



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133253

(51) Int. Cl.² A 61 L 13/00

(21) Patensøknad nr. 2579/71

(22) Inngitt 06.07.71

(23) Løpedag 06.07.71

(41) Alment tilgjengelig fra 09.01.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 29.12.75

(30) Prioritet begjært Ingen.

(54) Oppfinnelsens benevnelse Antimikrobielt preparat for anvendelse som industrielt biocid i vandige systemer.

(71)(73) Søker/Patenthaver DOW CHEMICAL COMPANY, THE, (a Corporation of Delaware),
929 East Main Street,
Midland, Mich., USA.

(72) Oppfinner BURK, George Adam, Bay City, Bay, Mich.,
EXNER, Jurgen Hans, Midland, Mich., USA.

(74) Fullmektig Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

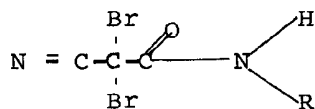
(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 3493658

Oppfinnelsen vedrører antimikrobielle preparater som omfatter en løsning av et dibromcyanacetamid.

Dibromcyanacetamidene som anvendes i preparatet i henhold til oppfinnelsen, er nyttige som antimikrobielle substanser for forskjellige formål, se US-patenter 2.419.888 og 3.493.658 og belgisk patent nr. 668.336. Visse av forbindelsene er nyttige ved finishbehandling av tekstiler, og andre er nyttige som slimhindrende midler i vandige systemer som f.eks. papirmasse.

Ved fremstillingen, lagringen, skipningen og anvendelsen av antimikrobielle midler er det ofte ønskelig å anvende midlene i form av flytende, konsentrerte blandinger. Slike blandinger bør være stabile i lengre tidsrom under varierende betingelser med hensyn til temperatur, fuktighet, fryse/tine-cykler o.l., og bør være forlikelige med konvensjonelle beholdermaterialer og kunne fortynnes lett når de blandes i henhold til resepter for preparater. Det ville være ønskelig å tilveiebringe et stabilt, flytende, konsentrert preparat som inneholder et halogencyanacetamid.

Oppfinnelsen vedrører et antimikrobielt preparat for anvendelse som industrielt biocid i vandige systemer, og dette preparat er karakterisert ved at det omfatter en løsning av et 2,2-dibrom-2-cyanacetamid tilsvarende formelen



hvor R betyr hydrogen eller metyl, i polyalkylenglykoler av etylen- eller trimetylenrekken, eller mono- og di-metyl-, etyl-, n-propyl- og n-butyletere av disse, med en gjennomsnittlig molekylvekt på 134 - 600, og hvor amidforbindelsen er tilstede i en mengde av fra 1 vekt% til metning av løsningen.

Preparatet i henhold til oppfinnelsen inneholder generelt fra 1 til 60 vekt% av dibromcyanacetamidet.

Produktene i henhold til oppfinnelsen er klare, nesten farveløse eller svakt grønne væsker som er stabile i lengre tidsrom under varierende betingelser med hensyn til lagring, forpakning og håndtering. De kan lett håndteres og kan anvendes direkte som antimikrobielle midler eller fortynnet med konvensjonelle inerte fortynningsmidler eller substrater, f.eks. vann eller alkoholer, for fremstilling av de ferdige behandlingspreparater for anvendelse mot bakterier og sopp.

Dibromcyanacetamid-forbindelsene har, selv om de er aktive i nærvær av vann, vist seg å være i besittelse av utilstrekkelig lagringsstabilitet i vandige konsentrerte løsninger til at det er mulig å oppnå passende lagring og skipning av vandige konsentrater. Eksempelvis viser løsninger av 2,2-dibrom-2-cyanacetamid i vann betydelige tap i konsentrasjonen av aktiv bestanddel og i antimikrobiell potens etter 1 eller 2 ukers lagring.

