



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57636

Patent dodatkowy
do patentu 52429

Zgłoszono: 31.XII.1964 (P 106 827)

Pierwszeństwo: 01.VI.1964 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 30.VII.1969

Kl. 30 i, 1

MKP A 61 1 1/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Stanley Joseph Buckman, John Dominic Pera,
Fred Wiliam Rath

Właściciel patentu: Buckman Laboratories INC., Memphis (Stany Zjed-
noczone Ameryki)

Sposób hamowania rozwoju drobnoustrojów w cieczach przemysłowych zawierających wodę

1

Wynalazek dotyczy sposobu hamowania rozwoju drobnoustrojów w cieczach zawierających wodę, używanych w różnych procesach przemysłowych.

W opisie patentowym nr 52429 podano, że jednopodstawione pochodne 2 — bromoacetofenonu o wzorze 1, w którym n i n' oznaczają liczby 0 lub 1, przy czym gdy n oznacza 0, to n' oznacza również 0, natomiast, gdy n oznacza 1, a n' oznacza 0, to podstawnik zawierający te symbole może znajdować się w położeniu orto, meta lub para, a gdy n i n' oznaczają 0, lub gdy n i n' oznaczają 1, podstawnik zawierający te symbole może znajdować się w położeniu meta lub para, są znakomitymi środkami do hamowania rozwoju drobnoustrojów. Wykazano także, że związki te nie posiadają tych wad, które zwykle występowały w uprzednio znanych środkach.

W opisie patentowym nr 52429 opisano sposób stosowania w charakterze środków hamujących rozwój drobnoustrojów w postaci stałej lub w postaci roztworów w ograniczonych rozpuszczalnikach, takich jak alkohole, ketony, etery i estry z dodatkiem środków dyspergujących takich jak emulgatory lub inne substancje powierzchniowo czynne, to jednakże dalsze badania eksperymentalne wykazały, że tylko mała liczba z tych rozpuszczalników jest zadawalająca, pod względem trwałości dłużej składowanego roztworu, zwłaszcza w temperaturach około 50°C i wyższych.

Niższe alkohole alifatyczne dobrze rozpuszczają

2

pochodne 2 — bromoacetofenonu o wzorze 1, lecz uzyskane roztwory ulegają rozkładowi już po kilku dniach na przykład w roztworze metanolowym po dwu dniach magazynowania ulega rozkładowi 21,3% 2-bromo-p-hydroksyacetofenonu. Podobnie zachowują się roztwory uzyskane z mieszaniny alkoholi i pochodnej 2-bromoacetofenonu.

Inne rozpuszczalniki jak kwasy karboksylowe lub aldehydy i ketony podczas składowania bądź wykazują silne właściwości korodujące w przypadku kwasów karboksylowych, bądź w przypadku aldehydów i ketonów ulegają kondensacji z pochodnymi acetofenonu i z tych względów nie znajdują zastosowania praktycznego do sporządzania trwałych roztworów przeznaczonych do hamowania rozwoju drobnoustrojów. Z tych też powodów do tychczas stosuje się związki o wzorze 1 w postaci stałej, pomimo, że stosowanie roztworów jest dogodniejsze ze względu na łatwość dozowania i rozpuszczania w wodzie.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest udoskonalenie sposobu hamowania rozwoju drobnoustrojów opisanego w opisie patentowym nr 52429, polegające na stosowaniu jednopodstawionej pochodnej 2-bromoacetofenonu w połączeniu z najkorzystniejszym rozpuszczalnikiem oraz najkorzystniejszym środkiem dyspergującym.

Uzyskana sposobem według wynalazku mieszanina jest w warunkach temperaturowych występujących przy normalnym składowaniu i stosowa-

niu trwała i dysperguje się w wodnych roztworach występujących w procesach przemysłowych. Powoduje ona również zwiększenie intensywności barwników stosowanych do barwienia celulozy i innych substancji organicznych.

