

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 43/653



[12] 发明专利说明书

/(A01N43/653, 43:84,

43:76, 43:60,

43:56, 43:50,

43:46, 43:40,

43:06)

专利号 ZL 00812973.8

[45] 授权公告日 2005年8月31日

[11] 授权公告号 CN 1216530C

[22] 申请日 2000.7.26 [21] 申请号 00812973.8

[30] 优先权

[32] 1999.8.6 [33] US [31] 09/369,298

[86] 国际申请 PCT/US2000/020269 2000.7.26

[87] 国际公布 WO2001/010217 英 2001.2.15

[85] 进入国家阶段日期 2002.3.15

[71] 专利权人 巴科曼实验室国际公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 戴维·奥庞 玛里琳·S·怀特摩尔

M·谢尔登·埃利斯

罗伯特·H·米勒 周向东

迈克尔·E·埃尔莫尔

审查员 王莉敏

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 赵仁临 范明娥

权利要求书1页 说明书24页

[54] 发明名称 杀微生物组合物及使用丙环唑和 N-烷基杂环化合物及其盐的组合物的方法

[57] 摘要

一种提高杀微生物剂丙环唑, (RS)-1-[2-(2,4-二氯苯基)-4-丙基-1,3-二氧戊环-2-基甲基]-1H-1,2,4-三唑的杀微生物效力的方法。在该方法中,将丙环唑和增效剂,一种 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物,应用于易滋生微生物的基质或含水体系。N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的用量能有效提高杀微生物剂的杀微生物活性。N-烷基杂环化合物具有式(I)结构,其中,参数 n 是 5-17,定义为(II)的杂环是取代或非取代的 4-8 元环。本发明描述了杀微生物组合物,其中,丙环唑与 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物以能有效控制至少一种微生物生长的总量存在。还描述了在各种基质上和在各种含水体系中控制微生物生长的方法。在皮革工

业、木材工业、造纸工业、纺织工业、农业工业、涂料工业以及工业生产用水中,丙环唑与 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的杀微生物组合物是特别有用的杀微生物剂。



ISSN 1008-4274

1. 一种增强杀微生物剂效力的方法,包括将丙环唑和N-十二烷基吗啉的组合物施用于易遭受微生物生长的基质或含水体系的步骤,所述组合物
- 5 中,N-十二烷基吗啉以能有效提高丙环唑的杀微生物活性的量存在。
2. 一种杀微生物组合物,其包括:
- (a)丙环唑,和
- (b)N-十二烷基吗啉,
- 并且其中(a)和(b)以有效控制至少一种微生物生长的结合量存在。
- 10 3. 权利要求2的杀微生物组合物,其中所述微生物选自藻类、真菌和细菌。
4. 一种控制基质上微生物生长的方法,所述方法包括将易受微生物生长影响的基质与杀微生物组合物接触的步骤,所述杀微生物组合物包括:
- (a)丙环唑,和
- 15 (b)N-十二烷基吗啉,
- 且其中(a)和(b)以有效控制基质上至少一种微生物生长的结合量存在。
5. 权利要求4的方法,其中所述微生物选自藻类、真菌和细菌。
6. 一种控制能支持微生物生长的含水体系中的微生物生长的方法,所述方法包括用杀微生物组合物处理含水体系的步骤,所述杀微生物组合物包
- 20 括:
- (a)丙环唑,和
- (b)N-十二烷基吗啉,
- 并且其中(a)和(b)以有效控制至少一种微生物生长的结合量存在。
7. 权利要求6的方法,其中所述微生物选自藻类、真菌和细菌。
- 25 8. 一种控制造纸工艺中纸浆或纸张上的微生物生长的方法,所述方法包括将纸浆或纸张与下述(a)和(b)接触的步骤:
- (a)丙环唑,和
- (b)N-十二烷基吗啉,
- 并且(a)和(b)以有效控制至少一种微生物生长的结合量存在。
- 30 9. 权利要求8的方法,其中所述微生物选自藻类、真菌和细菌。

杀微生物组合物及使用丙环唑和 N-
烷基杂环化合物及其盐的组合物的方法

5

发明领域

本发明涉及在各种基质上和在水体系中控制微生物生长的组合物和方法。更具体地说，本发明涉及丙环唑，也称为(RS)-1-[2-(2,4-二氯
10 苯基)-4-丙基-1,3-二氧戊环-2-基甲基]-1H-1,2,4-三唑，与 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物，其中，N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物增强了丙环唑的杀微生物活性。

发明背景

15

大量商业的、工业的、农业的和木制的材料或产品易被微生物攻击或降解，这降低或毁坏了它们的经济价值。上述材料或产品的实例包括表面
涂层、木材、种子、植物、皮革和塑料。制造、存储或使用上述材料或产
品的各种温度以及上述材料或产品的固有特性使它们易滋生普通微生物，
20 并易被普通微生物攻击和降解，所述普通微生物是诸如藻类、真菌、酵母菌和细菌。在制造或其它工业过程中，由于在空气、油箱、管道和设备中暴露以及由于人的因素，会引入这些微生物。这些微生物也可以在材料或产品的使用中被引入，例如，通过多次开合包装或搅拌或移动带有污染物的材料而被引入。

25 含水体系也非常容易滋生微生物，并易被其攻击或降解。这些含水体系可是淡水、稍咸水或盐含水体系。含水体系的实例包括但不限于乳胶、表面活性剂、分散剂、稳定剂、增稠剂、粘结剂、淀粉、石蜡、蛋白质、乳化剂、纤维素产品、金属加工液、冷却水、废水、水乳状液、含水去污剂、涂料组合物、颜料组合物以及在水溶液、乳液或悬浮液中配制的树脂。
30 这些体系通常含有大量的水和有机材料，这使它们具有非常适于微生物生长的环境，进而易被微生物攻击或降解。

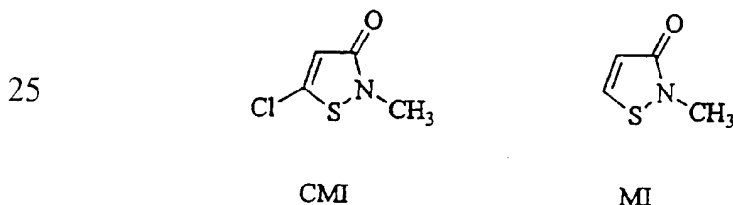
含水体系的微生物降解表现为其本身存在各种问题，如粘度丧失、形成气体、产生讨厌气味、pH 降低、破乳、变色和凝胶化。另外，含水体系的微生物变质会导致相关水处理体系的污染，所述水处理体系包括冷却塔、泵、热交换器和管线、加热系统、洗涤系统和其它相似系统。