Mange vanlige organiske løsningsmidler er uegnet for bruk sammen med bromcyanacetamid-forbindelsene. For eksempel, når 2,2-dibrom-2-cyanacetamid oppløses i organiske væsker, f.eks. cykloheksanon, formaldehyd, aceton, etere så som dietyleter, alkoholer så som etylenglykol, cykliske etere så som dioksan og tetrahydrofuran, polypropylenglykoler eller dimetylsulfoksyd, avtar bromcyanacetamid-konsentrasjonen hurtig i løpet av relativt korte tidsrom. En slik spaltning ledsages ofte av at det fremkommer fargede spaltningsprodukter og tjæreaktive rester, og det dannes faste stoffer i mange slike løsninger i løpet av fra noen få timer til noen få måneder.

Produktet i henhold til oppfinnelsen bevarer høye konsentrasjoner av aktiv bestanddel og høy anti-mikrobiell aktivitet i flere år. Produktene har også utmerket fryse/tinestabilitet, utmerket dispergerbarhet i vann, forlikelighet med beholdermaterialer så som glass eller stål, og forlikelighet med forskjellige vandige systemer som skal beskyttes mot mikrobielt angrep. Et spesielt nyttig trekk ved oppfinnelsen er at produktene bevarer sin halogencyanacetamid-konsentrasjon og antimikrobielle aktivitet til og med i nærvær av vesentlige vannmengder, og f.eks. kan fra 0 til 20 vekt% vann anvendes i produktene i henhold til oppfinnelsen. Således kan produktet inneholde fra 20 til 99 vekt% polyalkylen-

glykol, fra 1 til 60 vekt% 2,2-dibrom-2-cyanacetamid og fra 0 til 20 vekt% vann, idet de flytende bestanddeler fortrinnsvis anvendes i et forhold av fra 0 til 1/3 i vekt av vann pr. vektdel organisk væske.

Spesielt nyttige produkter inneholder fra 15 til 25 vekt% 2,2-dibrom-2-cyanacetamid, fra 0 til 16 vekt% vann og resten polyetylenglykol 200.

Ved fremstilling av preparatene i henhold til oppfinnelsen oppløses en eller flere halogencyanacetamid-forbindelser i en polyalkylenglykol eller polyalkylenglykol-eter på hvilken som helst egnet måte. Halogencyanacetamid-forbindelsene oppløses lett i polyalkylenglykolene og -eterne ved omgivelsestemperaturer. Om ønskes kan den konsentrerte løsning fortynnes ved tilsetning av vann eller ytterligere polyalkylenglykol for tilveiebringelse av et flytende, konsentrert preparat med spesielt ønsket viskositet.

Polyalkylenglykolene og -eterne som kan anvendes i preparatet i henhold til oppfinnelsen, er polyetylenglykoler og trimetylenglykoler og mono- og di-metyl-, etyl-, n-propyl- og n-butyletere av disse med gjennomsnittlig molekylvekt fra 134 til 600. Den gjennomsnittlige molekylvekt for en spesiell polyalkylenglykol angis her i henhold til etablert bruk ved et tall som er satt etter navnet, d.v.s. at polyetylenglykol 400 refererer til en polyetylenglykol med gjennomsnittlig molekylvekt ca. 400. En foretrukken gruppe polyalkylenglykoler og egnede etere av disse omfatter slike glykoler og etere som har ovennevnte gjennomsnittlige molekylvekt og som omfatter 3 moldeler av eterbindinger $[-CH_2-O-CH_2-]$ pr. mol, slik som i dietylenglykoldietyleter, di-trimetylenglykol-di-n-propyleter, eller trietylenglykol-n-butyleter. Polyalkylenglykolene er typisk væsker ved typiske brukstemperaturer (25° - 35° C) og løses lett i vann. Egnede polyalkylenglykoler og etere omfatter trietylenglykol, polyetylenglykol 200, tetraetylenglykol, polyetylenglykol 400, dietylenglykol-dimetyleter, poly-trimetylenglykol 200, dietylenglykol, trietylenglykolmetyleter og polyetylenglykol 600. Fortrinnsvis er polyalkylenglykolen eller eterbestanddelen en polyetylenglykol eller blanding av polyetylenglykoler med gjennomsnittlig molekylvekt 175 til 250, og polyetylenglykol 200 er den polyalkylenglykol som gjerne velges.

