(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103704208 B
(45)授权公告日 2015.11.25

(21)申请号 201410026142.5

(22)申请日 2010.05.21

(30)优先权数据
61/180,941 2009.05.26 US

(62)分案原申请数据
201080022898.2 2010.05.21

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根

(72)发明人 尹蓓

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 牛海军

(51)Int.Cl.
A01N 35/02(2006.01)
A01P 1/00(2006.01)
A01N 33/20(2006.01)

(56)对比文件
US 4048336 1977.09.13,
吴惠贤等．长效清消毒剂对鸡NDY和IBDV的杀灭效果．《广东农业科学》．1997,(第2期),

审查员 高履桐

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

戊二醛基杀生物组合物和使用方法

(57)摘要

提供杀生物组合物，所述杀生物组合物包含戊二醛和选自1-(3-氯烯丙基)-3,5,7-三氮杂-1-氮鎓金刚烷；三(羟甲基)-硝基甲烷；和六氢三嗪化合物中的化合物。该组合物可用于控制水性或含水体系中的微生物。

CN 103704208 B

1.一种组合物,所述组合物以 9 ∶ 1 至 1 ∶ 3 的重量比包含戊二醛和三(羟甲基)-硝基甲烷。

2.一种用于控制水性或含水体系中的微生物的方法,所述方法包括将所述体系用有效量的根据权利要求 1 的组合物处理。

3.根据权利要求 2 的方法,其中所述水性或含水体系用于或存在于石油和或天然气生产中。

4.根据权利要求 2 的方法,其中所述水性或含水体系是冷却塔,热交换器,锅炉体系,纸浆和纸制造,压舱水,废水处理体系,反渗透水处理,金属加工流体,皮革制造,油漆,水乳浊液,胶乳,粘合剂,墨,颜料分散体,个人护理和家用产品,矿物淤浆,胶带填缝料,消毒剂,清洁剂,纺织品流体,或与它们一起使用的体系。

5.根据权利要求 2 的方法,其中所述水性或含水体系是冷却塔,热交换器,锅炉体系,纸浆和纸制造,压舱水,废水处理体系,反渗透水处理,金属加工流体,皮革制造,涂料,水乳浊液,胶乳,墨,颜料分散体,个人护理和家用产品,矿物淤浆,嵌缝胶,胶带填缝料,消毒剂,清洁剂,纺织品流体,或与它们一起使用的体系。

6.根据权利要求 2 至 5 中的任一项的方法,其中所述水性或含水体系处于 40℃以上。

7.根据权利要求 2 至 5 中的任一项的方法,其中所述水性或含水体系含有还原剂。

8.根据权利要求 6 的方法,其中所述水性或含水体系含有还原剂。

戊二醛基杀生物组合物和使用方法

[0001] 本申请是国际申请日为2010年5月21日、国际申请号为PCT/US2010/035790、国家申请号为201080022898.2并且发明名称为“戊二醛基杀生物组合物和使用方法”的申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉援引

[0003] 本申请要求2009年5月26日递交的美国临时申请系列号61/180,941的权益，其通过援引以其全部内容在此加入。

发明领域

[0004] 本发明涉及杀生物组合物及它们用于控制水性和含水体系中的微生物的方法。所述组合物包含戊二醛以及第二杀生物剂。

[0005] 发明背景

[0006] 保护含水体系不受微生物污染是许多工业生产工艺，尤其油或天然气生产操作成功的关键。在油气操作中，来自需氧和厌氧细菌两者的微生物污染可造成严重问题如储器酸化（主要由厌氧硫酸盐还原细菌(SRB)引起），在设备和管线的金属表面上的微生物影响的腐蚀(MIC)，和聚合物添加剂的降解。

[0007] 微生物污染可出现在油气操作各处的任何地方，包括注入水，所产生的水，井下，近井眼区域，脱气塔，传输管线，用于注水和液压压裂的源水如池水和储罐水，油气储存罐，和功能水基流体如钻井泥浆，完井或修井液，液压试验流体，增产流体(stimulation fluids)，封隔液，和压裂液。

