



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2005/02/21  
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2005/09/01  
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2012/12/04  
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/07/31  
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: GB 2005/000640  
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2005/079578  
(30) Priorité/Priority: 2004/02/20 (GB0403773.5)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *A01N 57/34* (2006.01),  
*A01N 25/08* (2006.01), *A01N 25/10* (2006.01),  
*A01N 57/20* (2006.01)  
(72) Inventeurs/Inventors:  
JONES, CHRISTOPHER RAYMOND, GB;  
DIAZ, RAUL, US  
(73) Propriétaire/Owner:  
RHODIA UK LIMITED, GB  
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION BIOCIDÉ COMPORTANT UN PHOSPHONIUM INTÉGRÉ DANS UN SUBSTRAT DE  
MATRICE  
(54) Title: BIOCIDÉ COMPOSITION INCLUDING A PHOSPHONIUM COMPOUND EMBEDDED IN A MATRIX  
SUBSTRATE

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne un composé de phosphonium intégré dans un substrat de matrice. Ce composé de phosphonium est choisi dans le groupe formé par tris (hydroxyorgano) phosphine (THP), un sel de THP<sup>+</sup> (tétrakis (hydroxyorgano) sel de phosphonium) ou un condensat de THP et un composé contenant de l'azote. Ledit composé peut être utilisé pour réduire le nombre de micro-organismes dans des systèmes industriels et pour réduire des dépôts de tartre contenant du carbonate de fer ou du fer, du plomb et du zinc.



## (12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property  
Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
1 September 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 2005/079578 A3**

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **A01N 57/34**,  
57/20 // (A01N 57/34, 25:10, 25:08) (A01N 57/20, 25:10,  
25:08)

(21) International Application Number:  
PCT/GB2005/000640

(22) International Filing Date: 21 February 2005 (21.02.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
0403773.5 20 February 2004 (20.02.2004) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): **RHODIA  
CONSUMER SPECIALTIES LIMITED** [GB/GB]; Oak  
House, Reeds Crescent, Watford, Hertfordshire WD24 4QP  
(GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **JONES, Christo-  
pher, Raymond** [GB/GB]; 110 Sutherland Road, Ches-  
lyn Hay, Nr Walsall, South Staffordshire WS6 7BS (GB).  
**DIAZ, Raul** [US/US]; 8961 Fallsbrook Court, Conroe, TX  
77302 (US).

(74) Agent: **BARKER BRETTELL**; 138 Hagley Road, Edg-  
baston, Birmingham B16 9PW (GB).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every  
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every  
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Published:**

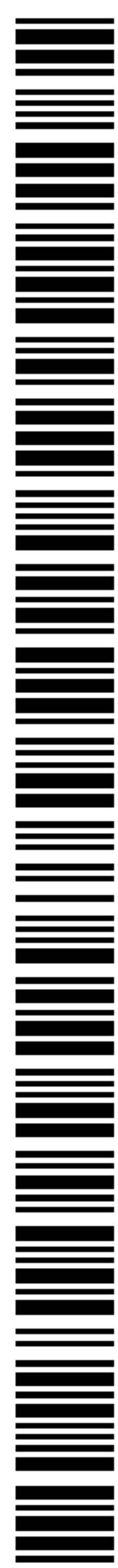
- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the  
claims and to be republished in the event of receipt of  
amendments

(88) Date of publication of the international search report:  
3 November 2005

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.*

(54) Title: EMBEDDED BIOCIDES

(57) Abstract: A phosphonium compound embedded in a matrix substrate wherein the phosphonium compound is selected from a group consisting of tris (hydroxyorgano) phosphine (THP), a THP<sup>+</sup> salt (tetrakis (hydroxyorgano) phosphonium salt) or a condensate of THP and a nitrogen containing compound. The compound may be used to reduce the numbers of micro organisms in industrial systems and may also be used to reduce iron carbonate or iron, lead and zinc scale deposits.