- 5 在含水体系中，尤其是在水性工业加工流体中产生的另一种讨厌现象是形成污泥。在淡水、稍咸水或盐含水体系中都可形成污泥。污泥由微生物、纤维和废物的褪光(matted)沉积物构成。污泥可以是粘稠的、糊状的、橡胶状的、类似于木薯淀粉状的或是硬的，并且还可能具有一种与形成它的含水体系不同的令人讨厌的特有气味。污泥中含有的微生物主要是各种
- 10 产芽孢细菌和不产芽孢细菌，尤其是能分泌出可包封或套住细胞的胶质物的被膜型细菌。污泥微生物还包括丝状细菌、霉菌型丝状真菌、酵母菌和类酵母菌生物。在工业含水体系中，污泥会降低产品产量，并产生堵塞、膨胀和其它问题。

15 现已使用被称为杀微生物剂的各种化学药品来防止工业体系、原材料和产品的微生物学变质。所述杀微生物剂的实例包括：

Kathon: 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(CMI)和 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮(MI)的二组份杀微生物剂混合物。Kathon 是用于纸浆和造纸工业的广谱杀微生物剂。Kathon 还被推荐用于控制水基纸张涂料和涂料组分中的细菌和真菌。Kathon 可从 Rohm 和 Hass, Philadelphia PA 购得，

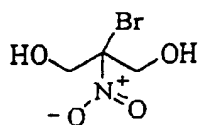
20 也可购买 Buckman Laboratories, Memphis TN 的 Busan®1078 产品。Busan®1078 含有 1.15 重量% CMI 和 0.35 重量% MI 活性组份。CMI 和 MI 具有如下所示的化学结构：



30 Bronopol: 2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇。Bronopol 可以购自 ANGUS Chemical Company, Northbrook IL 的 MYACIDE®产品。Bronopol 用于水处理、石油采出液、废物注入井以及纸浆和纸中。Bronopol 具有如

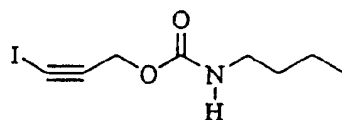
下所示的化学结构：

5



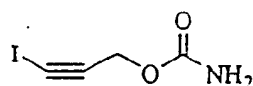
IPBC：丁基氨基甲酸碘代炔丙酯。IPBC 可从 Troy Chemical, Newark, NJ 购得。IPBS 是有效的杀真菌剂，尤其是在诸如油漆制品的表面涂层组合
10 物中。在 US3923870 和 5219875 中公开了 IPBC。IPBC 具有如下所示的化
学结构：

15



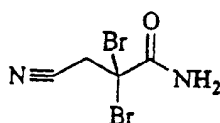
IPC：氨基甲酸碘代炔丙酯。IPC 在水体系中和在许多基质上是有效的
杀微生物剂，并在 US4945109 和 5328926 中公开。IPC 具有如下所示的化
学结构：

20



DBNPA：2, 2-二溴-3-次氨基丙酰胺。DBNPA 可以购自 Buckman
Laboratories, Memphis TN 的 BUSAN®94 产品。DBNPA 是广谱杀菌剂，
25 对于控制纸浆和造纸工业中的污泥有特别的用途。BUSAN®94 含有 20 重
量%DBNPA 活性成分。DBNPA 具有如下所示的化学结构：

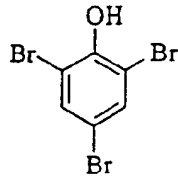
30



三溴苯酚：2, 4, 6-三溴苯酚。三溴苯酚是从 Great Lakes Chemical ,

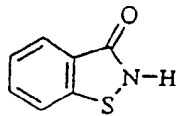
West Lafayette 购得的商品名为 GREAT LAKES PH-73 的抗真菌剂。三溴苯酚具有如下所示的化学结构：

5



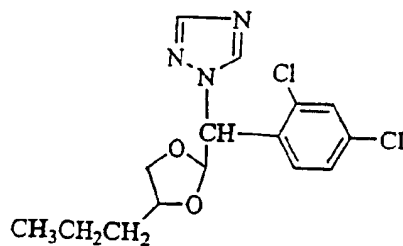
BIT: 1, 2-苯并异噻唑啉-3-酮。1, 2-苯并异噻唑啉-3-酮是用于诸如金属加工液、颜料、粘结剂、基于淀粉的产品、纤维素醚溶液、树脂和橡胶乳液的各种含水体系的抗微生物剂。1, 2-苯并异噻唑啉-3-酮可以购自 ICI Specialty Chemicals, Melbourne, Australia 的产品 PROXEL GXL-20, 是一种含有 20 重量% 1, 2-苯并异噻唑啉-3-酮活性成分的一缩二丙二醇水溶液。1, 2-苯并异噻唑啉-3-酮具有如下所示的化学结构：

15



丙环唑：(RS)-1-[2-(2,4-二氯苯基)-4-丙基-1,3-二氧戊环-2-基甲基]-1H-1,2,4-三唑。丙环唑是已知的杀真菌剂(参见 US5627188、5567705、5403844、5326777、5250559 和 5200421)。丙环唑具有如下所示的化学结构：

25

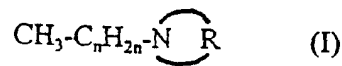


尽管存在着上述杀微生物剂，但工业上一直在寻找更加经济有效的技术，以便在更低成本和更低浓度下提供相同或更好的保护作用。上述的传统杀微生物剂的浓度和相应的处理费用相对较高。研究经济有效的杀微生物剂的重要因素包括杀微生物剂的有效使用期限、使用的容易程度和每单

位重量杀微生物剂的效力。

发明概述

- 5 为了在工业上研究更加经济有效的杀微生物剂，本发明改进了现有产品或惯常用法。本发明的一个实施方案涉及提高杀微生物剂丙环唑或(RS)-1-[2-(2,4-二氯苯基)-4-丙基-1,3-二氧戊环-2-基甲基]-1H-1,2,4-三唑的效力的方法。该方法是将丙环唑和增效剂的组合物应用于微生物滋生的基质或含水体系。所述增效剂是 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物，并以有效量存在以增强或提高丙环唑的杀微生物活性。N-烷基杂环化合物具有下式(I)结构：



15

对于 N-烷基杂环化合物，n 可以为 5-17，被定义为 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{---} \end{array}$ 的杂环是取代或非取代的 4-8 元环。与单独使用丙环唑相比，使用丙环唑与增效 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物，能在更低浓度和更低成本下提供更优异的杀微生物活性。

- 20 本发明的另一个实施方案提供了一种杀微生物组合物。该组合物包括(a)丙环唑和(b)增效剂。增效剂是如上定义的式(I) N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物。在该组合物中，丙环唑(a)和增效剂(b)以能有效控制至少一种微生物生长的总量存在。