[0008] 杀生物剂一般用于消毒和控制含水体系中的微生物如存在于油气场合的微生物的生长。但是，不是所有杀生物剂对各种各样的微生物和/或温度有效，并且一些与其他化学处理添加剂不相容。另外，一些杀生物剂没有提供足够长时间的微生物控制。在油气场合中，H_2S的存在和高温（高达120℃以上）代表对杀生物剂处理的显著和独特的挑战。

[0009] 戊二醛是一种有效作用快的杀生物剂并且广泛用于油气场合。但是，它在某些条件如高温（如80℃和更高）下不稳定，并因此，不能在例如井下环境中提供长期的微生物控制。提供热稳定的，快速作用的和持续久的用于油气场合，包括用于其中厌氧SRB控制具有关键性的井下处理，将是本领域的一个显著进步。

[0010] 发明概述

[0011] 一方面，本发明提供了杀生物组合物。该组合物可用于控制水性或含水体系中的微生物生长，并且特别适用于石油和天然气工业的场合。本发明组合物包含戊二醛以及选自1-(3-氯烯丙基)-3,5,7-三氮杂-1-氮鎓金刚烷；三（羟甲基）-硝基甲烷；和六氢三嗪化合物中的杀生物化合物。

[0012] 第二方面，本发明提供了一种用于控制水性或含水体系中的微生物的方法。所述方法包括将该体系用有效量的如本文所述的杀生物组合物处理。

[0013] 发明详述

[0014] 如上所述，本发明提供了杀生物组合物和使用它们用于控制微生物的方法。该

组合物包含戊二醛以及选自 1-(3- 氯烯丙基)-3,5,7- 三氮杂 -1- 氮鎓金刚烷 ;三 (羟甲基)- 硝基甲烷 ;和六氢三嗪化合物中的杀生物化合物。已经意外发现,戊二醛与本文所述的其他杀生物化合物的组合在用于含水或含水介质中的微生物控制时是协同作用的。即,相比基于在特定使用 - 浓度下的其各个性能所另外预期的情形,该组合材料导致改进的杀生物性能。所观察到的协同作用使得用于实现可接受杀生物性能的材料的量减少,因此潜在地减少环境影响和材料成本。

[0015] 除了具有协同作用之外,本发明组合物在控制厌氧微生物方面特别有效。另外,该组合物在低和高温都是起作用的,并且它们在含有还原剂的体系如包含硫化物的体系中还保持其效力。归因于这些特性,该组合物特别可用于石油和天然气工业,其中需要杀生物剂,所述杀生物剂能够在变化的温度范围内控制微生物,包括厌氧微生物,并且即使在存在还原剂如硫化物时继续有效。

[0016] 就本说明书而言,″ 微生物 ″ 的含义包括但不限于,细菌,真菌,藻类,和病毒。词语 ″ 控制 ″ 和 ″ 控制的 ″ 应该被宽泛地理解为,其含义包括,但不限于,抑制微生物的生长或繁殖,杀死微生物,灭菌,和 / 或针对微生物再生长的防腐。

[0017] 在第一实施方案中,本发明组合物包含 :戊二醛和 1-(3- 氯烯丙基)-3,5,7- 三氮杂 -1- 氮鎓金刚烷 (″ CTAC ″)。CTAC 化合物可以是顺式异构体,反式异构体,或顺式和反式异构体的混合物。优选地,它是顺式异构体或顺式和反式异构体的混合物。

[0018] 优选地,在本发明第一实施方案中的戊二醛与 CTAC 的重量比是约 100 ∶ 1 至 1 ∶ 100,更优选 50 ∶ 1 至 1 ∶ 50,并且甚至更优选 20 ∶ 1 至 1 ∶ 20。