**WO 2005/079578 A3**

**COMPOSITION BIOCIDES COMPORTANT UN PHOSPHONIUM INTÉGRÉ DANS  
UN SUBSTRAT DE MATRICE**

La présente invention concerne un composé de phosphonium intégré dans un substrat de matrice, l'utilisation d'un tel composé de phosphonium intégré et un procédé d'utilisation d'un composé de phosphonium intégré.

- 10 Des composés de phosphonium, tels qu'une THP (tri(hydroxyméthyl)phosphine) et ses sels associés, du sulfate de THP et du chlorure de THP, sont des biocides et des agents de dissolution du tartre efficaces qui sont largement utilisés dans des applications de traitement de l'eau et de champs pétrolifères pour le contrôle de microorganismes et de tartre. De tels microorganismes comprennent des bactéries réductrices de sulfates, des bactéries hétérotrophes générales et
- 20 d'algues. Ces microorganismes sont responsables de la formation du tartre dans les systèmes aqueux que l'on retrouve dans l'industrie. Typiquement, le tartre comprend des dépôts de fer ou de carbonate de fer, de plomb et de sulfure de zinc.

Les composés de phosphonium sont traditionnellement fournis comme des produits à base liquide, mais des



formes solides de composés de phosphonium sont disponibles sur le marché. Ces formes solides comprennent typiquement des composés de phosphonium appliqués sur un substrat solide et inerte tel que l'acide adipique.

Des composés de phosphonium à base liquide réagissent ou nuisent à la performance de désoxygénants communément utilisés. Par exemple, il est difficile d'obtenir des éliminateurs à base de sulfite et d'acide  
10 érythorbique, dont le résultat est une désaération complète des systèmes qui contiennent des composés de phosphonium à base liquide.

Par conséquent, la présente invention concerne un composé de phosphonium intégré dans un substrat de matrice, lequel composé de phosphonium est choisi parmi un groupe constitué d'une tris(hydroxyorgano)phosphine (THP), d'un sel de  $\text{THP}^+$  (sel de tétrakis(hydroxyorgano)phosphonium) ou d'un condensat de THP et d'un composé contenant de l'azote.

20 Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition renfermant un composé de phosphonium intégré dans un substrat de matrice, dans laquelle le composé de phosphonium est de la tris(hydroxyméthyl)phosphine, ci-après désigné THP, un sel de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium, ci-après désigné sel de  $\text{THP}^+$ , ou un condensat de THP et d'un composé contenant de l'azote choisi du

2a

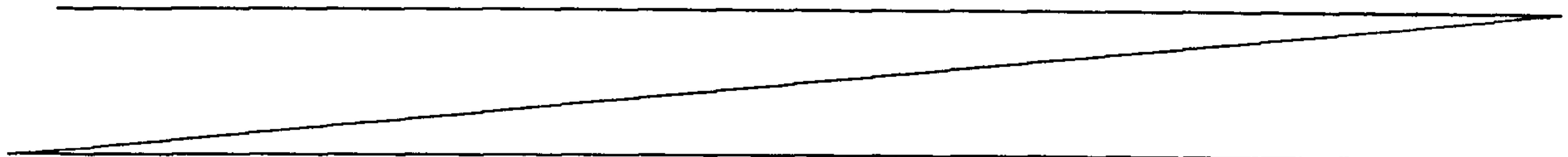
groupe constitué par l'urée, la mélamine, la guanidine et le dicyandiamide, et dans laquelle le substrat de matrice est au moins un composé polyhydrique ayant un point de fusion situé entre 20 et 80°C et étant soluble dans l'eau à une température située entre 5 et 100°C.

La présente invention offre les avantages suivants :

Le composé de phosphonium intégré peut être utilisé dans des applications pour lesquelles les traditionnelles formes solides ou liquides du composé de phosphonium ne sont pas appropriées.

