



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК
C10L 1/228 (2006.01)
C10M 141/00 (2006.01)
C10L 1/12 (2006.01)
C10L 1/182 (2006.01)
C10L 1/238 (2006.01)
C10L 10/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013102946/04, 24.01.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.01.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.01.2013

(45) Опубликовано: 10.07.2014 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 20070071702 A1 29.03.2007. RU
2074234 C1 27.02.1997. RU 2162481 C1
27.01.2001. RU 2372943 C1 20.11.2009. EP
1133231 B1 29.10.2003. US 8309110 B2
13.12.2012

Адрес для переписки:

301661, Тульская обл., г. Новомосковск,
Комсомольское ш., 72, ООО "Полипласт
Новомосковск", НТЦ (НБН)

(72) Автор(ы):

Ковалев Александр Федорович (RU),
Шамсутдинов Ильсур Зинурович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
"Полипласт Новомосковск" (RU)

(54) КОМПЛЕКСНАЯ БАКТЕРИЦИДНАЯ ДОБАВКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к комплексной бактерицидной добавке, содержащей четвертичные аммониевые соли, полигексаметиленгуанидин и растворитель, при этом в качестве растворителя она содержит водный раствор этилового спирта и глицерина. Использование комплексной бактерицидной добавки в малых дозировках повышает

эффективность антибактериальной обработки водных растворов и поверхностей, контактирующих с нефтепродуктами при производстве, хранении и эксплуатации нефтепродуктов. Добавка имеет низкую температуру кристаллизации, что позволяет эффективно использовать в северных районах. 2 з.п. ф-лы, 4 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C10L 1/228 (2006.01)
C10M 141/00 (2006.01)
C10L 1/12 (2006.01)
C10L 1/182 (2006.01)
C10L 1/238 (2006.01)
C10L 10/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013102946/04, 24.01.2013

(24) Effective date for property rights:
24.01.2013

Priority:

(22) Date of filing: 24.01.2013

(45) Date of publication: 10.07.2014 Bull. № 19

Mail address:

301661, Tul'skaja obl., g. Novomoskovsk,
Komsomol'skoe sh., 72, OOO "Poliplast
Novomoskovsk", NTTs (NBN)

(72) Inventor(s):

**Kovalev Aleksandr Fedorovich (RU),
Shamsutdinov Il'sur Zinurovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
"Poliplast Novomoskovsk" (RU)**

(54) **COMPLEX BACTERICIDAL ADDITIVE**

(57) Abstract:

FIELD: biotechnology.

SUBSTANCE: invention relates to the complex bactericidal additive containing quaternary ammonium salts, polyhexamethylene guanidine and the solvent, at that as the solvent it comprises aqueous solution of ethyl alcohol and glycerol. Use of the complex bactericidal additive in small doses increases the efficiency of an-

tibacterial treatment of aqueous solutions and surfaces in contact with oil products while production, storage and exploitation of petroleum products.

EFFECT: additive has low temperature of crystallisation, which enables to use it effectively in northern regions.

3 cl, 4 tbl

C 1 2 5 2 2 4 2 8 R U

R U 2 5 2 2 4 2 8 C 1

Изобретение относится к бактерицидным добавкам, применяемым в области добычи, хранения и транспортировки нефти, а также продуктам, подверженным влиянию патогенных микроорганизмов.

5 Бактерициды используют в нефтяной промышленности для борьбы с микроорганизмами при заводнении скважин, бурении, консервации, транспортировке нефтепродуктов и ремонтных работах. Бактерицидные добавки должны легко смешиваться с водными растворами, не изменять физико-химических и эксплуатационных свойств нефтепродуктов, обеспечивать эффективную антимикробную защиту как самого топлива, так и антисептирование водного слоя, накапливающегося под нефтяным продуктом, а также успешно применяться для стабилизации глинистых буровых растворов, для упрочнения тампонажного цемента при обкладке нефтяных и газовых скважин, создавать защитную пленку на поверхности труб в нефтепроводах, эффективно защищать нефтяное оборудование. При этом нефтепромыслы географически расположены в областях с суровым северным климатом, в связи с чем возникает
10 необходимость применения бактерицидных добавок с низкой температурой замерзания.

Широкий спектр технических характеристик, которые требуется одновременно придать бактерицидным добавкам, делает неизбежным создание комплексных добавок, т.е. добавок, состоящих из нескольких разнотипных компонентов, которые, в свою очередь, могут быть как индивидуальными соединениями, так и сложными
15 многокомпонентными продуктами, положительно влияющими друг на друга.

Одним из наиболее распространенных и эффективных видов бактерицидов и одновременно ингибиторов коррозии, находящихся применение в нефтехимической промышленности, являются четвертичные соли аммония [Скороходов В.Д., Шестакова С.И. «Защита неметаллических строительных материалов от биокоррозии». - М.:
20 Высшая школа, 2004, 205 с.].

