C a po 0 až 15 dnech vyjmuty vzorky.

K jednomu dílu vzorku se přidalo 9 dílů propylenglykolu, rozředěný vzorek byl jednu hodinu protřepáván, odstředěn při 70 000 ot/min po dobu 30 minut. Horní vrstva se rozředí dvěma objemy methanolu a tento roztok se přefiltruje 0,45 mikronovým filtrem. Zfiltrovaný vzorek byl injektován přímo do HPLC popsaného v příkladu 1. Pro zkoumaný 2-oktyl-3-isothiazolon byla provedena vhodná analytická kalibrace. 2-Oktyl-3-isothiazolon byl přidán jako 45,5 hmot. % roztok v propylenglykolu. Následující směs je typická malířská směs pro testování stabilizace proti účinku mikroorganismů. Texanol R je trimethyl-1,3-pentadiolmonoisobutyrylát dodávaný firmou Eastman Chemical. "Latex" je latex kopolymeru butylakrylátu a methylnmethakrylátu.

Tabulka 2

Latexová malířská směs

<u>látko</u>	<u>g/l</u>
Natrosol 250 MHR hydroxyethylcelulosa	3,6
ethylenglykol	30
předsměs	
voda	134,4
Tamol 960 /40 %/ polymethakrylová kyselina	8,6
draselná sůl tripolyfosfátu	1,8
Triton CF-10 povrchově aktivní činidlo	3,1
Colloid 643 zahušťovadlo	1,2
propylenglykol	40,8
Ti-Pure R-902 oxid titaničitý	270
Minex 4 plnicí pigment	191,3
Icecap K plnicí pigment	60
Attagel 50 hlinka	6
zředit	
latex	367,1
Colloid 643	3,6
Texanol coalescent	11,3
amoniak /28 %/	2,8
Natrosol 250 MHR /2,5% /	128,4
voda	130,8
	1394,9

V tabulce 3 jsou uvedeny výsledky získané po 15 dnech stárnutí při 60 °C.

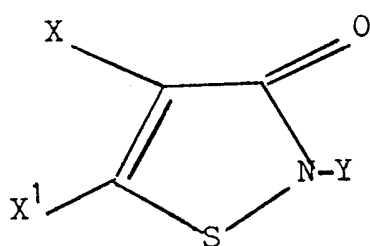
Tabulka 3

Latexová barva obsahující jako ochranný prostředek 2-oktyl-3-isothiazolon a navíc HMT jako stabilizátor

<u>ochranný prostředek, ppm</u>	<u>ppm HMT</u>	<u>zůstatek AI v %</u>
1 600	0	3
1 600	1000	100

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob stabilizace 3-isothiazolonu vzorce I



/I/,

kde Y znamená atom vodíku, alkyl s 1 až 18 atomy uhlíku nebo cykloalkyl s 3 až 12 atomy uhlíku, každý popřípadě substituovaný jedním nebo více substituenty ze skupiny zahrnující hydroxy, atom halogenu, kyano, alkylamino, dialkylamino, arylamino, karboxy, karbalkoxy, alkoxy, aryloxy, alkylthio, arylthio, halogenalkoxy, cykloalkylamino, karbamoxy, nebo isothiazolonylskupinu, nesubstituovaný nebo atomem halogenu substituovaný C_2-C_8 alkenyl nebo alkynyl, aralkyl se 7 až 10 atomy uhlíku, popřípadě substituovaný jedním nebo více atomy halogenu, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo aryl popřípadě substituovaný jedním nebo více atomy halogenu, substituenty ze skupiny zahrnující atom halogenu, nitroskupinu, alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, C_1-C_4 alkyl-acylaminoskupinu, karb/ C_1-C_4 /alkoxy skupinu nebo sulfamylskupinu a

X a X^1 znamenají každý nezávisle atom vodíku, atom halogenu nebo alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, v y z n a č e n ý t í m, že se k nim přimísí účinné množství hexamethylentetraminu.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že zmíněným 3-isothiazolonem je 5-chlor-2-methyl-3-isothiazolon, 2-methyl-3-isothiazolon, 2-n-oktyl-3-isothiazolon, 4,5-dichlor-2-oktyl-3-isothiazolon, přednostně 2-n-oktyl-3-isothiazolon.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že zmíně-

ným 3-isothiazolonem je směs 5-chlor-2-methyl-3-isothiazolonu a 2-methyl-3-isothiazolonu.

4. Směs obsahující isothiazolon definovaný v některém z předchozích nároků a HMT.
5. Směs podle nároku 4, v y z n a č e n á t í m, že obsahuje 0,00001 až 99 %, výhodně 0,00001 až 5 % a nejvýhodněji 0,0001 až 1 % hmotnostní 3-isothiazolonu, 0,00001 až 99 %, výhodně 0,00001 až 5 % a nejvýhodněji 0,0001 až 1 % hmotnostní HMT, a která dále obsahuje až 99,99998, výhodně od 90 do 99,99998 % a nejvýhodněji od 98 do 99,9998 % hmotnostních rozpouštědla.
6. Směs podle nároku 5, v y z n a č e n á t í m, že rozpouštědlem je polyol.
7. Způsob nebo směs podle některého z předchozích nároků, v y z n a č e n ý t í m, že poměr HMT k 3-isothiazolonu je 1 : 100 až 1 000 : 1, výhodně 1 : 50 až 20 : 1, nejvýhodněji 1 : 1 až 20 : 1 hmotnostně.
8. Způsob inhibice nebo zabránění růstu bakterií, hub nebo řas v místě napadení nebo v místě náchylném ke kontaminaci, v y z n a č e n ý t í m, že se do nebo na místo vpraví směs podle některého z nároků 4 až 7 v množství účinném k omezení růstu zmíněných bakterií, hub nebo řas.
9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č e n ý t í m, že místem působení je kapalina pro práci s kovy, řezací oleje, systém vodního chlazení, kosmetické prostředky, barvy nebo filmotvorné činidlo.
10. Použití HMT jako stabilizátoru pro 3-isothiazolon definovaný v některém z nároků 1 až 3.