



(51) МПК

*A01N 57/34* (2006.01)  
*A01N 25/22* (2006.01)  
*A01N 33/12* (2006.01)  
*A01N 37/44* (2006.01)  
*A01N 37/46* (2006.01)  
*C02F 1/50* (2006.01)  
*A01P 1/00* (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011141868/13, 01.02.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
01.02.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
16.03.2009 US 61/160,540

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2013 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 10.07.2014 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 99/33345A1 08.07.1999. WO 02/  
08127 A1 31.01.2002. WO 2005/026065 A1  
24.03.2005. RU 2143889 C1 10.01.2000(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 17.10.2011(86) Заявка РСТ:  
EP 2010/051194 (01.02.2010)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2010/105872 (23.09.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ДЖОУНЗ Крис (GB),  
ЭДМУНДС Стефани (GB),  
ФЕЛЛОУЗ Алан (GB)

(73) Патентообладатель(и):

РОДИА ОПЕРАСЬОН (FR)

**(54) СТАБИЛИЗИРОВАННАЯ БИОЦИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к биоцидам. Осуществляют стабилизацию водной композиции фосфониевого соединения, содержащего мышьяк в качестве примеси путем добавления эффективного для стабилизации мышьяка количества соединения, выбранного из группы, состоящей из аммиака, аммониевой соли,

органической аминокислоты, пептида и полипептида. Водную композицию фосфониевого соединения, содержащую мышьяк в качестве примеси стабилизируют указанным способом. Изобретение позволяет повысить стабильность продукта. 2 н. и 10 з.п. ф-лы, 1 табл., 5 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*A01N 57/34* (2006.01)  
*A01N 25/22* (2006.01)  
*A01N 33/12* (2006.01)  
*A01N 37/44* (2006.01)  
*A01N 37/46* (2006.01)  
*C02F 1/50* (2006.01)  
*A01P 1/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011141868/13, 01.02.2010**  
 (24) Effective date for property rights:  
**01.02.2010**  
 Priority:  
 (30) Convention priority:  
**16.03.2009 US 61/160,540**  
 (43) Application published: **27.04.2013** Bull. № 23  
 (45) Date of publication: **10.07.2014** Bull. № 19  
 (85) Commencement of national phase: **17.10.2011**  
 (86) PCT application:  
**EP 2010/051194 (01.02.2010)**  
 (87) PCT publication:  
**WO 2010/105872 (23.09.2010)**  
 Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
 OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):  
**DZhOUNZ Kris (GB),  
 EhDMUNDS Stefani (GB),  
 FELLOUZ Alan (GB)**  
 (73) Proprietor(s):  
**RODIA OPERAS'ON (FR)**

(54) **STABILISED BIOCIDAL COMPOSITION**

(57) Abstract:  
 FIELD: chemistry.  
 SUBSTANCE: invention relates to biocides. The method involves stabilising an aqueous composition of a phosphonium compound containing arsenic as an impurity by adding an amount of a compound which is effective for stabilisation of arsenic, said compound being selected from a group consisting of ammonia, an

ammonium salt, an organic amino acid, a peptide and a polypeptide. The aqueous composition of phosphonium compound containing arsenic as an impurity is stabilised using said method.

EFFECT: invention increases stability of the product.

12 cl, 1 tbl, 5 ex

C 2  
7  
3  
1  
2  
2  
5  
2  
R U

R U  
2  
5  
2  
2  
1  
3  
7  
C 2

Настоящее изобретение относится к стабилизированной биоцидной композиции. Более конкретно, настоящее изобретение относится к стабилизированной биоцидной композиции, включающей фосфорсодержащее соединение (в частности, фосфониевую соль), к способу получения такого фосфорсодержащего соединения, в частности фосфониевой соли трис(гидроксиметил)фосфина и к его применению для обработки водной системы для уничтожения микроорганизмов или ингибирования их роста и предупреждения или смягчения проблем, которые обычно связаны с осаждением сульфидов металла, таких как сульфид железа.

Так, известно, что трис(гидроксиметил)фосфин и его соли (обозначаемые здесь собирательно как ТНР) способны растворять сульфид железа, образуя окрашенный водорастворимый комплекс. Продукты на основе ТНР, в частности сульфатные соли (ТНРS), обычно добавляют в нефтяные скважины в качестве биоцидов. Продукты на основе ТНР высокоэффективны при контроле сульфат-восстанавливающих бактерий, активность которых может быть ответственна за первоначальное образование отложений сульфида железа.