- 25 本发明另一个实施方案提供了一种控制基质上微生物生长的方法。该方法包括将容易滋生微生物的基质与含有丙环唑和增效剂的杀微生物组合物接触，其中，增效剂是上述定义的式(I)N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物。丙环唑和增效 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物以能有效控制基质上至少一种微生物生长的总量存在。

- 30 本发明的又一实施方案提供了一种在能支持微生物生长的含水体系中控制微生物生长的方法。该方法包括用含有丙环唑和增效剂的杀微生物组合物处理含水体系。所述增效剂是上述式(I)的 N-烷基杂环化合物、其盐

或其混合物。丙环唑和增效剂或 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物以能有效控制含水体系中至少一种微生物生长的总量存在。

根据本发明，丙环唑和诸如 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的增效剂的组合物可用于防止各种原材料和产品诸如皮革、纺织品、纸浆、纸张和纸板、涂料、木材，以及诸如种子和农作物的农产品的微生物的攻击、降解或变质。有利的是，该组合物可在制备或制造上述产品的各种工业方法中使用。因此，本发明的其它实施方案是在上述工业产品、原材料或工业方法中使用该组合物来控制微生物生长。

根据下文的详细描述和优选的实施方案，本发明上述和其它特征和优点是更加显而易见。

发明详述

本发明涉及一种提高杀微生物剂效力的方法。本发明使用的杀微生物剂不仅能杀灭微生物，还可抑制上述微生物的生长。本发明方法是将丙环唑和增效剂用于微生物滋生的基质或含水体系。与单独使用丙环唑时的杀微生物能力相比，使用丙环唑与增效剂的组合物可以在更低的丙环唑浓度下得到更优异的杀微生物活性。根据本发明，增效剂是 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物，并且在组合物中，增效剂以能有效提高丙环唑杀微生物活性的量存在。

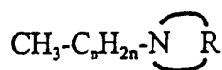
根据本发明，丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物具有意想不到的增强的杀微生物效果。该组合物可具有杀微生物或抗微生物效果。优选，该组合物具有的杀微生物效果。与单独使用丙环唑时的杀微生物能力相比，丙环唑与 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物在更低丙环唑浓度下具有优异的杀微生物活性。因此，一般认为，N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物提高了丙环唑的杀微生物活性。上述优异效果带来了显著的经济效益，并提高了每单位重量的丙环唑效力。

根据本发明，N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物可用作增效剂来单独提高丙环唑的杀微生物活性或提高丙环唑与其它杀微生物剂的混合物的杀微生物活性，所述的其它杀微生物剂有例如 2-巯基苯并噻唑钠、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、2-

溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇、丁基氨基甲酸碘代炔丙酯、氨基甲酸碘代炔丙酯、碘代炔丙醇、2,2-二溴-3-次氨基丙酰胺、三溴苯酚、1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、双(三氯甲基)砒、氯化N-烷基二甲基苄基铵和其混合物。当与丙环唑一起使用时,可同时使用N-烷基杂环化合物、其盐
5 或N-烷基杂环化合物或其盐的混合物,并且使用方式可以与丙环唑的使用方式相同。优选,将一种或多种N-烷基杂环化合物或其盐掺入到丙环唑制剂中。

在一个实施方案中,本发明涉及一种包括丙环唑和至少一种上述N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的增效剂的组合物。丙环唑和增效剂以
10 能有效控制至少一种微生物生长的总量(combined amount)存在。

本发明使用的N-烷基杂环化合物具有下式结构:



15

其中,参数“n”可以是5-17,优选为7-15,最优选为7或11。由 $\text{CH}_3\text{C}_r\text{H}_{2n}$ 定义的烷基链可以是支链或非支链。支链烷基链在水或其它含水体系中可能会丧失部分溶解性。一般优选非支链烷基。

定义为 $\text{N} \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{---} \end{array}$

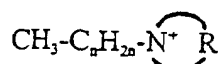
20

的杂环可以是4-8元环,优选为5-、6-、7-或8元环。最优选的杂环是6元环。虽然杂环总含有一个氮原子,但其余的环部分一般是碳环。但是,所述杂环可以含有一个或多个选自N、O或S的其它杂原子。该环可以是饱和或不饱和环。该环还可具有诸如烷基、取代烷基、烯基、取代烯基、氨基、形成羰基的氧基和卤素等普通取代基。该杂环还可以是多环结构的一部分。
25

下文列举的杂环举例说明了可用于在本发明优选实施方案中的N-烷基杂环化合物中的取代或非取代杂环。5-元杂环的实例包括但并不限于吡咯烷基、2-吡咯烷酮基、吡咯啉基、吡唑烷基、吡唑啉基、吡唑基、咪唑烷基、咪唑啉基、咪唑基和噁唑烷酮基。6-元杂环的实例包括但并不限于
30 哌啶基、哌嗪基和吗啉基。在本发明中也可使用诸如六亚甲基亚氨基和七

亚甲基亚氨基的 7 和 8 元环。本领域普通技术人员应认识到也可以使用其它杂环。

包括上述 N-烷基杂环化合物在内的 N-烷基杂环化合物的盐也可以用于本发明。所述盐在 N-烷基杂环化合物的氮部分形成(称为“季铵化的 N-烷基杂环盐”), 并具有如下通式:



其中, n 和 N^+R 定义同上。

10 优选, N-烷基杂环化合物的盐是羧酸盐, 如 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 羧酸盐。更优选, N-烷基杂环化合物的盐是甲酸盐。

本发明所用的 N-烷基杂环化合物或其盐可从化学供应公司购得或采用文献中的已知方法从原料制得。US5250194 公开了示范方法, 并在本发明中引作参考。

15 US5250194 也公开了 N-十二烷基杂环化合物以及将它们用作杀微生物剂来抑制含水体系微生物的生长、防止在含水体系中形成污泥或防止易滋生微生物的物质的损坏或变质。用作上述杀微生物剂的 N-烷基杂环化合物的一个实例是 N-十二烷基吗啉(DDM)。DDM 由 BASF GmbH 和 Buckman Laboratories, Memphis TN 生产。

20 在本发明中使用的优选 N-烷基杂环化合物包括 N-十二烷基吗啉、N-十二烷基咪唑、N-十二烷基-2, 6-二甲基吗啉、N-十二烷基-5-氯甲基-2-唑烷酮、N-十二烷基-2-吡咯烷酮、N-十二烷基六亚甲基亚胺、N-十二烷基吡咯烷、N-十二烷基-3-甲基-哌啶、N-十二烷基哌啶、N-十二烷基-4-甲基-哌啶、N-十二烷基-2-甲基-哌啶、
25 2-N-辛基-4-异噻唑啉-3-酮和 4, 5-二氯-2-N-辛基-4-异噻唑啉-3-酮。在上述化合物中最优选 N-十二烷基吗啉(DDM)和 N-十二烷基咪唑(DDI)。