Недостатком соединений класса четвертичных аммониевых солей является высокая токсичность и необходимость применения в высоких дозировках для достижения
25 значительного бактерицидного эффекта, при этом они имеют высокую температуру кристаллизации. В связи с этим их применение в реально востребованных комплексах сильно ограничено.

Известна биоцидная присадка ["Нефтепереработка и нефтехимия", 1994, N 6, с.14, 17] для защиты дизельного топлива от действия микроорганизмов на основе фосфата полигексаметиленгуанидина (ПГМГ), так называемый ФОГУЦИД. Однако эта биоцидная присадка имеет существенный недостаток - водный раствор ФОГУЦИДА
35 не обладает значительным бактерицидным эффектом при низких дозировках и замерзает при отрицательных температурах.

Наиболее близким по сущности к предлагаемому изобретению является бактерицидная добавка [Патент РФ №2074234 «Биоцидная присадка»], используемая в нефтехимии для защиты от воздействия микроорганизмов в процессе добычи, хранения,
40 переработки и транспортировки нефтепродуктов. Биоцидная присадка содержит полиалкиленгуанидин или его соли, при этом она дополнительно содержит низкомолекулярный полиэтиленгликоль или его привитой сополимер на полиалкиленгуанидине и четвертичное аммониевое соединение при следующем соотношении компонентов, мас.ч.: полиалкиленгуанидин или его соль 1,0-50,0;
45 полиэтиленгликоль или его привитой сополимер на полиалкиленгуанидине - 40,0-60,0; четвертичное аммониевое соединение 0,1-25,0.

В качестве полиалкиленгуанидина она содержит политетраметил-, или полигексаметилен-, или полидекаметиленгуанидин. В качестве солей

полиалкиленгуанидинов она содержит их соли с соляной, угольной, олеиновой, стеариновой и дитретично-бутилфенол-пропионовой кислотами. В качестве четвертичного аммониевого соединения она содержит низкомолекулярные четвертичные аммониевые соли или поличетвертичные аммониевые соли.

5 Применение композиции четвертичных аммониевых солей и солей полигексаметиленгуанидин гидрохлорида позволяет эффективно понижать биodeградацию при хранении сырой нефти и продуктов ее переработки, а также получать малотоксичную комплексную добавку, обладающую свойствами ингибитора коррозии. Применение указанной целевой добавки позволяет понизить дозировку добавки для
10 усиления бактерицидного эффекта. Однако она плохо растворима в воде и не обладает высокой активностью при низких температурах.

Технической задачей изобретения является получение водорастворимой комплексной бактерицидной добавки, использование которой в малых дозировках повышает эффективность антибактериальной обработки водных растворов и поверхностей,
15 контактирующих с нефтепродуктами в процессе добычи, производства, хранения и эксплуатации нефтепродуктов, при этом имеющей низкую температуру кристаллизации.

Поставленная техническая задача решена в предлагаемом изобретении тем, что комплексная бактерицидная добавка содержит четвертичные аммониевые соли, полигексаметиленгуанидин и растворитель. При этом в качестве растворителя она
20 содержит водный раствор спирта этилового и глицерина. Она содержит указанные компоненты при следующем соотношении, мас. %: четвертичные аммониевые соли - 0,4-0,6; полигексаметиленгуанидин - 0,1-0,6; спирт этиловый - 68-72; глицерин - 0,5-1,5%; вода - остальное.

Биоцидная добавка в качестве четвертичных аммониевых солей содержит
25 бензалкониум хлорид, бензалкониум пропионат, мецетрониум метилсульфат или смесь указанных компонентов.

Предлагаемая бактерицидная присадка легко растворима в водных растворах. Она сохраняет эффективность своего действия в водных растворах в течение 1 года. Добавка не токсична, имеет низкую температуру кристаллизации, эффективна при применении
30 в низких дозировках.

Четвертичные аммониевые соединения в сочетании с полигексаметиленгуанидинами, этиловым спиртом, глицерином и водой в указанном соотношении проявляют синергетический эффект усиления бактерицидных свойств при более низких дозировках в водных растворах по сравнению с прототипом.