Sposobem według wynalazku, do cieczy wprowadza się mieszaninę składającą się z jednopodstawionej pochodnej 2-bromoacetofenonu o wzorze 1, w którym n i n' oznaczają liczbę 0 lub 1, przy czym gdy n oznacza 0, to n' oznacza 0, natomiast gdy n oznacza 1, a n' oznacza 0 to podstawnik zawierający te symbole może znajdować się w położeniu orto, meta lub para, a gdy n i n' oznaczają 0 lub 1, podstawnik zawierający te symbole może znajdować się w położeniu meta lub para, z rozpuszczalnika, takiego jak eter glikolowy o wzorze 2, w którym x i y oznaczają liczby całkowite od 1—3 lub 1—4 sporządzonego drogą reakcji tlenku propylenu z alkoholem alifatycznym o 1—4 atomach węgla, lub ester o wzorze 3, w którym x' oznacza liczbę całkowitą od 1—2, a R'' oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym lub też podstawiony grupą alkoksylową rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, zawierającym 1—6 atomów węgla, oraz ze środka dyspergującego o wzorze 4, w którym z oznacza liczbę całkowitą od 1—20, R oznacza wodór lub grupę metylową a R' oznacza pochodną benzenu podstawioną rodnikiem alkilowym o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, lub też rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym zawierający 6—20 atomów węgla.

Składnik ilościowy mieszaniny stosowanej według wynalazku może się zmieniać w następujących granicach: zawartość jednopodstawionej pochodnej 2-bromoacetofenonu o wzorze 1 w granicach 5—50% wagowych, zawartość estru lub eteru glikolowego o wzorze 2 lub 3 w granicach 0—95% wagowych, zaś zawartość środka dyspergującego o wzorze 4 również w granicach 0—95% wagowych.

Szczególnie zadawalające wyniki przy hamowaniu wzrostu drobnoustrojów w cieczach przemysłowych osiąga się, jeśli mieszanina stosowana według wynalazku zawiera 25—45% wagowych jednopodstawionej pochodnej 2-bromoacetofenonu o wzorze 1, 20—40% wagowych estru lub eteru o wzorze 3 lub 2 oraz 25—45% wagowych środka dyspergującego o wzorze 4.

Korzystnie według wynalazku do kontrolowania wzrostu drobnoustrojów stosuje się 2-bromoacetofenon, który jest podstawiony w położeniu meta lub para jedną grupą wodorotlenową lub grupą acetoksyłową albo metoksyłową albo też w położeniu orto jedną grupą metoksyłową. Stwierdzono, że te podstawniki stabilizują 2-bromoacetofenon zarówno u układach alkalicznych jak i kwaśnych, przy czym nie powodują one dezaktywacji bromoacetofenonu przeciw mikroorganizmom.

Jako korzystne etery glikolowe stosuje się eter metylowy glikolu propylenowego, eter metylowy glikolu dwupropylenowego i eter metylowy glikolu trójpropylenowego oraz odpowiednie etery: etylowy, propylowy, izopropylowy i butylowy. Jest

rzeczą zrozumiałą, że można użyć także mieszanin złożonych z dwóch lub więcej wyżej podanych eterów. Estry nadające się do zastosowania według wynalazku mają wzór 3, w którym x' oznacza liczbę całkowitą 1—2, a R'' — rodnik alkilowy o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu, o 1—6 atomach węgla, podstawiony grupą alkoksylową. Mimo, że każdy z wyżej wymienionych estrów nadaje się do użycia, to jednak najkorzystniejsze ze względu na ich dostępność są octany metylu, etylu, propylu, izopropylu i butylu oraz odnośne estry kwasu propionowego.

Ponadto i z tych samych powodów w równej mierze zadawalające są octany: 2-metoksyetylu, etoksyetylu, 2-(2-metoksyetoksy)-etylu i 2-metoksypropylu.