- 10 Avec le composé de phosphonium intégré dans un substrat de matrice, le produit résultant peut être dosé dans un système qui nécessite une désaération, par exemple, des systèmes d'injection d'eau d'un champ pétrolifère et des réseaux de distribution pendant un test hydrostatique, sans nuire à la performance du désoxygénant.

- On propose un système de distribution de composés de phosphonium qui permet au composé de phosphonium d'être dosé dans des systèmes qui contiennent des  
20 désoxygénants sans problèmes d'incompatibilité. Ceci est actuellement impossible.



On propose un système de distribution pour un composé de phosphonium n'ayant pas un effet défavorable sur la performance du composé de phosphonium ou le programme  
5 de traitement général utilisé dans des systèmes aqueux.

On propose un système à libération prolongée qui permet une dissolution contrôlée soutenue du composé de phosphonium dans des systèmes aqueux.

10

On propose un système de distribution par lequel les vitesses de dissolution du composé de phosphonium intégré peuvent être contrôlées par la composition de matrice.

15

On propose un système de distribution qui minimise un contact direct avec le biocide.

On propose un système de distribution qui peut être  
20 déployé dans des domaines de faible expertise et en l'absence d'équipement mécanique, par exemple, de pompes.

On propose un système de distribution qui permet aux  
25 composés de phosphonium d'être formulés avec d'autres produits chimiques ou renforceurs de traitement qui seraient normalement incompatibles s'ils étaient combinés avec une solution aqueuse.

30 De préférence, le sel de  $\text{THP}^+$  est un sulfate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium. En variante, le sel de  $\text{THP}^+$  est du chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium, du phosphate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium, du formate de

tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium, de l'acétate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium ou de l'oxalate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium.

- 5 Le composé contenant de l'azote est de préférence de l'urée. En variante, il peut être de la mélamine, de la guanidine ou du dicyandiamide.

Le substrat de matrice a un point de fusion situé entre  
10 5 et 80 °C. De préférence, le point de fusion est situé entre 20 et 70 °C. Plus préférablement, le point de fusion est de 60 °C.

De préférence, le substrat de matrice est soluble dans  
15 l'eau à une température située entre 5 et 100 °C, spécialement de 20 °C.

Le substrat de matrice est de préférence choisi à partir d'un composé polyhydrique. De préférence, le  
20 composé polyhydrique est un polyéthylèneglycol avec un poids moléculaire supérieur à 600. Plus préférablement, le composé polyhydrique est du polyéthylèneglycol 8000. En variante, le substrat de matrice est choisi parmi le groupe constitué d'agents tensioactifs éthoxylés,  
25 d'alcools gras, d'alcools gras éthoxylés, de phénols d'alkyle éthoxylés, d'acides gras éthoxylés, d'alcanolamides d'acides gras, de copolymères séquencés d'oxyde d'éthylène/oxyde de propylène, d'alcools gras éthoxylés/propoxylés, d'esters de polyéthylèneglycol,  
30 d'esters de glycol, d'acides sulfoniques d'alkylbenzène et des sels de ceux-ci.

Le substrat de matrice peut être un mélange de deux composés ou plus choisis ci-dessus.



Dans un second aspect, la présente invention propose également l'utilisation d'un composé de phosphonium tel que défini dans le premier aspect.

5

De préférence, le composé de phosphonium est utilisé pour réduire le nombre de microorganismes dans les systèmes industriels. En variante, le composé de phosphonium est utilisé pour réduire des dépôts de  
10 tartre qui contiennent du fer ou du carbonate de fer, du plomb et du zinc.

Le système industriel est choisi parmi le groupe constitué de récipients de stockage pour l'eau et le  
15 carburant, d'oléoducs pour le carburant et les gaz, de puits d'ascension par poussée de gaz, de systèmes d'injection d'eau, de puits de production de pétrole ou de gaz, de systèmes aqueux de tours de refroidissement, de systèmes aqueux dans la production de papier et  
20 similaires, et de tout autre système aqueux où une contamination par des microorganismes constitue un problème.