30 本发明的杀微生物组合物可根据其使用制成本技术领域已知的各种形式。例如, 该组合物可制成如水溶液、分散液、乳液、悬浮液或在非溶剂中的分散液或悬浮液那样的液体形式, 或是将丙环唑和 N-烷基杂环化合物或其盐或其混合物溶解在溶剂或混合溶剂中形成溶液。合适的溶剂包括

但不限于乙二醇甲醚、M-pyrol 或 1-甲基吡咯烷酮或石油馏出物。杀微生物组合物可制成浓缩液，以便在使用前稀释。如本技术领域已知的那样，诸如表面活性剂、乳化剂、分散剂等普通添加剂可用来提高丙环唑或 N-烷基杂环化合物或其盐在诸如含水组合物或体系的液体组合物或体系中的溶解度。在许多情况下，本发明的杀微生物组合物可以通过简单的搅拌而溶解。

用本技术领域已知的方法，本发明的杀微生物组合物也可制成诸如粉剂或片剂的固体形式。在优选的制备方法中，将含有丙环唑的液体产品沉积在诸如硅藻土或高岭土的载体上，并与以液体或溶液形式存在的 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物混合，形成粉剂或片剂。

丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物可组合在一个单一的组合物中。或者，可以将丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物作为分开的组份使用，以便在将来使用时，它们的总量能有效控制至少一种微生物的生长。

如上所述，根据本发明，N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物提高了丙环唑的杀微生物效果。因此，与单独使用丙环唑时的杀微生物能力相比，将 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物与丙环唑组合，提供了优异杀微生物活性，控制了微生物生长。

根据本发明，控制基质上或含水体系中微生物的生长意味着在所期望的时间内，将特定基质或体系的微生物控制到、控制在或控制低于目标浓度。这可以从完全防止或抑制微生物生长至在期望的时间内将微生物控制在某一目标浓度的范围内变化。在很多情况下，本发明描述的丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物增效剂的组合物能将微生物总数降低到不可测出的极限，并且能长期将微生物数目维持在该水平。因此，该组合物可用于保护基质或体系。

要取得理想的杀微生物效果，所需的丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物增效剂的组合物的有效用量或百分含量在某种程度上取决于待保护的基质或含水体系、微生物生长条件、特定的杀微生物剂和所期望的保护程度。在具体应用中，在处理整个受损害的基质或体系之前，通过对不同用量的常规测试可决定所选择的用量。一般而言，用在基质上的有效用量为约 0.0001 - 4% (w/w)，优选为约 0.0001 - 1.0% 或约 10000ppm。

对于含水体系，有效用量为约 0.5 - 10000ppm，更优选为约 5 - 5000ppm，最优选为约 10 - 1000ppm。类似的用量可有效控制污泥的形成。对于含水体系，为了控制污泥，有效用量优选为约 1 - 1000ppm，更优选为约 1 - 200ppm。

5 在优选的实施方案中，丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物是丙环唑与 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的重量比为约 99:1 - 1:99 的组合物。更优选其重量比为约 60:10 - 10:60，最优选为约 50:50 - 25:75。上述重量比可随杀微生物剂、预期用途、所遇到的微生物以及本发明组合物所应用的具体材料、产品或体系而变化。

10 丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物可用于各种工业用途和微生物控制方法中。该组合物可以与特定产业中的其它传统杀微生物剂一同使用，或代替后者使用，并且使用方式相同。如上所述，所述产业包括但不限于皮革工业、木材工业、造纸工业、纺织工业、农业工业和涂料工业。丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物
15 也可用于诸如上文所述的被微生物攻击和降解的含水体系。上文已说明了在上述各种应用中由于微生物攻击和降解所导致的问题。下文将描述在具体的范例应用中，本发明的丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物用于控制微生物生长的用途。

本发明还涉及在不同基质上控制微生物生长的方法。如上所述，该方法
20 包括将易滋生微生物或易被微生物攻击的基质与丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物接触的步骤。丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物以能有效控制基质上至少一种微生物生长的总量存在。优选地，该方法可用于消除或基本上防止所有微生物在基质上生长。如上所述，丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物可以一起使用或作为分开
25 的组份使用。N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的用量增强了丙环唑的杀微生物或抗微生物活性。下文将讨论这种通用方法的优选应用。

在皮革工业中，丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物可用于控制鞣革过程中微生物在皮革上的生长。为了实现这种控制，将皮革与能有效控制至少一种微生物在皮革上的生长的总量的丙环唑和
30 -烷基杂环化合物、其盐或其混合物接触。在鞣革过程中可使用丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物，其用量和用法可以与鞣革

工业中使用的其它杀微生物剂类似。皮革可以是任何一种被鞣制的皮革或皮，例如，牛皮、蛇皮、鳄鱼皮和羊皮等。用量在某种程度上取决于所需的抗微生物程度，并且本领域技术熟练人员可容易地决定。

典型的鞣革过程包括许多阶段，其包括但不限于浸酸阶段、铬鞣阶段、植鞣阶段、鞣后清洗阶段、复鞣阶段、染色阶段和乳液加油阶段。除了已知的发生微生物问题的那些阶段外，丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物还可用于鞣革过程的所有加工阶段。在每个阶段中，丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物可以是用于鞣制中的皮革的合适鞣液的一种组份。

10 将丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物掺入到鞣液中，使皮革在鞣革过程中免受微生物破坏。优选地，例如，通过搅拌，将该组合物均匀地分散到鞣革过程中使用的合适鞣液中。典型的鞣革液包括如酸浸液、铬鞣液、植鞣液、鞣后清洗液、复鞣液、染色液和加脂液。上述用法确保了用于皮革的组合物可以保护皮革免受微生物攻击、变质或其它的微生物降解。

15 就多少有点类似的性质而言，本发明组合物还可用于控制在纺织品生产过程中纺织品基质上的微生物生长。将纺织品基质与本发明丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物接触，以有效控制纺织品基质上微生物的生长。在纺织加工中，该组合物的用量和用法可以与上述过程中通常使用的其它抗微生物化合物相类似。该组合物的具体用量一般取决于纺织品基质和所要求的抗微生物程度，这对于本领域一般技术人员而言是显而易见的。

20 使用纺织技术领域中的公知方法，可完成将纺织品基质与丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物相接触的步骤。为了控制微生物的生长，在纺织加工中，一般是将纺织品基质浸入仅含有杀微生物剂或含有杀微生物剂和其它用于处理纺织品基质的化学药品的浴中。或者，可以用含有杀微生物剂的制剂喷淋纺织品基质。在浴液或喷淋液中，本发明的丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物以能有效控制至少一种微生物在纺织品基质上生长的总量存在。优选地，浴液或喷淋液是水基组合物。

30 为了保持原料和产品价值，木材工业也必须控制微生物的生长，以防

止木材被微生物降解。本发明的丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物能有效地控制木材上微生物的生长。