Den høye antimikrobielle aktivitet hos 2,2-dibrom-2-cyanacetamid i vandige cellulosesystemer forbedres ved bruken av

preparatet i henhold til oppfinnelsen ved tilveiebringelse av hurtigere antimikrobielle effekter. Dessuten kan produktene i henhold til oppfinnelsen anvendes ved konservering av olje-i-vann-emulsjoner, f.eks. boreoljeemulsjoner, uten å ha ugunstig virkning på emulsjonens fysikalske og kjemiske egenskaper. De kan blandes med en rekke vandige dispersjoner som utsettes for mikrobielt angrep i mengder som er tilstrekkelige til å gi en antimikrobiell mengde av halogencyanacetamid i dispersjonen. Endelig konsentrasjoner av 2,2-dibrom-2-cyanacetamid på fra 0,5 til 500 ppm er generelt passende for antimikrobielle bruk for de fleste formål. Dessuten kan slike preparater anvendes ved konservering av vann, f.eks. kjølevann, vaskevann for industrien eller papirmasseoppslemminger med pH-verdi i det nøytrale eller sure område.

Oppfinnelsen skal i det følgende illustreres ved hjelp av eksempler.

EKSEMPEL 1.

En rekke blandinger ble fremstilt ved å oppløse tørket, i alt vesentlig vannfritt 2,2-dibrom-2-cyanacetamid i polyetylen-glykol 200 for tilveiebringelse av preparater som inneholdt ca. 5, 10 eller 20 vekt% av bromcyanacetamid-forbindelsen. En lignende rekke blandinger ble fremstilt ved bruk av 2,2-dibrom-2-cyanacetamid som var vasket med vann og filtrert, men ikke tørket. Blandingene ble lagret i lukkede glassbeholdere ved en temperatur av 50°C og periodisk analysert for bestemmelse av konsentrasjonen av det gjenværende bromcyanacetamid. Etter 40 dager ved 50°C ble alle blandningene funnet å inneholde konsentrasjoner av aktiv bestanddel på ca. 0,8, 0,5 og 0,4 % mindre (basert på blandings totale vekt) enn de mengder som opprindelig var til stede i blandinger som inneholdt henholdsvis ca. 20, 10 og 5 % av forbindelsen.

I en lignende operasjon viste løsninger som inneholdt 50 vekt% 2,2-dibrom-2-cyanacetamid i polyetylen-glykol 200 eller 60 vekt% av en slik forbindelse i dietylen-glykol-dimetyleter, seg å bevare minst 95% av sin opprindelige 2,2-dibrom-2-cyanacetamid-konsentrasjon etter 9 måneders lagring ved romtemperatur.

EKSEMPEL 2.

I en aksellerert aldringsoperasjon utført ved 65°C ble løsninger av 20 vektdeler 2,2-dibrom-2-cyanacetamid i enten (a) 80 vektdeler polyetylen-glykol 200, (b) 65 vektdeler polyetylen-glykol 200 og 16 vektdeler vann, (c) 50 vektdeler polyetylen-glykol 200 og 30 deler vann, (d) 40 vektdeler hver av polyetylen-glykol 200 og vann, og (e) 80 vektdeler polypropylenglykol 400, holdt i 20 dager. Blanding (e) som inneholdt 20% av bromcyanacetamid i polypropylenglykol 400, viste seg å utvikle en gul farve raskt, og denne gikk over til brun misfarging under dannelse av et utfellingsprodukt etter 8 dager. Blandingene (a) og (b) beholdt et klart, nesten farveløst utseende med et svakt grønnaktig skjær og viste seg etter 8 dager å ha i behold 90 % eller mer av sin 2,2-dibrom-2-cyanacetamid-konsentrasjon, mens blanding (e) viste seg å ha mistet mer enn 75% av sin aktive bestanddel. Ved slutten av 20 dagers-perioden viste blandinger (a) og (b) seg å ha i behold mer enn 80% av sin opprindelige bromcyanacetamid-konsentrasjon, mens blandinger (c), (d) og (e) viste seg å ha mistet mer enn 80% av sin opprindelige bromcyanacetamid-konsentrasjon.