De préférence, le microorganisme est choisi parmi le  
25 groupe constitué de bactéries réductrices de sulfates, de bactéries hétérotrophes générales et d'algues.

Selon un troisième aspect, la présente invention propose un procédé de réduction du nombre de  
30 microorganismes dans un système industriel, lequel procédé comprend l'étape de la mise en contact du système industriel avec une quantité efficace d'un composé de phosphonium tel que défini dans le premier



aspect de l'invention pour réduire le nombre de microorganismes.

10 Selon un quatrième aspect, la présente invention propose un procédé de réduction de la quantité de tartre dans un système industriel, lequel procédé comprend l'étape de la mise en contact du système industriel avec une quantité efficace d'un composé de phosphonium tel que défini dans le premier aspect de l'invention pour réduire la quantité de tartre.

20 Le composé de phosphonium selon le premier aspect peut être formulé avec un ou plusieurs des éléments suivants : des inhibiteurs de tartre, des inhibiteurs de corrosion, des biocides supplémentaires, des agents désémulsionnants, des inhibiteurs d'hydrate gazeux, des inhibiteurs/dispersants d'asphaltène, d'autres agents tensioactifs, des antimousses/additifs antimousses, des fragrances, des inhibiteurs de cire, des agents de dissolution du tartre, des agents de gélification, des désoxygénants.

Le biocide intégré conformément à l'invention peut être sous la forme de bâtons/chandelles, de perles, de pastilles, de briques, de copeaux, de flocons ou de granules et similaires.

Un mode de réalisation de l'invention sera maintenant

6a

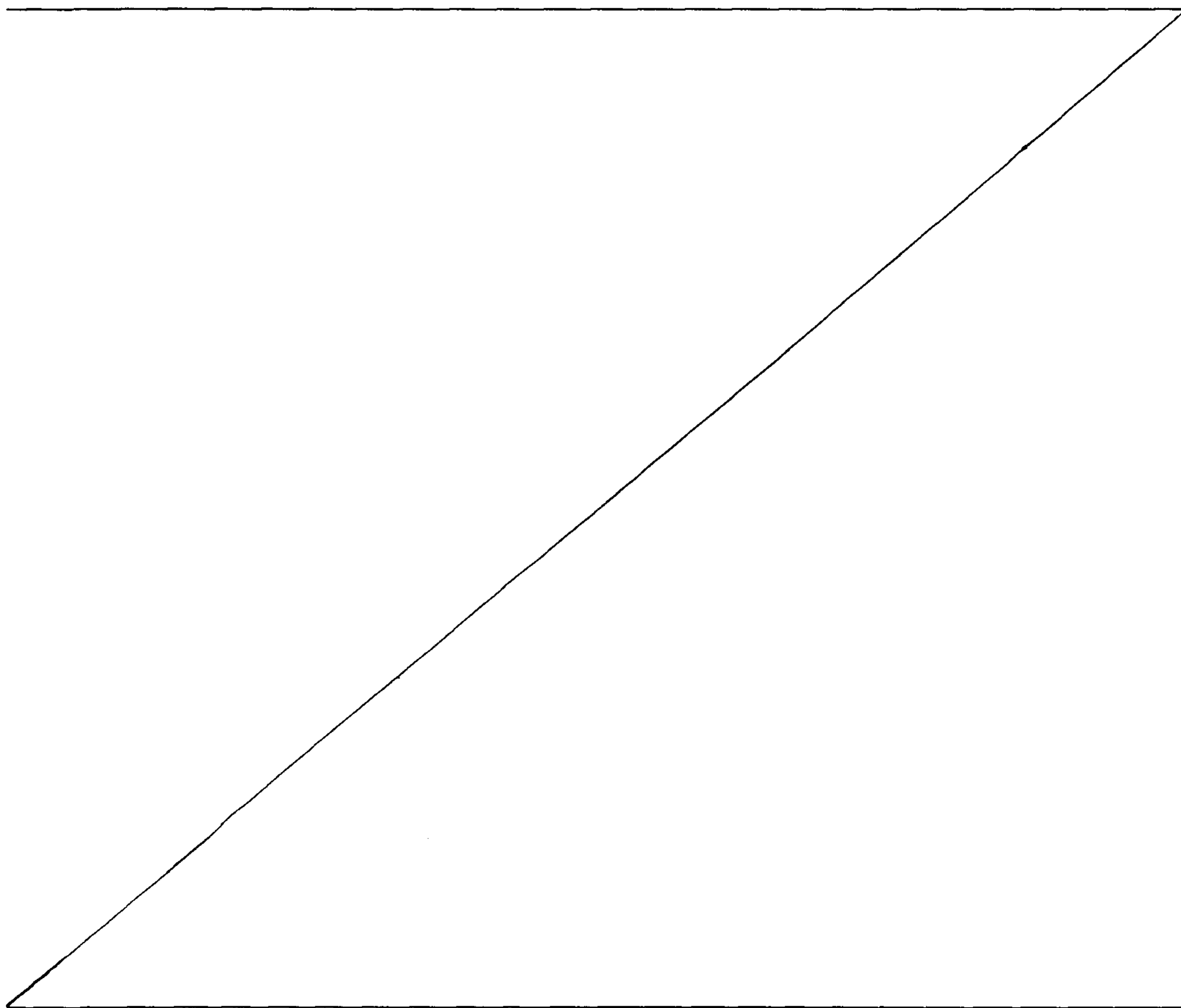
décrit dans le cadre de la figure et des exemples suivants.