可用于保护木材的丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物的用量和方法可以与用于木材工业的其它杀微生物剂类似。例如，
5 用含有丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物的含水制剂喷淋木材、将木材浸入到含有该组合物的浸浴中或用本领域已知的其它方法，可完成将木材与有效量的组合物接触的步骤。优选将木材浸入到水性浸浴中。

在将木材浸入到浸浴中之前，优选将丙环唑和 N-烷基杂环化合物、
10 其盐或其混合物均匀地分散在浸浴中(例如，通过搅拌)。一般而言，将木材浸入浴中、取出、滴干、然后风干。本领域公知，浸渍时间取决于诸如杀微生物剂、所要求的抗微生物程度、木材的含水量、木材的种类和密度等各种因素。可以加压以促进该组合物对所处理的木材的渗透。对木材的上表面施加真空也可以使木材脱气，并且通过含有杀微生物组合物的浸浴来
15 提高对木材的润湿。

本发明的丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物在农业工业中也有用途。为了控制微生物在种子或植物上生长，可将种子或植物与能有效控制种子或植物上至少一种微生物生长的总量的丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物相接触。实现上述接触步骤的方式和
20 用量与农业工业中已知的其它杀微生物剂的方法和用量相同。例如，可以用含有丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物的含水制剂喷淋种子或植物或将种子或植物浸入到含有上述组合物的浴中。在喷淋或浸泡后，一般采用本技术领域的已知方法，如滴干、加热干燥或风干，将种子或植物干燥。对于植物或作物，该组合物也可以通过土壤浸润使用。
25 当所关心的微生物寄居于植物周围的土壤中时，使用土壤浸润特别有利。

本发明的另一方面涉及在能支持微生物生长的含水体系中控制微生物生长的方法。用丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物处理含水体系，丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物以能有效控制含水体系中至少一种微生物的生长的总量存在。所述方法包括控制，并且优选
30 防止含水体系中污泥的形成。

各种含水体系的实例包括，但不限于，胶乳、表面活性剂、分散剂、

稳定剂、增稠剂、粘结剂、淀粉、石蜡、蛋白质、乳化剂、纤维素产品、水乳状液、含水去污剂、涂料组合物、颜料组合物、明矾组合物以及在水溶液、乳液或悬浮液中配制的树脂。该组合物也可在工业过程中采用的含水体系中使用，所述含水体系是例如金属加工液、冷却水(流入和流出冷却水)和废水，其中，废水包括废水或对水中的废物进行了处理的清洁水，如，污水处理后的清洁水。

对于上文讨论的其它用途，本发明组合物的用量和用法可以与上述各种含水体系中使用的传统杀微生物剂相同。该组合物不仅能在使用之前或在存储过程中保护含水体系，而且在许多情况下，还可以在使用过程中或甚至在含水体系已干的合适应用中保护含水体系。例如，当在油漆制剂中使用，该组合物不仅可保护罐中的油漆，还可保护涂敷到基质上的油漆膜。

本发明的另一个实施方案是在纸上或在造纸过程中控制微生物生长的方法，如，控制在浆料或纸生料中和在诸如纸板的成品纸产品中的微生物生长。将纸张、浆料或生料与能有效控制纸上、浆料或生料中至少一种微生物生长的总量的丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物接触。使用造纸领域中公知的用量和方法完成上述接触步骤。

根据本发明的此方面，例如，在造纸过程中，通过将含有丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的水分散体喷淋到离开压机后的纸浆上，可以使得造纸机上的成形卷筒纸(或湿抄浆(wet-lap pulp))与丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物相接触。或者，可以将丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物掺入到湿压机或施胶机使用的浴中，并夹着卷筒纸与浴液接触，使该组合物与用于压机上的任何其它试剂一起掺入到卷筒纸中。或者，可以通过将丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物混入纸浆/白水混合物中来完成与纸浆的接触，优选在纸浆到达成形网之前进行。

在处理纸张(包括纸板和其纤维质产品或底材)时，可将丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物加入到流浆箱中的浆料悬浮液中、形成溶液的底材中或白含水体系中，以处理含水体系本身或将其掺入到纸体中。另外，与其它已知的杀微生物剂一样，可将本发明的丙环唑和 N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物的组合物混入到用于涂布成品纸的涂料中。

上述组合物的活性已使用下述标准实验室技术证实。在许多情况下，N-烷基杂环化合物、其盐或其混合物增强了丙环唑杀微生物效果。下述实施例用来说明而不是限制本发明。

5 实施例：

实施例 1-4 表明了 DDM 对丙环唑的增效作用。根据 ASTM E599-84，采用每毫升约 10^6 孢子的接种物对每种制剂进行了抗各种真菌测试。

实施例 1

在 pH5 条件下，对纸浆基质中的黑色曲霉(A.Niger)的最小抑制浓度 (MIC)ppm

| 制剂 | 丙环唑% | 制剂的 MIC | 丙环唑的 MIC |
|-------------------------|------|---------|----------|
| BUSAN®1292 ¹ | 24.7 | 320 | 80 |
| Pzole/DDM ² | 10 | 200 | 20 |

¹BUSAN®1292 是购自 Buckman Laboratories, Inc.的乳油，含有丙环唑 (24.7%)，乳化剂和水；

²Pzole/DDM: 10% 丙环唑，40% 十二烷基吗啉(DDM)。

实施例 2

15 在 pH8 下，对纸浆基质中的黑色曲霉(A.Niger)的最小抑制浓度 (MIC)ppm

| 制剂 | 丙环唑% | 制剂的 MIC | 丙环唑的 MIC |
|-------------------------|------|---------|----------|
| BUSAN®1292 ¹ | 24.7 | 320 | 80 |
| Pzole/DDM ² | 10 | 400 | 40 |

¹BUSAN®1292 是购自 Buckman Laboratories, Inc.的乳油，含有丙环唑 (24.7%)，乳化剂和水；

²Pzole/DDM: 10% 丙环唑，40% 十二烷基吗啉(DDM)。

20 实施例 3

在 pH5 下，对纸浆基质中的球毛壳霉(Chaetomium globosum)的最小抑制浓度(MIC)ppm

| 制剂 | 丙环唑% | 制剂的 MIC | 丙环唑的 MIC |
|-------------------------|------|---------|----------|
| BUSAN®1292 ¹ | 24.7 | 80 | 20 |
| Pzole/DDM ² | 10 | 50 | 5 |

¹BUSAN®1292 是购自 Buckman Laboratories, Inc.的乳油, 含有丙环唑 (24.7%), 乳化剂和水;