EKSEMPEL 3.

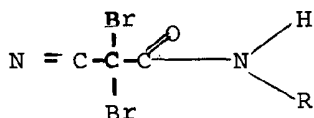
Blandinger som inneholdt 20 vekt% 2,2-dibrom-2-cyanacetamid i (A) polyetylglykol 200 eller (B) en blanding av 20 vekt% vann i polyetylglykol 200, ble utsatt for en rekke fryse/tine-
cykluser. I disse operasjoner ble blandingene holdt ved en temperatur på -15°C i 24 timer, og deretter oppvarmet til romtemperatur. Etter 7 slike sekvenser viste begge blandinger seg lik sitt opprindelige utseende, og det ble ikke iaktatt noe utfelt fast stoff i noen av blandingene på noe tidspunkt.

EKSEMPEL 4.

En løsning av 20% 2,2-dibrom-2-cyanacetamid i polyetylglykol 200 ble tilsatt til papir-råmasse i en tank og i en utskuddskum. Blandingen ble tilsatt i en mengde som var tilstrekkelig til å gi 40 vektdeler 2,2-dibrom-2-cyanacetamid pr. million vektdeler av den endelige vandige dispersjon. På tilsetningspunktet hadde råmassen i tanken og utskuddskummen organismetall på henholdsvis ca. 15 millioner og mer enn 20 millioner organismer pr. milliliter. Etter 1 uke under omgivelsesbetingelser ble organismetall på ca. 100.000 organismer pr. milliliter iaktatt i råmassen i tanken og i utskuddskummen, og tall på 10.000 og 30.000 organismer pr. milliliter ble funnet i råmassen i tanken og i utskuddskummen etter 11 dager. På dette tidspunkt hadde råmassen god konsistens og farge og nøytral lukt. En prøve av lignende råmasse som ble holdt under identiske betingelser i samme tidsrom, viste seg å være blitt mørk og å ha en råtten masselukt etter 11 dager.

P a t e n t k r a v .

1. Antimikrobielt preparat for anvendelse som industrielt biocid i vandige systemer, k a r a k t e r i s e r t ved at det omfatter en løsning av et 2,2-dibrom-2-cyanacetamid tilsvarende formelen



hvor R betyr hydrogen eller metyl, i polyalkylenglykoler ev etylen- eller trimetylenrekken, eller mono- og di-metyl-, etyl-, n-propyl- og n-butyletere av disse, med en gjennomsnittlig molekylvekt på 134 - 600, og hvor amidforbindelsen er tilstede i en mengde av fra 1 vekt% til metning av løsningen.

2. Preparat som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at polyalkylenglykolen omfatter minst 3 moldeler av eterbindinger pr. mol.

3. Preparat som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at polyetylenglykolen har en gjennomsnittlig molekylvekt på fra 175 til 250.

4. Preparat som angitt i hvilket som helst av kravene 1 til 3, k a r a k t e r i s e r t ved at det også inneholder fra 0 til 20 vekt% vann.

5. Preparat som angitt i hvilket som helst av kravene 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t ved at det inneholder fra 1 til 60 vekt% 2,2-dibrom-2-cyanacetamid og fra 20 til 99 vekt% polyalkylenglykol.

6. Preparat som angitt i krav 5, k a r a k t e r i s e r t ved at det inneholder fra 5 til 16 vekt% vann.

7. Preparat som angitt i krav 5, k a r a k t e r i s e r t ved at preparatet inneholder fra 15 til 25 vekt% 2,2-dibrom-2-cyanacetamid og fra 0 til 16 vekt% vann og resten polyetylenglykol 200.