**Brève description de la figure**

La figure 1 est un graphique de la performance des chandelles de Tolcide PS75 de type H2 contre le Tolcide PS75

**Exemple 1**

Un polyéthylèneglycol avec un poids moléculaire moyen de 8000 (PEG8000) est utilisé pour produire un substrat de matrice contenant du THPS, ayant un point de fusion



d'environ 50 °C (approprié pour entreposage dans la plupart des régions du monde) et se dissolvant facilement en cinq minutes dans l'eau à 20 °C.

5 Exemple 2

Comme il est montré dans le tableau 1 ci-dessous, le THPS, intégré dans une matrice de PEG8000, peut être déployé en présence d'un désoxygénant sans nuire au procédé de désaération. L'expérience trois montre une  
10 désaération complète en quinze secondes lorsqu'un biocide intégré conformément à la présente invention est utilisé, comparativement à aucune désaération lorsqu'un biocide liquide est utilisé (expérience 2).

15 Exemple 3

La chandelle de THPS/PEG8000 décrite ci-dessus est testée dans un essai de suspension quantitative standard pour mesurer l'activité antimicrobienne du biocide intégré. De tels essais demandent l'ajout du biocide au système d'eau  
20 pendant une période de contact spécifiée, la désactivation du biocide après la période de contact spécifiée et une numération ultérieure des bactéries viables restantes qui utilise des techniques de nombre le plus probable (NPP) largement connues dans l'industrie.

25

À partir du graphique ci-dessous (Graphique 1), on peut voir que le THPS intégré dans un substrat de matrice de PEG8000 (chandelle H2 Tolcide<sup>®</sup>) ne présente aucun effet négatif sur la performance antimicrobienne du THPS  
30 lorsque comparée au THPS liquide (Tolcide<sup>®</sup> PS75).

Le témoin montre la viabilité des bactéries lorsqu'il n'est pas exposé au THPS.