²Pzole/DDM: 10% 丙环唑, 40% 十二烷基吗啉(DDM)。

实施例 4

- 5 在 pH5 下, 对纸浆基质中的土曲霉(*Aspergillus terreus*)的最小抑制浓度 (MIC)ppm

| 制剂 | 丙环唑 % | 制剂的 MIC | 丙环唑的 MIC |
|-------------------------|-------|---------|----------|
| BUSAN®1292 ¹ | 24.7 | 320 | 80 |
| Pzole/DDM ² | 10 | 400 | 40 |

¹BUSAN®1292 是购自 Buckman Laboratories, Inc.的乳油, 含有丙环唑 (24.7%), 乳化剂和水;

²Pzole/DDM: 10% 丙环唑, 40% 十二烷基吗啉(DDM)。

- 10 实施例 5

分别加入丙环唑和增效剂: 抗木材变色现场试验。丙环唑和十二烷基吗啉(DDM)的组合物有效地控制木材上微生物生长。

处理方法

- 15 对仅含有丙环唑活性成分的丙环唑制剂或丙环唑和十二烷基吗啉 (DDM)增效剂的罐混合的组合物的几种稀释液进行研究, 测试它们防止木材形成霉菌、防止木材变色和防木材腐烂的能力。在即将进行处理之前, 用南方黄松(长叶松)制备一些新切割的边材(1"×6"×12")。将木材样品分堆, 每堆有 12 块样品, 在处理过程中, 对于每种化学制剂, 每一堆样品作为一个完整单元或一组。将每组样品两端的木材作为“边缘”或“缓冲”
20 区。事实上仅评估中间 10 块木材。为了处理识别, 用铅笔标记。

用 5 加仑塑料容器制备丙环唑制剂的水悬浮液。先将水加入到 5 加仑的塑料容器中, 直至到达容器壁上的预定刻度。然后, 根据所需浓度, 加入足量的含有丙环唑的制剂。然后, 如果需要, 在即将使用之前, 另外加入增效剂 DDM, 接着搅拌使其充分混合。

- 25 将每组边材(12 块)手工浸入到丙环唑和/或增效剂的含水处理悬浮液中, 处理每组边材样品。轻轻搅动每块木片, 使其能被悬浮液完全包围。一分钟后, 从处理容器中取出木材, 简单地沥干过量溶液, 置于一边, 风干一天。

然后，将各组处理过的干燥边材并排横跨置于室外的两块长板上，以使已处理过的边材稍稍高于地面。然后，用黑色(不透明)塑料覆盖每组木材，以防止木材淋雨(化学浸提)和直接暴露在阳光中(化学制剂的光降解)，并且塑料覆盖物起到潮湿室的作用。处理3和6周后，对每组木材的霉菌、变色和腐烂进行评估。

5 评估方法

在3周和6周时，除去塑料覆盖物，每次从每组木材中抽出一片木材，以便于处理。对于每组木材而言，分别检验中间10块木材，并记录发生了木材变色(着色斑一般是蓝紫色)的每块木片的表面积百分数。在抽取下一组进行评估之前，将该组木材放回其原来位置。一旦完成全部评估，如果需要，放回塑料覆盖物，并确保进一步培养。

表 5a: 木材变色试验。在 pH=5 下处理的南方黄松, 每次处理 12 块

| 处理 | 产品 A | A 中活性成分 (a.i.) | A 中 a.i. 含量 (%) | 溶液中 a.i. 的含量 (ppm) | 产品 A 的加入量 (ml) | 产品 B | B 中的增效剂 | B 中增效剂含量 (%) | 溶液中增效剂含量 (ppm) | 产品 B 的加入量 (ml) | 6 周后着色斑和霉菌的平均百分数 (%) |
|----|-------------|----------------|-----------------|--------------------|----------------|----------|---------|--------------|----------------|----------------|----------------------|
| C1 | BUSAN®1292* | 丙环唑 | 23.6 | 250 | 11 | - | - | - | - | - | 7.13 |
| C2 | | | | 500 | 10 | | | | | | 7.68 |
| C3 | | | | 750 | 10 | | | | | | 7.95 |
| C4 | | | | 1000 | 11 | | | | | | 8.63 |
| E1 | BUSAN®1292* | 丙环唑 | 23.6 | 300 | 13 | BSP®2181 | DDM* | 30 | 2000 | 50 | 8.96 |
| E2 | | | | 450 | 6 | | | | | | 9.50 |
| E3 | | | | 600 | 6 | | | | | | 7.86 |
| E4 | | | | 750 | 7 | | | | | | 8.63 |
| F1 | BUSAN®1292* | 丙环唑 | 23.6 | 300 | 13 | BSP®2181 | DDM* | 30 | 1000 | 33 | 8.30 |
| F2 | | | | 450 | 6 | | | | | | 8.65 |
| F3 | | | | 600 | 6 | | | | | | 7.80 |
| F4 | | | | 750 | 7 | | | | | | 8.23 |

*BUSAN®1292 是购自 Buckman Laboratories, Inc. 的乳油, 含有丙环唑(23.6%), 乳化剂和水;

**DDM: 十二烷基吗啉。

表 5b: 木材变色试验。在 pH=5 下处理的南方黄松, 每次处理 12 块

| 处理 | 产品 A | A 中活性成分 (a.i.) | A 中 a.i. 含量 (%) | 溶液中 a.i. 的含量 (ppm) | 产品 A 的加入量 (ml) | 产品 B | B 中的增效剂 | B 中增效剂含量 (%) | 溶液中增效剂含量 (ppm) | 产品 B 的加入量 (ppm 增效剂) | 6 周后着色斑和霉菌的平均百分数 (%) | |
|----|-------------|----------------|-----------------|--------------------|----------------|------------|---------|--------------|----------------|---------------------|----------------------|------|
| G1 | BUSAN®1292* | 丙环唑 | 23.6 | 250 | 10.59 | - | - | - | - | - | 6.00 | |
| G2 | | | | 500 | 21.19 | | | | | | | 6.04 |
| G3 | | | | 750 | 31.85 | | | | | | | 6.83 |
| G4 | | | | 1000 | 42.37 | | | | | | | 7.00 |
| H1 | BUSAN®1292* | 丙环唑 | 23.6 | 750 | 31.85 | BSP®2180** | DDM*** | 60 | 2000 | 1250 | 7.67 | |
| H2 | | | | 750 | 31.85 | | | | | 2500 | | 7.48 |
| H3 | | | | 750 | 31.85 | | | | | 3787 | | 8.63 |
| H4 | | | | 750 | 31.85 | | | | | 5000 | | 8.25 |
| I1 | BUSAN®1292* | 丙环唑 | 23.6 | 500 | 21.19 | BSP®2180** | DDM*** | 60 | 1000 | 1250 | 7.63 | |
| I2 | | | | 500 | 21.19 | | | | | 2500 | | 6.75 |
| I3 | | | | 500 | 21.19 | | | | | 3787 | | 6.88 |
| I4 | | | | 500 | 21.19 | | | | | 5000 | | 7.88 |