Środkami dyspergującymi, nadającymi się do zastosowania według wynalazku są niejonowe środki powierzchniowo czynne. Środki te wytwarza się drogą reakcji tlenku alkilenu z alkilofenolem lub z hydrofobowym alkoholem. Najkorzystniej jest stosować środki dyspergujące, które sporządza się z alkilofenoli, w których grupa alkilowa zawiera 6—20 atomów węgla i z tlenku alkilenu takiego jak na przykład tlenku etylenu lub tlenku propylenu. Przereagowana ilość tlenku alkilenu może się zmieniać w granicach od około 1—20 moli na 1 mol alkilofenolu lub alkoholu hydrofobowego.

Tak sporządzone dyspergatory oznaczone są wzorem 4, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie. Takie środki dyspergujące są znane jako etery alkilofenylopolialkilenoglikolowe, gdy związek sporządzono z alkilofenolu i jako etery polialkilenoglikolowe, gdy związek sporządzono z hydrofobowego alkoholu i tlenku alkilenu. Sposób sporządzania produktów kondensacji alkilofenyloetyleny opisano w brytyjskim opisie patentowym nr 470 181. Jako szczególnie korzystny środek dyspergujący stosuje się według wynalazku produkt reakcji tlenku etylenu z dodecylofenolem, użytych w stosunku molowym 9:1, a ponadto także związek o wzorze 5.

Przykład I. 2-bromo-p-hydroksyaceto-fenon rozpuszczono w różnych rozpuszczalnikach i analizowano na zawartość bromku występującego w postaci jonowej. Próby te umieszczono następnie w cieplarni w temperaturze 50°C i analizowano w tygodniowych odstępach na zawartość bromu w postaci jonowej. Przyrost bromku występującego w postaci jonowej z upływem czasu wskazuje na rozkład 2-bromo-p-hydroksyaceto-fenonu. Wyniki przedstawiono w tablicy I.

Próby A, B, C, D, I, P i R w tablicy I wykazują niską zawartość bromu w postaci jonu, co wskazuje, że rozkład 2-bromo-p-hydroksyaceto-fenonu nastąpił w bardzo małym stopniu, podczas, gdy pozostałe próby wykazują dużą końcową zawartość bromu w postaci jonu, co wskazuje, że nastąpił znaczny rozkład substancji badanej.

Przykład II. Mieszaninę, zawierającą 38% wagowych 2-bromo-p-hydroksyaceto-fenonu, 35% wagowych środka dyspergującego sporządzonego drogą reakcji tlenku etylenu z dodecylofenolem w oparciu o stosunek molowy wynoszący 9 moli tlenku etylenu na 1 mol fenolu, zawierającą ponadto

Tablica I

Badanie trwałości 2-bromo-p-hydroksyacetoenu w różnych rozpuszczalnikach w temperaturze 50°C

rozpuszczalnik	% bromku występującego jonowo			
	na początku	po 1 tyg.	po 2 tyg.	po 3 tyg.
A mieszanina eterów metylowych glikolu propylenowego, glikolu dwupropylenowego i glikolu trójpropylenowego	0,34	0,10	0,11	0,15
B eter metylowy glikolu propylenowego	0,35	0,12	0,15	0,14
C eter metylowy glikolu dwupropylenowego	0,34	0,09	0,10	0,11
D eter metylowy glikolu trójpropylenowego	0,34	0,06	0,08	0,09
E glikol propylenowy	0,37	3,19	4,37	4,58
F dwumetyloacetamid	0,33	2,17	3,00	3,52
G metanol	0,33	1,54	1,66	1,89
H izopropanol	0,33	1,96	3,07	3,54
I octan etylu	0,30	0,06	0,04	0,04
J glikol heksylenowy	0,36	1,95	6,09	—
K glikol etylenowy	0,37	3,87	3,39	3,34
L n — butanol	0,35	3,12	4,14	4,11
M dwumetyloformamid	0,47	2,36	2,93	3,32
N eter monoetylowy glikolu dwuetylenowego	0,36	1,22	1,15	1,22
O alkohol czterohydrofurfurylowy	0,28	1,59	2,46	2,64
P octan 2-metoksyetylowy	0,26	0,11	0,10	0,10
Q eter monoetylowy glikolu etylenowego	0,30	1,46	2,11	2,27
R octan izopropylu	0,34	0,08	0,08	0,06

27% wagowych rozpuszczalnika, składającego się z mieszaniny eterów metylowych glikolu propylenowego, glikolu dwupropylenowego i glikolu trójpropylenowego — poddano badaniu za pomocą metody, w której jako substratu używa się celulozy.