Фосфатная порода является основным источником фосфора для применения в производстве органических фосфорных соединений, обычно фосфатная порода содержит примеси, такие как мышьяк. Содержание мышьяка в фосфатной породе меняется в зависимости от географии. При очень низких уровнях, обычно менее 10 ч./млн в фосфатной руде, присутствие мышьяка не вызывает никаких технологических проблем или проблем "конечного потребления/применения" при последующем составлении продуктов. В зависимости от дальнейшей обработки, в готовых фосфорных соединениях/продуктах все еще будут присутствовать различные количества мышьяка. Однако при повышенных уровнях мышьяка в исходной фосфатной породе он может пройти через дальнейшую обработку и может привести к нестабильности продукта и изменению цвета и/или осаждению.

Фосфатная порода, добываемая в Китае, которая становится одним из основных источников фосфорных руд, обычно содержит 20-60 ч./млн мышьяка и во многих случаях этого достаточно, чтобы привести к недопустимому обесцвечиванию водных фосфорсодержащих растворов и/или осаждению вызывающей проблемы красной/коричневой твердой фазы, содержащей элементарный мышьяк или соединения мышьяка, оба из которых неприглядны и коммерчески неприемлемы. Такие осадки будут забивать фильтры, накапливаться в резервуарах и образовывать шлам. Весовая концентрация мышьяка в водной композиции фосфорсодержащего соединения выше 1 ч./млн, обычно выше 5 ч./млн и несомненно выше 15 ч./млн будет создавать вышеупомянутые проблемы, при том, что такая весовая концентрация может достичь 50 ч./млн и даже больше. Таким образом, существует постоянная потребность в водных стабилизированных фосфорсодержащих соединениях, более конкретно композициях, в которых примеси мышьяка были устранены или по меньшей мере ослаблены, полностью или частично.

Изобретение удовлетворяет по меньшей мере одну из указанных выше потребностей.

Действительно, после широких исследовательских и опытных работ заявитель неожиданно обнаружил и разработал решение, которое может предотвратить, или по меньшей мере минимизировать, осаждение мышьяка или соединений на основе мышьяка из водных стабилизированных фосфониевых композиций.

Настоящее изобретение относится к способу стабилизации водной композиции фосфорсодержащего соединения, более конкретно фосфониевой соли, содержащему этап добавления к указанной композиции эффективного количества стабилизирующего мышьяк соединения, выбранного из группы, состоящей из аммиака, аммониевой соли,

органической аминокислоты, пептида (соединения со звеном -CO-NH-) и полипептида.

Настоящее изобретение относится также к стабилизированной водной композиции, содержащей фосфорсодержащее соединение, более конкретно фосфониевую соль, содержащую мышьяк, и эффективное количество стабилизирующего мышьяк соединения, выбранного из группы, состоящей из аммиака, аммониевой соли, органической альфа-аминокислоты, пептида и полипептида.

Согласно другому аспекту, настоящее изобретение относится к способу обработки водной системы для уничтожения или ингибирования роста микроорганизмов, включающему в себя применения для этой цели или образования *in situ* эффективного ингибирующего количества стабилизированной водной композиции по настоящему изобретению. Водная система может быть, например, водой с нефтяных месторождений, закачиваемой водой, буровыми растворами или водой для гидравлической опрессовки трубопроводов, жидкой массой с бумажных фабрик или оборотной водой, промышленной технологической или охлаждающей водой, геотермальной или опресненной водой, или сырьевым потоком, или поверхностью, которую дезинфицируют.

Согласно еще одному аспекту, настоящее изобретение относится к способу обработки водной системы, содержащей отложение сульфида металла или находящейся в контакте с ним, причем способ включает в себя добавление в указанную систему, по отдельности или вместе, эффективного против образования отложений количества стабилизированной водной композиции по настоящему изобретению, приведение в контакт указанного отложения с указанной водной композицией, растворение тем самым по меньшей мере части указанного отложения в указанной водной композиции и удаление указанного растворенного отложения из системы.

Предпочтительно, фосфорсодержащее соединение представляет собой фосфониевое соединение, содержащее мышьяк в качестве примеси, в частности тетракис (гидроксиоргано)фосфониевую соль или соединение формулы (I)



где:

$n$  представляет собой валентность  $X^-$ ;

$R'$  и  $R''$ , которые могут быть одинаковыми или разными, выбраны из алкильного, гидроксиалкильного, алкенильного или арильного остатка, и  $X^-$  представляет собой анион.

