



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103209590 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201280000204. 4

(22) 申请日 2012. 02. 02

(30) 优先权数据

13/282, 508 2011. 10. 27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/051787 2012. 02. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/060485 EN 2013. 05. 02

(73) 专利权人 泰坦化工有限公司

地址 英属维尔京群岛托托拉岛

(72) 发明人 卡斯滕·伯格

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

A01N 43/80(2006. 01)

A01N 25/02(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 0214293 A1, 2002. 02. 21, 参见第3页第4

段, 表 1, 表 2, 第 5 页第 20-24 行, 表 3 第 1-2 行.

US 3970755 A, 1976. 07. 20, 第 1-12 栏.

CN 101296615 A, 2008. 10. 29, 说明书第
1-14 页.

CN 101431897 A, 2009. 05. 13, 说明书第
1-20 页.

审查员 梁艳辉

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

杀生物剂

(57) 摘要

本发明涉及 1,2- 苯并噻唑酮的四甲基铵盐
的水性溶液, 其在低于 0℃ 下是稳定的。

1. 一种组合物,其基本上由水和 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮的四甲基铵盐组成,该组合物的冰点低于 0℃,其不包括以 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮计,所述 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮的四甲基铵盐的含量为 40 重量%的组合物,其中术语“基本上由水和 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮的四甲基铵盐组成的组合物”指除了水和 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮的四甲基铵盐外,还含有不大于 5 重量%的其他成分的溶液。

2. 权利要求 1 所述的组合物,其中,以 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮计,所述 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮的四甲基铵盐的含量为 20 重量%至 43 重量%。

3. 权利要求 1 所述的组合物,其中,以 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮计,所述 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮的四甲基铵盐的含量为 10 重量%至小于 40 重量%。

4. 1,2- 苯并噻唑酮的四甲基铵盐在制备冰点低于 0℃的水性杀生物溶液中的应用,其中所述水性杀生物溶液为权利要求 1 所述的组合物。

5. 一种杀灭微生物的方法,包括使所述微生物与权利要求 1 所述的组合物接触。

杀生物剂

[0001] 本发明涉及杀生物剂 (biocide)。更具体而言,本发明涉及 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮的四甲基铵盐。下文中有时将 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮称为 BIT, 其为熟知的杀生物剂,BIT 的应用包括用于涂料和水冷系统中。BIT 本身不易溶于水。尽管可将其作为悬浮液或作为溶解于有机溶剂中的溶液使用,但这两种方式均不是很好。在悬浮液的情况下,可能因发生沉降而导致难以确定剂量。而采用基于挥发性有机溶剂的溶液所存在的问题则是公知的。

[0002] 已经有人提议使用 BIT 的盐。这些盐是水溶性的,因此可克服采用悬浮液和有机溶液时所存在的问题,并且 BIT 的盐(例如,钠盐)的水溶液可用于温暖的环境中。在相对较高温度下 BIT 盐溶液会发生结晶,因此,除非通过加入诸如乙二醇之类的有机物质使其稳定,否则 BIT 盐的水溶液在低温条件下不能使用。

[0003] 已知多种 BIT 盐。例如美国专利文献 US 3 970 755 描述了多种 BIT 季铵盐。专利文献 WO 02 14 293 也描述了多种 BIT 盐。另外,专利文献 WO 02 14 293 还测量了所述盐溶液的冰点。该文献报导了一系列 BIT 盐的水溶液的最低冰点。在这些结果中,报导了 BIT 的四甲基铵盐(以下称为“BIT 四甲基铵”)的数据。结果发现,冰点最低的水溶液中包含 59 重量%的 BIT 四甲基铵,这相当于包含 40 重量%的 BIT,在加入固体 BIT 四甲基铵晶种并且储存 24 小时后,该水溶液的冰点为 3°C。

[0004] 令人惊讶的是,已经发现该报导的冰点并不正确,BIT 四甲基铵的水溶液在比迄今为止所认识到的温度还要低得多的温度下仍可稳定存在。

[0005] 因而,本发明提供了一种基本上由水和 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮的四甲基铵盐组成的组合物,该组合物的冰点低于约 0°C,例如小于约 -1°C(例如,小于约 -3°C、约 -5°C、约 -10°C、约 -15°C、约 -20°C、约 -25°C 或 -30°C)。如本文所用,术语“冰点”是指加入固体 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮的四甲基铵盐晶种并且放置 24 小时后,该组合物为液体。