EXP	Description	Désoxygénation O/N	Temps pour atteindre zéro O <sub>2</sub>	Commentaires
1	500 ppm d'acide érythorbique (désoxygénant) dans l'eau : utilisant 15 ppm d'un catalyseur- CuSO <sub>4</sub>	O	quinze secondes	Ceci confirme l'efficacité de la désaération de l'acide érythorbique
2	Répétition de l'expérience 1, mais 450 ppm de THPS sont introduits par un produit liquide traditionnel	N	Pratiquement aucune désaération ne s'est produite après 15 minutes	
3	Répétition de l'expérience 1, mais 450 ppm de THPS, mis en capsule dans une chandelle de PEG8000, sont introduits	O	quinze secondes	Solide dissous en ~ 5 min

Tableau 1

## REVENDICATIONS

1. Composition renfermant un composé de phosphonium intégré dans un substrat de matrice, dans laquelle le composé de phosphonium est la tris(hydroxyméthyl)phosphine, ci-après désigné THP, un sel de tétrakis(hydroxyméthyl) phosphonium, ci-après désigné sel de  $\text{THP}^+$ , ou un condensat de THP et d'un composé contenant de l'azote choisi dans le groupe constitué par l'urée, la mélamine, la guanidine et le dicyandiamide, et dans laquelle le substrat de matrice est au moins un composé polyhydrique ayant un point de fusion situé entre 20 et 80°C et étant soluble dans l'eau à une température située entre 5 et 100°C.
2. Composition de phosphonium selon la revendication 1, dans laquelle le sel de  $\text{THP}^+$  est le sulfate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium.
3. Composition de phosphonium selon la revendication 1, dans laquelle le sel  $\text{THP}^+$  est choisi parmi le groupe constitué du chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl) phosphonium, du phosphate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium, du formate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium, de l'acétate de tétrakis(hydroxyméthyl) phosphonium et de l'oxalate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium.
4. Composition de phosphonium selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le substrat de matrice a un point de fusion situé entre 20 et 70°C.
5. Composition de phosphonium selon la revendication 4, dans laquelle le substrat de matrice a un point de fusion de 60°C.
6. Composition de phosphonium selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le substrat de matrice est soluble dans l'eau à une température de 20°C.

7. Composition de phosphonium selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le composé polyhydrique est un polyéthylèneglycol avec un poids moléculaire supérieur à 600.
8. Composition de phosphonium selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le composé polyhydrique est du polyéthylèneglycol 8000.
9. Composition de phosphonium selon la revendication 1, dans laquelle le substrat de matrice est un mélange de deux ou plusieurs composés polyhydriques.
10. Utilisation d'une composition de phosphonium selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour réduire le nombre de microorganismes dans les systèmes industriels.
11. Utilisation d'une composition de phosphonium selon la revendication 10, dans laquelle le système industriel est choisi parmi le groupe constitué de récipients de stockage pour l'eau et le carburant, d'oléoducs pour le carburant et les gaz, de puits d'ascension par poussée de gaz, de systèmes d'injection d'eau, de puits de production de pétrole, de puits de production de gaz, de systèmes aqueux de tours de refroidissement, de systèmes aqueux dans la réduction du papier et similaires, et de tout autre système aqueux où la contamination des microorganismes est un problème.
12. Utilisation d'une composition de phosphonium selon la revendication 10 ou 11, dans laquelle le microorganisme est choisi parmi le groupe constitué de bactéries réductrices de sulfates, de bactéries hétérotrophes générales et d'algues.
13. Utilisation d'une composition de phosphonium selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour réduire les dépôts de tartre contenant du fer ou du carbonate de fer, du plomb et du zinc.



14. Procédé de réduction du nombre de microorganismes dans un système industriel, lequel procédé comprend une étape de mise en contact du système industriel avec une quantité efficace d'une composition de phosphonium telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour réduire le nombre de microorganismes.

15. Procédé de réduction de la quantité de tartre dans un système industriel, lequel procédé comprend l'étape de mise en contact du système industriel avec une quantité efficace d'une composition de phosphonium telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour réduire la quantité de tartre.

10 16. Composition de phosphonium selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ladite composition se trouve sous la forme de bâtons/chandelles, de perles, de pastilles, de briques, de copeaux, de flocons ou de granules.