[0019] 在特别适合针对厌氧细菌使用的进一步优选的实施方案中,戊二醛与 CTAC 的重量比是约 9 ∶ 1 至 1 ∶ 11。

[0020] 在更进一步优选的实施方案中,微生物是厌氧的并且所要处理的水性体系含有还原剂,如硫化物。在该实施方案下,戊二醛与 CTAC 的重量比优选为约 2 ∶ 1 至 1 ∶ 11。

[0021] 戊二醛和 CTAC 可购自陶氏化学公司 (Dow Chemical Company) 和 / 或可容易地由本领域熟练技术人员使用熟知的技术制备。

[0022] 在第二实施方案中,本发明组合物包含戊二醛和三 (羟甲基) 硝基甲烷 (“tris nitro”)。优选地,在该第二实施方案中的戊二醛与三 (羟甲基) 硝基甲烷的重量比是约 100 ∶ 1 至 1 ∶ 100,更优选 50 ∶ 1 至 1 ∶ 50,并且甚至更优选 20 ∶ 1 至 1 ∶ 20。

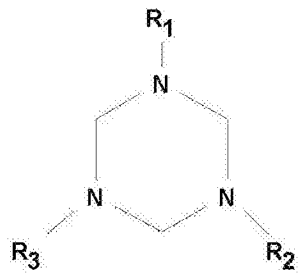
[0023] 在进一步优选的实施方案中,微生物是厌氧的。在该实施方案下,戊二醛与三 (羟甲基) 硝基甲烷的重量比优选为约 9 ∶ 1 至 1 ∶ 4。

[0024] 在更进一步实施方案中,微生物是厌氧的并且所要处理的含水体系含有还原剂,如硫化物。在该实施方案下,戊二醛与三 (羟甲基) 硝基甲烷的重量比优选为约 4 ∶ 1 至 1 ∶ 4。

[0025] 三 (羟甲基) 硝基甲烷可购自陶氏化学公司 (Dow Chemical Company) 和 / 或可容易地由本领域熟练技术人员使用熟知的技术制备。

[0026] 在第三实施方案中,本发明组合物包含戊二醛和六氢三嗪化合物。优选地,六氢三嗪是式 I 的化合物 :

[0027]



I

[0028] 其中 R_1，R_2，和 R_3独立地选自氢，C_1-C_5烷基，C_1-C_5羟烷基，或具有结构 -R_4-O-R_5的烷氧基亚烷基基团，其中 R_4独立地是 1 至 5 个碳原子的亚烷基基团，并且 R_5独立地是 1 至 5 个碳原子的烷基基团。

[0029] 根据式 I 的优选的六氢三嗪类包括化合物，其中 R_1，R_2，和 R_3相同并且是烷基或羟烷基。更优选地，它们是乙基或羟乙基。特别优选的化合物是六氢 -1,3,5- 三 (2- 羟乙基)- 均 - 三嗪和六氢 -1,3,5- 三乙基 - 均 - 三嗪。

[0030] 优选地，在本发明第三实施方案中的戊二醛与六氢三嗪的重量比是约 100 ： 1 至 1 ： 100，更优选 50 ： 1 至 1 ： 50，并且甚至更优选 20 ： 1 至 1 ： 20。

[0031] 在特别适合针对厌氧细菌使用的进一步优选的实施方案中，戊二醛与六氢三嗪的重量比是约 9 ： 1 至 1 ： 9。

[0032] 在更进一步实施方案中，微生物是厌氧的并且所要处理的含水体系含有还原剂，如硫化物。在该实施方案下，戊二醛与六氢三嗪的重量比优选为约 1 ： 1 至 1 ： 2。

[0033] 根据式 I 的六氢三嗪类是可商购的和 / 或可容易地由本领域熟练技术人员使用熟知的技术制备 (例如描述于 US 3,981,998，US 4,978,512 和 / 或 US 5,347,007)。

[0034] 本发明组合物可用于控制水性或含水体系中的微生物，如存在于石油和天然气场合的那些。这些体系的实例包括，但不限于，注入和所产生的水，用于注水和液压压裂的源水如池水和储罐水，功能流体如钻井泥浆，完井或修井液，液压试验流体，增产流体，封隔液，和压裂液，油气井，分离，储存，和传输体系，油气管线，油气容器，或燃料。