$R'$  и  $R''$  предпочтительно содержат от 1 до 20 атомов углерода.

$X^-$  предпочтительно выбран из группы, состоящей из хлорида, сульфата, фосфата, ацетата, оксалата и бромида.

Наиболее предпочтительно, фосфониевое соединение представляет собой сульфат тетракис(гидроксиметил)фосфония, упоминаемый ниже как THPS. Вообще говоря, соли тетракис(гидроксиметил)фосфония упоминаются ниже как THP+.

Альтернативно, фосфониевое соединение может представлять собой, например, хлорид тетракис(гидроксиметил)фосфония, бромид тетракис(гидроксиметил)фосфония, фосфат тетракис(гидроксиметил)фосфония, ацетат тетракис(гидроксиметил)фосфония или оксалат тетракис(гидроксиметил)фосфония.

Альтернативно, фосфорсодержащее соединение может быть алкилзамещенным фосфином, например трис(гидроксиметил)фосфином, как показано в формуле (II):



где:

каждый R, которые могут быть одинаковыми или разными, выбран из алкильного, гидроксильного, алкенильного или арильного компонента, содержащего предпочтительно от 1 до 20 атомов углерода.

Обычно содержание мышьяка в фосфорсодержащем соединении составляет более 5 ч./млн, что может привести к весовой концентрации выше 1 ч./млн, в типичном случае выше 5 ч./млн и определенно выше 15 ч./млн мышьяка в водной композиции фосфорсодержащего соединения и, как упоминалось выше, может достигать 50 ч./млн и даже больше. В среднем водная композиция, содержащая фосфорсодержащее соединение, имеет весовую концентрацию мышьяка от 1 до 100 ч./млн, в частности от 5 до 50 ч./млн и даже больше.

Обычно весовая концентрация фосфониевого соединения в водной композиции, которую требуется стабилизировать, составляет от 5 до 75, предпочтительно от 15 до 70.

Эффективное стабилизирующее мышьяк количество соединения, выбранного из группы, состоящей из аммиака, аммониевой соли, органической аминокислоты, пептида (соединений со звеньями -CO-NH-) и полипептида, обычно соответствует концентрации от 40 до 10000 ч./млн, предпочтительно от 75 до 5000 ч./млн и наиболее предпочтительно 100-1000 ч./млн стабилизирующего мышьяк соединения в указанной водной композиции.

Рекомендуется устанавливать pH водной композиции, которую требуется стабилизировать, на значение ниже 7, предпочтительно от 6 до 3, с помощью разбавленной неорганической кислоты (например, серной кислотой, фосфорной кислотой, азотной кислотой или галогеноводородом) или органической кислоты (например, муравьиной кислотой или уксусной кислотой). Затем в указанную композицию добавляется стабилизирующее мышьяк соединение.

В качестве аммониевой соли рекомендуется использовать хлорид или бромид аммония.

В качестве органической аминокислоты рекомендуется использовать аланин, бета-аланин, цистатионин, цистин, гистидин, глицин, лейцин, изолейцин, гистидин, лизин, метионин, пролин, саркозин, серин, тиронин, тирозин и валин.

В качестве пептида и полипептида рекомендуется использовать глутатион, аспартам и алитам.

Настоящее изобретение относится также к водной композиции, стабилизированной способом по настоящему изобретению, содержащей фосфорсодержащее соединение, в частности содержащую мышьяк фосфониевую соль, и эффективное количество стабилизирующего мышьяк соединения, выбранного из группы, состоящей из аммиака, аммониевой соли, органической альфа-аминокислоты, пептида и полипептида.

Стабилизированная водная композиция по настоящему изобретению не демонстрирует никаких осадений мышьяка и стабильна при хранении в течение месяцев и даже более 6 месяцев, если она стабилизирована, например, глицином в концентрации 1000 ч./млн.