Tablica II

Procent zabitych bakterii *Aerobacter aerogenes* na substracie celulozowym przy wartości pH = 5,5, 6,5 i 7,5 po 6 godzinach kontaktu z 2-bromo-p-hydroksyacetoenu

wartość pH	stężenie	zabite bakterie
	części na milion	
5,5	0,01	40
	0,05	21
	0,1	78
	0,3	84
	0,5	89
	0,7	85
	1,0	89
	2,0	88
6,5	0,1	45
	0,3	89
	0,5	86
	0,7	93
	1,0	88
	1,5	90
	2,0	91
7,5	4,0	91
	0,1	55
	0,3	70
	0,5	82
7,5	0,7	87
	1,0	93
	1,5	92
	2,0	92
	4,0	91
	8,0	92

Metoda ta jest opisana w amerykańskim opisie patentowym nr 2.881.070. Stosowano *Aerobacter aerogenes* i substraty celulozowe, które zbuforowano do wartości pH = 5,6, 6,5 lub 7,5. Wyniki przedstawiono w tablicy II.

Porównywalny procent zabitych bakterii uzyskano wtedy, kiedy zastosowano roztwory, zawierające inne spośród wyżej opisanych jednopodstawionych pochodnych 2-bromoacetofenonu w miejsce użytego w tym przykładzie 2-bromo-p-hydroksyacetoenu. Użyty w tym przykładzie środek dyspergujący można zastąpić innymi dyspergatorami jak na przykład tymi, które otrzymuje się w wyniku wprowadzenia grupy etoksyłowej do drugorzędowych alkoholi o prostym łańcuchu, przy czym otrzymuje się podobne rezultaty. Charakterystyczny przykład tego rodzaju środka dyspergującego można otrzymać w handlu pod nazwą „Tergitol nonionic 15-8-9”. Ma on wzór strukturalny 5.

Przykład III. W tym przykładzie tę samą mieszaninę, jaką zastosowano w przykładzie II użyto w podanych ilościach (odniesionych do ilości 2-bromo-p-hydroksyacetoenu) w związku z produkcją bielonego białego papieru. Badania łącznie z wynikami przedstawiono sumarycznie poniżej:

	Stężenie	Stopień wybielenia *)
	części na milion	(białość)
55	0	79,8 %
	5	80,8 %
	10	81,0 %

*) Oznaczony według Technical Association of the Pulp and Paper Industry Standart T. 452 m — 58.

Podobne rezultaty otrzymano wtedy, kiedy użyto roztwory zawierające w miejsce 2-bromo-p-hydroksyacetoenu, inne poprzednio opisane jednopodstawione pochodne 2-bromoacetofenonu. Badania

wykazały także, że środek według wynalazku — ujęty przy produkcji papieru w ilościach 5—10 części wagowych na milion części wody — zwiększa intensywność barw, wytworzonych przez użyte do procesu barwniki.