[0035] 本发明组合物也可用于控制其他工业和含水体系中的微生物，所述其他工业和含水体系如冷却塔，热交换器，锅炉体系，纸浆和纸制造，其他工业工艺水，压舱水，废水处理体系，反渗透水处理，金属加工流体，皮 革制造，油漆和涂料，水乳浊液，胶乳，粘合剂，墨，颜料分散体，个人护理和家用产品，矿物淤浆，嵌缝胶和粘合剂，胶带填缝料，消毒剂，清洁剂，纺织品流体，或与它们一起使用的体系。

[0036] 另外，该共混物可用于其中戊二醛用作杀生物剂并且需要减少戊二醛的加载量的其他领域。

[0037] 本发明组合物适用于宽温度范围。在一个优选实施方案中，组合物在 40℃以上的温度用于水性或含水体系。在进一步的实施方案中，水性或含水体系的温度是 60℃以上，或是 80℃以上。

[0038] 当还原剂如二价硫离子源存在于水性或含水体系时，该组合物还进一步有效。

[0039] 当还原剂如二价硫离子源存在于水性或含水体系并且水性或含水体系的温度升高时，该组合物还另外有效。优选地，水性或含水体系在该实施方案中的温度是 40℃以上，

或 60℃以上，或 80℃以上。

[0040] 本领域普通技术人员无需过度实验就可以容易地确定该组合物应该用于任何特定场合的浓度。例如，基于包括杀生物剂的水性或含水体系的总重，合适的活性剂浓度（对戊二醛和第二杀生物剂两者的总和）典型地是 1 至 2500ppm 之间，优选 5 至 1000ppm 之间。在用于油气场合的一些实施方案中，优选的是，组合物的活性剂浓度是对于上层处理，按重量计约 5 至约 500ppm，优选约 10 至 300ppm，并且对于井下处理，约 30 至约 1000ppm，优选约 50 至约 500ppm。

[0041] 本发明组合物的组分可单独加入到水性或含水体系中，或在加入之前预混。本领域普通技术人员可容易地确定合适的加入方法。该组合物可与其他添加剂一起用于该体系，所述其他添加剂例如但不限于，表面活性剂，离子/非离子聚合物和结垢和腐蚀抑制剂，氧清除剂，和/或其他的杀生物剂。

[0042] 如用于本说明书中的，"烷基"包括直和支链脂族基团。优选的烷基基团包括但不限于，甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，和戊基。

[0043] "羟烷基"是指被羟基基团取代的如本文以上所定义的烷基基团。优选的羟烷基基团包括但不限于，羟甲基和羟乙基。

[0044] "亚烷基"是指位于两个其他化学基团之间并且用于连接它们的本文以上定义的烷基基团。优选的亚烷基基团包括但不限于，亚甲基，亚乙基，亚丙基，和亚丁基。

[0045] 以下实施例用于说明本发明，但无意于限定其范围。除非另有所指，本文所用的比率，百分数，份数等以重量计。

实施例

[0046] 以下实施例中记录的协同作用指数使用以下等式计算：

[0047] 协同作用指数＝ Ca/CA+Cb/CB

[0048] 其中 Ca：在组合使用时实现某一水平或完全细菌杀死所需的杀生物剂 A 的浓度；

[0049] CA：在单独使用时实现某一水平或完全细菌杀死所需的杀生物剂 A 的浓度；

[0050] Cb：在组合使用时实现某一水平或完全细菌杀死所需的杀生物剂 B 的浓度；和

[0051] CB：在单独使用时实现某一水平或完全细菌杀死所需的杀生物剂 B 的浓度。

[0052] 为 1 的协同作用指数 (SI) 表示加和性，低于 1 的协同作用指数表示协同作用，并且大于 1 的协同作用指数表示拮抗作用。

[0053] 本领域熟练技术人员已知的各种方法可用于评估杀生物效力。在以下实施例中，杀生物剂-处理过的样品的等分试样在预定时间点被取出并且通过包括系列稀释的培养-基方法确定实现某一水平或完全细菌杀死所需的杀生物剂浓度。在一些实施例中，所述方法基于或改进（如，对于高温测试或对于硫化物的存在）自描述于国际专利出版物 WO 2009/039004 的方法，该国际专利出版物通过援引在此加入。

[0054] 实施例 1.