1/1

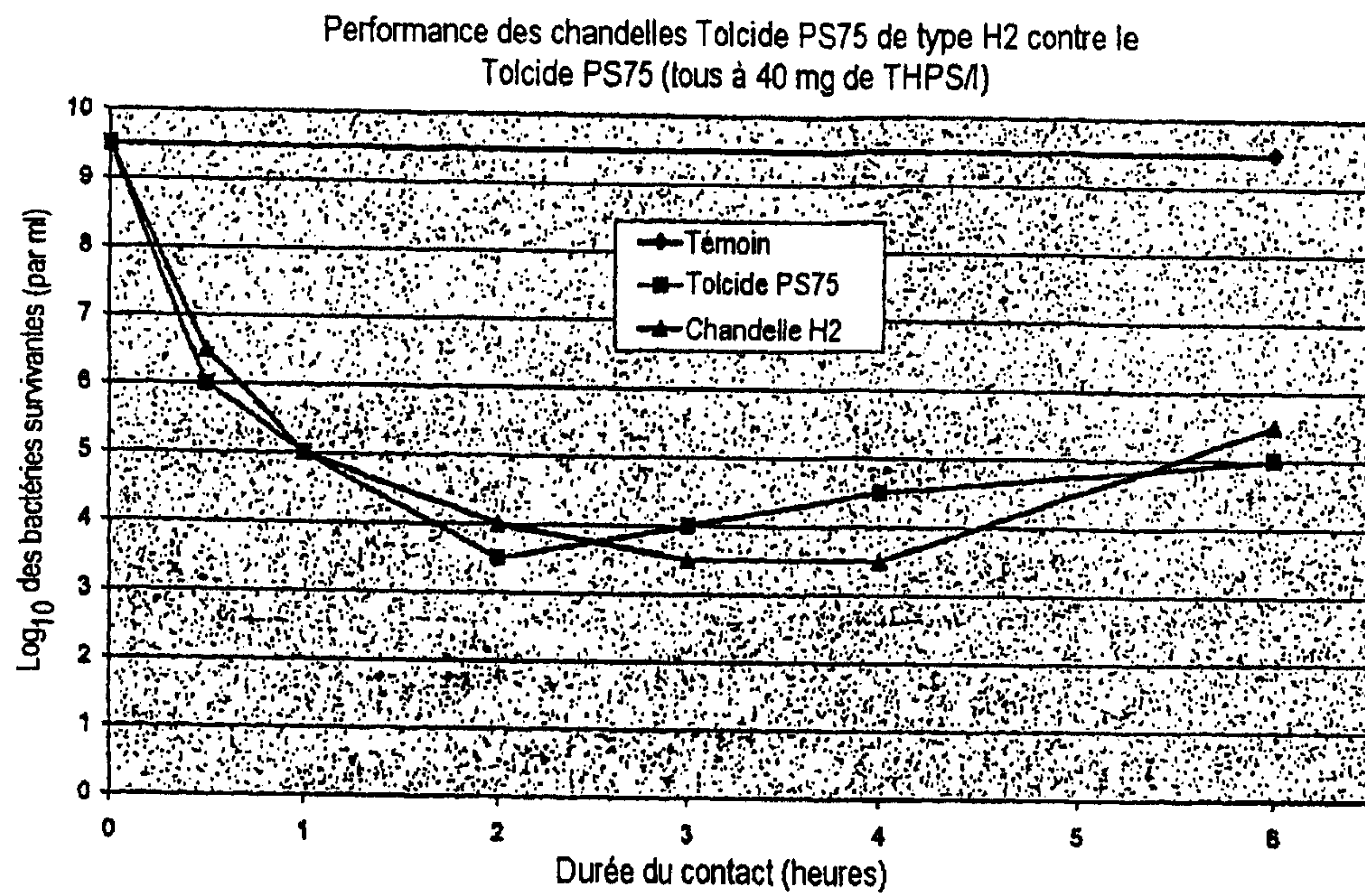


Figure 1