Стабилизированные водные композиции согласно настоящему изобретению подходят для обработки аэробных или анаэробных водных систем, загрязненных или подверженных загрязнению микроорганизмами. Например, они эффективны против таких проблемных организмов, как общие гетеротрофные бактерии в нефтепромысловых водных системах, охлаждающих водных системах, в промышленной технологической воде, технологических установках производства бумаги, геотермальных водах, системах центрального отопления и кондиционирования воздуха, для контроля водорослей в промышленных водных системах, озерах, реках, каналах и водохранилищах и для обработки охлаждающей воды в электростанциях и для судовых

двигателей. Стабилизированные водные композиции особенно полезны для уничтожения сульфат-восстанавливающих бактерий в вышеуказанных системах, в частности в воде, получаемой на нефтепромыслах, в закачиваемой воде, буровых растворах или воде для гидравлической опрессовки. Они полезны также как консерванты в таких композициях на водной основе, как эмульсии битума и дегтя, проклейки бумаги, клеи, краски, целлюлоза, в том числе жидкая целлюлозная масса и оборотные рециркулирующие варочные растворы. Стабилизированные водные композиции полезны в дезинфицирующих средствах, в том числе сельскохозяйственных, бытовых и хирургических дезинфицирующих средствах. Они могут использоваться при окулировании силосных зернохранилищ, зерновых и складов хранения зерновых. Стабилизированные водные композиции полезны для защиты растений от грибков, бактерий, вирусов и других фитопатогенных микробов, путем нанесения на растения и/или на почву, в которой они растут или должны выращиваться, или для применения при протравливании семян. Стабилизированные водные композиции поставляются как концентраты с весовой концентрацией примерно от 5 до 75% и могут смешиваться по выбору с другими функциональными добавками, такими как антивспениватели, ПАВы и кобицидные соединения, такие как альдегиды. Стабилизированные водные композиции могут дозированно добавляться в водные системы непрерывно или, если требуется, порциями. Альтернативно, их можно разбавить перед применением до концентрации от 0,001 до 10%, предпочтительно от 0,01 до 0,1% по весу.

Согласно другому аспекту, настоящее изобретение относится к способу обработки водной системы, содержащей отложение сульфида металла или находящейся в контакте с ним, причем способ включает в себя добавление в указанную систему, по отдельности или вместе, эффективного от отложений количества стабилизированной водной композиции по настоящему изобретению, контакт указанного отложения с указанной водной композицией, растворение тем самым по меньшей мере части указанного отложения в указанной водной композиции и удаление указанного растворенного отложения из системы.

В этом частном приложении стабилизированная водная композиция фосфониевого соединения может применяться как непрерывная обработка в водной системе или при необходимости дозироваться порциями. Альтернативно, ее можно разбавлять перед применением до концентрации 0,001-10%, предпочтительно 0,01-0,1% по весу.

Отложения сульфида железа являются основным источником экономических потерь в нефтяной промышленности. Эти отложения возникают главным образом как результат реакции между сероводородом, часто образующимся как промежуточный продукт метаболизма сульфат-восстанавливающих бактерий, и черным металлом нефтепромыслового оборудования и/или соединениями железа в пласте. Они препятствуют течению нефти через скважины в соседние пласты, а также в трубопроводах и в нефтехимических и нефтеперегонных установках. Частицы сульфида железа также имеют тенденцию стабилизировать часто образующиеся эмульсии масло-вода, особенно при добыче нефти вторичными методами, и создают большие проблемы для нефтедобывающих фирм.

В этом частном приложении стабилизированная водная композиция по настоящему изобретению может также содержать другие средства обработки воды, такие как анионогенные, катионогенные, амфотерные и неионогенные ПАВы и смачиватели. Композиция может дополнительно содержать биоциды (например, формальдегид или глутаральдегид), диспергирующие присадки, деэмульгаторы, антивспениватели, растворители, ингибиторы отложений, ингибиторы коррозии, ингибиторы образования

гидратов газа, ингибиторы асфальтенов, ингибиторы нафтенатов, поглотители кислорода и/или флокулянты.

Композиции могут также содержать биопенетранты, не являющиеся ПАВами, в том числе любые из описанных в WO 99/33345.

5 Далее изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Примеры 1-4 и сравнительный пример 5

Во всех примерах одна и та же водная композиция фосфорсодержащего соединения, в которой фосфониевым соединением является сульфат тетракис(гидроксиметил) фосфония (THPS), стабилизируется разными стабилизирующими мышьяк соединениями.

10 Эта водная композиция имеет концентрацию THPS 50 вес.% и концентрацию мышьяка 30 ч./млн по весу.

Четыре образца (примеры 1-4) стабилизированы стабилизирующими соединениями в разных концентрациях, а последний образец вообще не стабилизирован.