[0055] 针对厌氧细菌，戊二醛/CTAC，戊二醛/三（羟甲基）硝基甲烷 (tris nitro)，和戊二醛/六氢-1,3,5-三 (2-羟乙基)-均-三嗪 (HHT) 组合的评估

[0056] 在厌氧腔内，脱气无菌盐溶液 (3.1183g NaCl，1.3082mg NaHCO3，47.70mg KCl，72.00mg CaCl2，54.49mg MgSO4，172.28mg Na2SO4， 43.92mg Na2CO3，在 1L 水中）用油田

分离的厌氧 SRB 聚生体以 10^5-10^6CFU/mL 的最终细菌浓度污染。该污染水的等分试样随后用杀生物剂溶液（单个或组合）在各种浓度下处理。在将混合物在 40℃温育 24 小时之后，确定实现完全细菌杀死 (MBC) 的最低杀生物剂浓度。表 1 汇总了戊二醛 /CTAC 组合的结果，表 2 汇总了戊二醛 / 三（羟甲基）硝基甲烷的结果，并且表 3 汇总了戊二醛 /HHT 组合的结果。

[0057] 表 1. 戊二醛，CTAC，和戊二醛 /CTAC 组合针对厌氧细菌的杀生物效力。

[0058]

戊二醛与 CTAC 的比率(活性剂 w/w)	MBC(活性剂 ppm)		协同作用指数
	戊二醛	CTAC	
1:0	5.3	0.0	
9:1	5.2	0.6	0.98
3:1	3.4	1.1	0.64
1:1	3.1	3.1	0.61
1:3	3.8	11.3	0.80
1:9	3.6	32.3	0.92
0:1	0.0	133.3	

[0059] 表 2. 戊二醛，三（羟甲基）硝基甲烷，和戊二醛 / 三（羟甲基）硝基甲烷组合针对厌氧细菌的杀生物效力。

[0060]

戊二醛与三(羟甲基)硝基甲烷的比率(活性剂 w/w)	MBC(活性剂 ppm)		协同作用指数
	戊二醛	三(羟甲基)硝基甲烷	
1:0	4.0	0.0	
9:1	3.8	0.4	0.96
3:1	3.6	1.2	0.93
1:1	3.0	3.0	0.83
1:3	3.1	9.4	0.99
1:9	2.4	21.6	1.09
0:1	0.0	44.4	

[0061] 表 3. 戊二醛，HHT，和戊二醛 /HHT 组合针对厌氧细菌的杀生物效力。

[0062]

戊二醛与 HHT 的比率(活性剂 w/w)	MBC(活性剂 ppm)		协同作用指数
	戊二醛	HHT	
1:0	4.0	0.0	
9:1	3.9	0.4	0.97
3:1	3.8	1.3	0.95
1:1	3.4	3.4	0.89
1:3	2.7	8.2	0.74
1:9	2.5	22.7	0.80
0:1	0.0	133.3	

[0063] 如表 1-3 中所示，戊二醛与 CTAC，三（羟甲基）硝基甲烷，或 HHT 的组合在某些重量比下具有针对厌氧 SRB 的协同作用。当杀生物剂组合而非分开使用时，较低剂量可因此用于良好的细菌控制。

[0064] 实施例 2.