*BUSAN®1292 是购自 Buckman Laboratories, Inc. 的乳油, 含有丙环唑(23.6%), 乳化剂和水;

BSP®2180 是含有 60%DDM 的 Busperes2180, 购自 Buckman Laboratories, Inc.; * DDM:十二烷基吗啉。

实施例 6

单一的丙环唑/增效剂制剂：抗木材变色现场试验。丙环唑和十二烷基吗啉(DDM)组合物有效地控制木材上微生物的生长。

处理方法

- 5 对同时含有丙环唑活性成分和增效剂十二烷基吗啉(DDM)的制剂的几种稀释液进行研究，测试它们防止木材形成霉菌、防止木材变色和腐烂的能力。不含有增效剂的制剂的稀释液作为对照包括在试验中。在即将进行处理之前，用南方黄松(长叶松)制备新切割的边材(1"×6"×12")。将木材样品分堆，每堆12块木材，在处理过程中，对于每种化学制剂，每一堆样品
- 10 作为一个完整单元或一组。将每组样品两端的木材作为“边缘”或“缓冲”区。事实上仅评估中间的10块木材。为了处理识别，用铅笔标记每块木材。

- 用5加仑塑料容器制备丙环唑制剂的含水悬浮液。先将水加入到5加仑塑料容器中，直至到达容器壁上的预定刻度。然后，根据所需浓度，加入足量的含有丙环唑和DDM的制剂。还可任选向制剂中进入表面活性剂。
- 15

将每组边材(12块)手工浸入到丙环唑和/或增效剂的含水处理悬浮液中，处理每组边材样品。轻轻搅动每块木片，使其能被悬浮液完全包围。一分钟后，从处理容器中取出木材，简单地沥干过量溶液，置于一边，风干一天。

- 20 然后，将各组处理过的干燥边材并排横跨置于室外的两块长板上，以使处理过的边材稍稍高于地面。然后，用黑色(不透明)塑料覆盖每组木材，以防止木材淋雨(化学浸提)和直接暴露在阳光中(化学制剂的光降解)，并且塑料覆盖物起到潮湿室的作用。处理3和6周后，对每组木材上的霉菌、木材变色和腐烂进行评估。

- 25 评估方法

- 在3周和6周时，除去塑料覆盖物，每次从每组木材中抽出一片木材，以便于处理。对于每组木材而言，分别检验中间10块木材，并记录发生了木材变色(着色斑一般是蓝紫色)的每块木片的表面积百分数。在抽取下一组进行评估之前，将该组木材放回其原来位置。一旦完成全部评估，如果需要，放回塑料覆盖物，并确保进一步培养。
- 30

表 6: 木材变色试验。在 pH=5 下处理的南方黄松, 每次处理 12 块

| 处理 | 制剂 | 制剂中 丙环唑 含量 (%) | 制剂中增效 剂 DDM** 含量 (%) | 制剂中乙 氧基化蓖 麻油含量 (%) | 溶液中 丙环唑 含量 (ppm) | 制剂 加入 量 (ml) | 6 周后着色斑 和霉菌的平均 百分数 (%) |
|----|----------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| G1 | BUSAN®1292* | 23.6 | 0 | 0 | 250 | 10.59 | 7.00 |
| G2 | | | | | 500 | 21.19 | 6.83 |
| G3 | | | | | 750 | 31.85 | 6.04 |
| G4 | | | | | 1000 | 42.37 | 6.00 |
| D1 | C ³ | 10 | 40 | 0 | 250 | 25.00 | 7.04 |
| D2 | | | | | 500 | 50.00 | 6.383 |
| D3 | | | | | 750 | 75.19 | 5.79 |
| D4 | | | | | 1000 | 100 | 5.0 |
| E1 | D ⁴ | 10 | 40 | 10 | 250 | 25.00 | 8.0 |
| E2 | | | | | 500 | 50.00 | 7.83 |
| E3 | | | | | 750 | 75.19 | 7.64 |
| E4 | | | | | 1000 | 100.00 | 6.75 |

*BUSAN®1292 是购自 Buckman Laboratories, Inc. 的乳油, 含有丙环唑 (23.6%), 乳化剂和水;

** DDM: 十二烷基吗啉

5 ³ 制剂 C 含有 Buspers 2180 (含有 60% DDM, 购自 Buckman Laboratories, Inc.)、丙环唑和乳化剂;

⁴ 制剂 D 含有 Buspers 2180 (含有 60% DDM, 购自 Buckman Laboratories, Inc.)、丙环唑、表面活性剂和乳化剂。

实施例 7

10 在皮革处理过程中丙环唑和十二烷基吗啉的组合物的应用
处理方法

对同时含有丙环唑活性成分和十二烷基吗啉 (DDM) 增效剂的制剂的几种稀释液进行研究, 测试它们防止皮革上真菌生长的能力。除了不含活性成分的对照物之外, 不含增效剂的制剂的稀释液也作为对照物进行研究。

15 将预先浸酸的皮革放入鼓桶中, 然后向鼓桶中加入水温为 78 - 82 °F

并含有 6% 氯化钠(NaCl)的水。起动鼓桶，运转鼓桶 15 分钟。随后加入 0.3% 稀释甲酸水溶液(1:10)，再运转鼓桶 30 分钟。然后，向鼓桶中加入 0.8% 稀释的硫酸水溶液(1:15)。运转鼓桶 2.5 小时后，停止运转，测得浮游物的 pH 为 1.8 - 2.2。用溴甲酚绿染料检查皮革切口的颜色，理想的颜色为黄色至亮绿色。然后，向鼓桶中加入 3% CHROMOSAL B(从 Bayer Co.购得，含 25% Cr₂O₃，碱度为 33%)溶液。一旦鼓桶开始运转，即加入含有丙环唑或同时含有丙环唑和十二烷基吗啉的制剂。3 小时后，向鼓桶中加入 5% BAYCHROME A(从 Bayer Co.购得，含 23% Cr₂O₃，碱度为 66%)，并运转鼓桶过夜。目测评估皮革中的铬渗透。如果铬渗透不充分，继续运转鼓桶足够长的时间直至铬渗透充分。一旦铬渗透充分，通过非常缓慢地向鼓桶中加入 1.7% 碳酸氢钠溶液，开始碱化工艺，同时打开加热器使鼓桶内温度升高。碳酸氢钠溶液以大于 1 小时加完的速度加入。碳酸氢钠溶液加入完成后，运转鼓桶 4 小时。4 小时后，检查浮游物的 pH。如果 pH 为 3.65 至 3.85，则排出浮游物，用冷水洗涤皮革。如果 pH 低于 3.65，则再加入碳酸氢钠，并再运转鼓桶 1 小时。再次测定 pH。如果 pH 还太低，则重复加入碳酸氢钠和运转鼓桶的过程，直至 pH 在 3.65 至 3.85 的目标范围内。