[0006] 相比于仅用水所能实现的冰点,如果需要更低的冰点,可加入水混溶性有机溶剂。该水混溶性有机溶剂的例子可包括:具有 1 至 4 个碳原子的脂肪族醇,例如乙醇和异丙醇;二醇,例如乙二醇、二乙二醇、1,2- 丙二醇、二丙二醇和二缩三丙二醇;二醇醚,例如丁基乙二醇和丁基二乙二醇;二醇酯,例如 2,2,4- 三甲基戊二醇单异丁酸酯;聚乙二醇、聚丙二醇、N,N- 二甲基甲酰胺;及其混合物。优选使用小于约 5 重量%的水混溶性有机溶剂,但是根据需要也可采用更高浓度的水混溶性有机溶剂,例如最高约 10 重量%、15 重量%或约 20 重量%。

[0007] 该组合物的 pH 值通常为中性或弱碱性,例如 pH 值为约 8 至约 10。

[0008] 本发明的杀生物剂组合物也可包含作为杀生物剂领域技术人员已知的添加剂的其他常用组分。这些常用组分为(例如)增稠剂、消泡剂、pH 值调节剂、芳香剂、分散剂和着色剂。

[0009] 本发明的杀生物剂组合物可用于多种不同的领域。例如,其适用于涂料、膏剂、磺化木质素、白尘粉悬浮液(chalk suspension)、粘合剂、光化制品、含酪蛋白产品、含淀粉产品、沥青乳液、表面活性剂溶液、发动机燃料、清洁剂、化妆品、水循环系统、聚合物分散体以

及冷却润滑剂,以防止(例如)细菌、丝状真菌、酵母和藻类的侵袭。

[0010] 在实际应用中,可将该杀生物剂组合物作为即用型混合物使用,或是通过向待保存物中分别加入该杀生物剂以及该组合物中的其余组分而加以使用。

[0011] 如本文所用,术语“基本上由水和 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮的四甲基铵盐组成的组合物”可以指除了水和 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮的四甲基铵盐外,还含有不大于约 5 重量%的其他成分的溶液。

[0012] 可根据专利文献 WO 02 14 293 的描述,通过使氢氧化四甲基铵溶液与 BIT 反应,从而制备 BIT 四甲基铵。已知固体四甲基铵五水合物非常昂贵,在实际中需要使用成本低很多的水溶液。通常可获得 5 重量%至 25 重量%的溶液。将 25 重量%的氢氧化四甲基铵与 BIT 反应,从而形成 39 重量%的溶液,相当于含有 26 重量%的 BIT。如果需要更浓的溶液(最高达到约 40 重量%的 BIT),则可从上述溶液中蒸发掉水分。可通过减压脱水来获得纯化化合物。如果需要更稀的溶液,那么可使用更稀的氢氧化四甲基铵或者可稀释所制备的溶液。

[0013] 通常,该溶液应当含有大于约 5 重量%的 BIT,例如约 10 重量%或约 15 重量%。市售的 BIT 钠盐溶液含有约 20 重量%的 BIT,由于不需要再加以调配,因此这样的浓度是合乎需要的。也可使用更浓的溶液,例如约 25 重量%、或约 30 重量%、或约 35 重量%、或约 40 重量%、或约 42.6 重量%、或约 43 重量%。

[0014] 实施例 1

[0015] BIT 四甲基铵的制备

[0016] 在搅拌的条件下,向氢氧化四甲基铵的水溶液(25%,101.6g)中加入 BIT(水含量 20%,干纯度 98%,54.6g),pH 值达到 9.58,从而获得题述化合物的水溶液,该水溶液含有 39 重量%的题述化合物,相当于含有 25 重量%的 BIT。蒸发水分以获得更浓的溶液,并且定量地获得了纯物质。

[0017] ^1H NMR(250MHz, DMSO) d :3.14(s,12H,4CH₃),7.11(t,1H J = 7.0Hz, ArH),7.25(t,1H, J = 7.0Hz, ArH),7.57(d,1H J = 7.8Hz ArH),7.64(d,1H J = 7.6Hz ArH)

[0018] 实施例 2

[0019] 水溶液稳定性的测量

[0020] 制备一系列的 BIT 四甲基铵在蒸馏水中的溶液。在系列实验中,测量加入 BIT 四甲基铵晶种并且放置 24 小时后溶液仍保持为液体时的温度。结果如表 1 所示。

[0021] 表 1

[0022]

BIT 浓度 (%)	温度 (°C)
45	5
42.6	-10
39.3	-32
35.6	-20

30.4	-13
25.3	-8
20.3	-5

[0023] 因此显而易见的是,有许多 BIT 水溶液在低温下保持为液体。