[0065] 针对高温和富硫化物条件下的厌氧细菌，戊二醛 /CTAC，戊二醛 / 三 (羟甲基) 硝基甲烷 (tris nitro)，和戊二醛 / 六氢 -1,3,5- 三 (2- 羟乙基)- 均 - 三嗪 (HHT) 组合的评估

[0066] 在厌氧腔内，制备在盐溶液 (3.1183g NaCl，1.3082mg NaHCO3，47.70mg KCl，72.00mg CaCl2，54.49mg MgSO4，172.28mg Na2SO4，43.92mgNa2CO3，在 1L 水中) 中各种浓度的杀生物剂溶液 (单个或组合)。将杀生物剂溶液用 10^4至 10^5CFU/mL 油田分离的厌氧 SRB 聚生体和 10ppm 二价硫离子挑战。将混合物在 80℃在厌氧条件下温育 2 小时，然后评估针对油田 SRB 聚生体的杀生物效力。杀生物效力通过选择在 2 小时内实现至少 99.9% 细菌减少所需的最低杀生物剂浓度而确定。随后计算协同作用指数。表 4 汇总了戊二醛 / CTAC 组合的结果，表 5 汇总了戊二醛 / 三 (羟甲基) 硝基甲烷的结果，并且表 6 汇总了戊二醛 /HHT 组合的结果。

[0067] 表 4. 戊二醛，CTAC，和戊二醛 /CTAC 组合针对高温和富硫化物条件下的厌氧细菌的杀生物效力

[0068]

戊二醛与 CTAC 的比率(活性剂 w/w)	对于在 2 小时内 99.9%细菌杀死所需要的剂量(活性剂 ppm)		协同作用指数
	戊二醛	CTAC	
1:0	8.7	0.0	
1.5:1	4.3	2.9	0.51
1:1.3	4.3	5.9	0.51
1:2.7	4.3	11.7	0.53
1:5.4	4.3	23.4	0.56
1:10.8	2.2	23.4	0.31
0:1	0.0	375.0	

[0069] 表 5. 戊二醛，三（羟甲基）硝基甲烷，和戊二醛 / 三（羟甲基）硝基甲烷组合对高温和富硫化物条件下的厌氧细菌的杀生物效力。

[0070]

戊二醛与三(羟甲基)硝基甲烷的比率(活性剂 w/w)	对于在 2 小时内 99.9%细菌杀死所需要的剂量(活性剂 ppm)		协同作用指数
	戊二醛	三(羟甲基)硝基甲烷	
1:0	22.5	0.0	
4:1	11.3	2.8	0.52
2:1	11.3	5.6	0.53
1:1	11.3	11.3	0.56
1:2	11.3	22.5	0.63
1:4	5.6	22.5	0.38
0:1	0.0	180.0	

[0071] 表 6. 戊二醛，HHT，和戊二醛 /HHT 组合针对高温和富硫化物条件下的厌氧细菌的杀生物效力。

[0072]

戊二醛与 HHT 的比率(活性剂 w/w)	对于在 2 小时内 99.9%细菌杀死所需要的剂量(活性剂 ppm)		协同作用指数
	戊二醛	HHT	
1:0	15.6	0.0	
2:1	15.6	7.8	1.06
1:1	7.8	7.8	0.56
1:2	7.8	15.6	0.63
1:4	15.8	62.5	1.51
1:8	15.8	125.0	2.01
0:1	0.0	125.0	

[0073] 从表 4-6 中可以看出，戊二醛与 CTAC，三（羟甲基）硝基甲烷，或 HHT 的组合在某些重量比下具有针对高温和富硫化物条件下的厌氧 SRB 的协同作用。当杀生物剂组合而非分开使用时，较低剂量可因此用于良好的细菌控制。

[0074] 尽管本发明以上已根据其优选的实施方案进行描述，但可在本公开内容的主旨和范围内进行改进。该申请因此意味着覆盖使用本文所公开的一般原则对本发明进行的任何变化，使用，或改进。另外，本申请意味着覆盖在本发明所涉领域中已知或常规实践范围内并落入以下权利要求书的限制内的背离本公开内容的那些。