评估方法

每周一次，共计 9 周，将已用丙环唑和丙环唑/十二烷基吗啉组合物处理的皮革进行真菌生长的评估。基于下述等级，对皮革粒面和新生面进行评估：

- 10.....没有生长
- 9
- 8.....轻微生长
- 7
- 25 6.....中度生长
- 5
- 4.....中重度生长
- 3
- 2.....重度生长
- 30 1
- 0.....完全覆盖

表 7: 用丙环唑和/或十二烷基吗啉(DDM)处理后,
对经受热带气候室(Tropical Chamber)的皮革进行评估

| 制剂中的主组份 | 剂量 (%) | 1 周 G/F* | 2 周 G/F* | 3 周 G/F* | 4 周 G/F* | 5 周 G/F* | 6 周 G/F* | 7 周 G/F* | 8 周 G/F* | 9 周 G/F* |
|---|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 对照 - 无活性剂 | 0 | 10/10 | 2/4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Prosan24(Psn24)** 25%丙环唑 | 0.05% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 9/9 | 7/8 | 5/5 | 5/4 | 2/0 | 0 |
| Prosan24** 25%丙环唑 | 0.10% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 9/9 | 8/5 | 7/2 | 5/2 | 5/2 | 0 |
| Prosan24** 25%丙环唑 | 0.14% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 9/10 | 9/9 | 8/9 | 8/8 |
| Bsp2180*** 60%DDM | 0.05% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 9/9 | 4/2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Bsp2180*** +Psn24** 60%DDM+25%丙环唑 | 0.05+ 0.05% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 9/10 | 8/9 | 5/8 | 4/8 | 2/5 | 2/5 |
| Bsp2180*** +Psn24** 60%DDM+25%丙环唑 | 0.05+ 0.10% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 9/10 | 8/9 | 7/8 | 5/7 | 5/5 |
| Bsp2180*** +Psn24** 60%DDM+25%丙环唑 | 0.05+ 0.14% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 |

*G=皮革粒面; *F=皮革新生面; **Psn24 购自 Buckman Laboratories, Inc., 含有 25%丙环唑; ***Buspers2180 购自 Buckman Laboratories, Inc.,

5 含有 60%DDM

实施例 8

丙环唑、十二烷基吗啉和 2-巯基苯并噻唑钠(Na-2-MBT)的组合物在皮革处理过程中的应用

处理方法

10 对含有丙环唑活性成分、十二烷基吗啉(DDM)增效剂和杀微生物剂 2-巯基苯并噻唑钠(Na-2-MBT)的制剂的几种稀释液进行研究, 测试它们防

止真菌在皮革上生长的能力。作为对照，观察没有进行处理(即，不用制剂处理)的皮革上的真菌形成。

将预先浸酸的皮革放入鼓桶中，然后向鼓桶中加入水温为 78 - 82·F 并含有 6% 氯化钠(NaCl)的水。运转鼓桶 15 分钟。随后向鼓桶中加入 0.3% 稀释甲酸水溶液(1:10)，再运转鼓桶 30 分钟。然后，向鼓桶中加入 0.8% 的硫酸稀释水溶液(1:15)。运转鼓桶 2.5 小时后，停止运转，测得浮游物的 pH 为 1.8 - 2.2。用溴甲酚绿染料检查皮革切口的颜色，理想的颜色为黄色至亮绿色。然后，向鼓桶中加入 3% CHROMOSAL B(从 Bayer Co.购得，含 25% Cr₂O₃，碱度为 33%)。一旦鼓桶开始运转，即加入含有丙环唑、十二烷基吗啉和 2-巯基苯并噻唑钠的制剂。3 小时后，向鼓桶中加入 5% BYACHROME A(从 Bayer Co.购得，含 23% Cr₂O₃，碱度为 66%)，并运转鼓桶过夜。目测评估皮革中的铬渗透。如果铬渗透不充分，继续运转鼓桶更长的时间直至铬渗透充分。一旦铬渗透充分，通过非常缓慢地向鼓桶中加入 1.7% 碳酸氢钠溶液，开始碱化工艺，同时打开加热器使鼓桶内温度升高。碳酸氢钠溶液以大于 1 小时加完的速度加入。碳酸氢钠溶液加入完成后，运转鼓桶 4 小时。4 小时后，检查浮游物的 pH。如果其 pH 为 3.65 至 3.85，则排出浮游物，用冷水洗涤皮革。如果其 pH 低于 3.65，则再加入碳酸氢钠，并再运转鼓桶 1 小时。再次测定 pH。如果 pH 还太低，则重复加入碳酸氢钠和运转鼓桶的过程，直至 pH 在 3.65 至 3.85 的目标范围内。

20 评估方法

每周一次，共计 9 周，将用丙环唑/十二烷基吗啉/2-巯基苯并噻唑钠组合物处理的皮革进行真菌生长的评估。基于下述等级，对皮革粒面和新面进行评估：

- 10.....没有生长
- 25 9
- 8.....轻微生长
- 7
- 6.....中度生长
- 5
- 30 4.....中重度生长
- 3

2.....重度生长
1
0.....完全覆盖

5 表 8: 用丙环唑/十二烷基吗啉(DDM)/ 2-巯基苯并噻唑钠(Na-2-MBT) 处理后, 对经受热带气候室(Tropical Chamber)的皮革进行评估

| 制剂中的主要组份 | 剂量 (%) | 1周 | 2周 | 3周 | 4周 | 5周 | 6周 | 7周 | 8周 | 9周 |
|---------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | G/F* | G/F* | G/F* | G/F* | G/F* | G/F* | G/F* | G/F* | G/F* |
| 对照 - 不处理 | 0 | 10/10 | 9/10 | 8/8 | 5/6 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| 40% Na-2-MBT** | 0.060% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 |
| 50% Busan1298*** | 0.100% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 9/9 | 9/9 | 8/9 | 8/8 | 8/8 |
| 5% Busperse2280**** | 0.120% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 |
| 5% DPM***** | | | | | | | | | | |
| 对照 - 不处理 | 0 | 10/10 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| 40% Na-2-MBT** | 0.060% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 9/10 | 9/9 | 8/8 | 7/7 | 5/5 | 5/5 |
| 50% Busan1298*** | 0.100% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 |
| 5% Busperse2280**** | 0.120% | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 | 10/10 |
| 5% DPM***** | | | | | | | | | | |

*G=皮革粒面; *F=皮革新生面; **含有 50% Na-2-MBT; ***Busan1298 购自 Buckman Laboratories, Inc., 含有 10% 丙环唑; ****Busperse2280, 购自 Buckman Laboratories, Inc., 含有 80% DDM 的甲酸盐; *****DPM 是

10 一缩二丙二醇一甲醚。