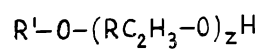
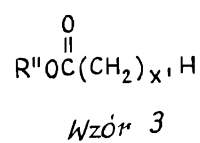
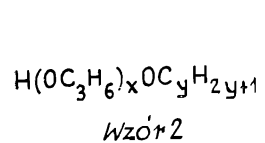
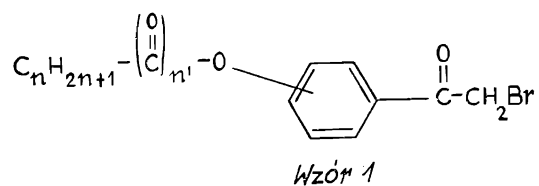
Działanie to występuje wyraźnie zwłaszcza wtedy, kiedy jako barwnika używa się auraminy (żółcień), która jest chlorowodorkiem bis-(4,4'-dwumetyloaminofenilo)-iminometanu, lub gdy stosuje się barwnik du Pont Brilliant Croceine FL, który jest czerwienią kwaśną 137 indeks barwy 17755. Pod względem chemicznym barwnik ten jest p-aminoacetanilidem, sprzężonym z acetylowanym kwasem 2-amino-5-hydroksy-naftaleno-7-sulfonowym.

Zastrzeżenia patentowe

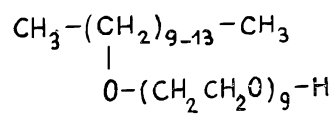
1. Sposób hamowania rozwoju drobnoustrojów w cieczach przemysłowych, zawierających wodę przez wprowadzanie do cieczy jednopodstawionej pochodnej 2-bromoacetofenonu o wzorze 1, w którym n i n' oznaczają liczby 0—1, przy czym gdy n oznacza 0, to n' również oznacza 0, natomiast gdy n oznacza 1, a n' oznacza 0, to podstawnik zawierający te symbole może znajdować się w położeniu orto, meta lub para, a gdy n i n' oznaczają 0 lub 1, podstawnik zawierający te symbole może znajdować się w położeniu meta lub para, w mieszaninie z rozpuszczalnikiem organicznym takim jak eter glikolowy lub ester oraz ze środkiem dyspergującym, według patentu nr 52429, **znamienny tym**, że do cieczy zawierającej wodę wprowadza się mieszaninę zawierającą 5—50% wagowych związku o wzorze 1, w którym wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie, 0—95% wagowych środka dyspergującego o wzorze 4, w którym z oznacza liczbę całkowitą od 1—20, R oznacza wodór lub grupę metylową, a R' oznacza pochodną benzenu podstawioną rodnikiem alkilowym o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym lub rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym o 6—20 atomach węgla, oraz albo 0—

95% wagowych eteru glikolowego o wzorze 2, w którym x i y oznaczają liczby całkowite 1—3 lub 1—4 sporządzonego drogą reakcji tlenku propylenu z alkoholem alifatycznym o 1—4 atomach węgla albo 0—95% wagowych estru o wzorze 3, w którym x' oznacza liczbę całkowitą 1—2, a R'' oznacza rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym lub też podstawiony grupą alkoksylową rodnik alkilowy o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym zawierający 1—6 atomów węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do cieczy dodaje się mieszaninę zawierającą 25—45% wagowych jednopodstawionej pochodnej 2-bromoacetofenonu o wzorze 1, 20—40% wagowych estru o wzorze 3 oraz 25—45% wagowych środka dyspergującego o wzorze 4, w których to wzorach wszystkie symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do cieczy dodaje się mieszaninę zawierającą 25—45% wagowych jednopodstawionej pochodnej 2-bromoacetofenonu o wzorze 1, 20—40% wagowych eteru o wzorze 2 oraz 25—45% wagowych środka dyspergującego o wzorze 4, w których to wzorach wszystkie symbole mają znaczenie podane w zastrz. 1.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako eter glikolowy stosuje się eter metylowy glikolu propylenowego, eter metylowy glikolu dwupropylenowego eter metylowy glikolu trójpropylenowego lub mieszaninę eteru metylowego glikolów propylenowego, dwupropylenowego i trójpropylenowego.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ester stosuje się octan etylu, octan 2-metoksyetylu, octan propylu lub octan izopropylu.
6. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że jako środek dyspergujący stosuje się związek otrzymany drogą reakcji tlenku etylenu z dodecylofenolem użytymi w stosunku molowym 9:1.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek dyspergujący stosuje się związek o wzorze 5.



Wzór 4



Wzór 5