15 Эффективность стабилизирующих мышьяк соединений определяется измерением времени, когда становится заметным выпадение в осадок мышьяковистого соединения.

Это осаждение определяется визуальными наблюдениями во времени при температуре окружающей среды (25°C).

Без обработки композиция с 50% THPS обнаруживает красный осадок не позднее чем через 5 дней. Результаты сведены в таблице 1 ниже.

20

Пример	Стабилизирующая мышьяк композиция	Концентрация стабилизирующей мышьяк композиции, %	Эффективность
1	глицин	0,1	> 6 месяцев
2	глицин	0,02	не менее 2 месяцев
3	глутатион	0,2	не менее 5 месяцев
4	хлорид аммония	0,1	не менее 5 месяцев
5	нет	0	менее 5 дней

25

Без обработки композиция с 50% THPS согласно сравнительному примеру 5 демонстрирует красный осадок не позднее чем через 5 дней.

30

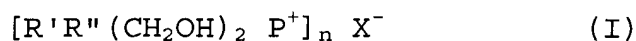
### Формула изобретения

1. Способ стабилизации водной композиции фосфорсодержащего соединения, причем фосфорсодержащее соединение представляет собой фосфониевое соединение, содержащее мышьяк в качестве примеси, включающий в себя этап добавления к указанной композиции эффективного для стабилизации мышьяка количества соединения, выбранного из группы, состоящей из аммиака, аммониевой соли, органической аминокислоты, пептида и полипептида.

35

2. Способ по п.1, где фосфониевое соединение представляет собой тетракис (гидроксиоргано)фосфониевую соль или соединение формулы (I)

40



где:

n обозначает валентность X;

R' и R'', которые могут быть одинаковыми или разными, выбраны из алкильного, гидроксиалкильного, алкенильного или арильного компонента, и X означает анион.

45

3. Способ по п.2, где в формуле (I) R' и R'' содержат от 1 до 20 атомов углерода, и X выбран из группы, состоящей из хлорида, сульфата, фосфата, ацетата, оксалата и бромида.

4. Способ по п.1 или 2, где фосфониевое соединение является солью тетракис

(гидроксиметил)фосфония.

5. Способ по п.1 или 2, причем фосфониевое соединение является хлоридом тетракис(гидроксиметил)фосфония, бромидом тетракис(гидроксиметил)фосфония, фосфатом тетракис(гидроксиметил)фосфония, ацетатом тетракис(гидроксиметил)фосфония, оксалатом тетракис(гидроксиметил)фосфония или сульфатом тетракис(гидроксиметил)фосфония.

6. Способ по п.1 или 2, где фосфониевое соединение имеет весовую концентрацию в водной композиции, которую требуется стабилизировать, от 5 до 75%, предпочтительно от 20 до 70%.

7. Способ по п.1 или 2, где водная композиция фосфорсодержащего соединения имеет весовую концентрацию мышьяка от 1 до 100 ч./млн, в частности от 5 до 50 ч./млн и более.

8. Способ по п.1 или 2, причем весовая концентрация фосфониевого соединения в водной композиции, которую требуется стабилизировать, составляет от 5 до 75, предпочтительно от 20 до 70%.

9. Способ по п.1 или 2, где соединение, эффективно стабилизирующее мышьяк, выбрано из группы, состоящей из аммиака, аммониевой соли, органической аминокислоты, пептида и полипептида, и присутствует в указанной водной композиции в концентрации от 40 до 10000, предпочтительно от 75 до 5000 ч./млн.

10. Способ по п.1 или 2, дополнительно включающий этап установки pH водной композиции, которую требуется стабилизировать, на значение ниже 7, предпочтительно в интервале от 6 до 3, перед добавлением стабилизирующего мышьяк соединения в указанную композицию.

11. Способ по п.1 или 2, причем стабилизирующее мышьяк соединение является хлоридом аммония, бромидом аммония, аланином, бета-аланином, цистатионином, цистином, гистидином, глицином, лейцином, изолейцином, гистидином, лизином, метионином, пролином, саркозином, серином, тиронином, тирозином, валином, глутатионом, аспартамом или алитамом.

12. Водная композиция фосфорсодержащего соединения, представляющего собой фосфониевое соединение, содержащее мышьяк в качестве примеси, стабилизированная способом по любому из пп.1-11.

35

40

45