35 В предлагаемой комплексной бактерицидной добавке роль этилового спирта и глицерина заключается в гомогенизации состава и придании ему полной и быстрой растворимости в водных растворах. В связи с этим предлагаемая комплексная добавка хорошо смешивается с водными растворами, шламами, хорошо разводится водой для распыления и обработки поверхностей трубопроводов и емкостей для длительного
40 хранения нефтепродуктов. При перекачке нефтепродуктов по трубопроводам, а также при длительном хранении нефтепродуктов в стальных емкостях применение добавки при обработке водным раствором стенок трубопроводов и емкостей позволяет подавлять возникновение биологической ассоциации самых разнообразных микроорганизмов, в том числе бактерий, плесневых грибов, водорослей и др., которые
45 могут вызывать биоповреждение нефтепродуктов и затруднять их перекачку и применение. Кроме того, она, при производстве нефти и нефтепродуктов, не изменяет их физико-химических и эксплуатационных свойств, обеспечивает эффективную антимикробную защиту как самого топлива, так и антисептирование водного слоя,

накапливающегося под нефтяным продуктом, а также она может успешно применяться для стабилизации глинистых буровых растворов, для упрочнения тампонажного цемента при обкладке нефтяных и газовых скважин. При этом добавка имеет низкую температуру кристаллизации. Она также обладает за счет введения этилового спирта дополнительным

5 эффектом антисептирования.

Соотношение компонентов в предлагаемой комплексной добавке подобрано экспериментально и является оптимальным.

При содержании в составе комплексной бактерицидной добавки менее 68% этилового спирта не обеспечивается эффективное растворение компонентов добавки, а также

10 снижение температуры кристаллизации, а более 72% не улучшает технический результат. При содержании в составе добавки менее 0,4 (масс %) четвертичных аммониевых солей - не обеспечивается синергетический эффект от применения добавки, а при содержании более 0,6% - усиливается токсичность, пенообразование.

При содержании в составе добавки полигексаметиленгуанидина менее 0,1% не

15 обеспечивается заявленный эффект от применения добавки, а более 0,6% экономически и технически нецелесообразно. При содержании глицерина менее 0,5% не обеспечивается существенное понижение температуры кристаллизации комплексной бактерицидной добавки, а более 1,5% - не приводит к улучшению технического результата.

Более подробно техническая сущность изобретения и достигаемые эффекты могут

20 быть проиллюстрированы следующими примерами.

Были разработаны образцы комплексной бактерицидной добавки по изобретению и воспроизведены добавки-прототипы. В качестве добавки-прототипа использовали добавку, содержащую полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, диметилалкилбензиламмоний хлорид и полиэтиленгликоль с молл. массой 400 у.е. в

25 соотношении, равном 2:1:2 (вариант 1), и полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, алкилдиметилбензиламмоний хлорид и полиэтиленгликоль с молл. массой 400 у.е. в соотношении, равном 2: 3:5 (вариант 2).

Комплексная бактерицидная добавка по изобретению содержит 0,4% бензолкониум хлорида, полигексаметиленгуанидин - 0,2%, этиловый спирт 69%, глицерин - 1% и воду

30 - остальное (вариант 1 по изобретению); 0,6% бензолкониум хлорида, полигексаметиленгуанидин - 0,1%, этиловый спирт 70%, глицерин - 0,5% и воду - остальное (вариант 2 по изобретению).

Была проведена оценка бактерицидных свойств добавки-прототипа и добавки по изобретению (варианты 1) в отношении различных групп санитарно-значимых

35 микроорганизмов. При испытаниях использовали стандартный набор тест-штаммов микроорганизмов (*Echerichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger*, *Bacillus subtilis*). Питательные среды производства фирмы BBL (США) (Среда Эндо, Среда Staf agar, BIGGY agar, Vaclus agar, 5% кровяной агар).

Предварительно наращивали микробные культуры и культивировали от 10^2 до 10^4

40 КОЕ/мл. Полученные микробные взвеси вводили в образец, объем которого для данного исследования составлял 100 мл. После культивирования проводили высевы на соответствующие плотные питательные среды и подсчитывали количество выросших колоний тест-микробов.

45 Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1			
Эффективность ингибирования развития различных микроорганизмов			
Микроорганизм	Концентрация микроорганизмов, исходная/после культивирования		
	Контрольный	по прототип (вариант 1)	по заявке (вариант 1)

E. coli	107104	107101	1070
S. aureus	107104	1070	1070
C.albicans	107104	107101	1070
A. niger	107104	107101	1070
B. subtilis	107104	107101	1070

Анализа результатов испытаний показывает, что применение предлагаемой бактерицидной добавки по изобретению обеспечивает задержку роста микроорганизмов и выраженное бактерицидное действие на все исследованные штаммы микроорганизмов (*Echerichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger*, *Bacillus subtilis*), существенно снижая их концентрацию по сравнению вариантом применения добавки-прототипа.

Результаты проведенных испытаний предлагаемой бактерицидной добавки по изобретению (вариант 1) и добавки-прототипа (вариант 2) для буровых растворов представлены в таблице 2. При этом эффективная дозировка бактерицидной добавки в прототипе составляет от 0,03% до 0,25%, а для предлагаемой комплексной бактерицидной добавки - 0,01-0,15% от массы бурового или тампонажного раствора.

Таблица 2
Сопоставительные испытания эффективности бактерицидных добавок прототипа и по изобретению для буровых растворов.

Микроорганизм	Прототип (вариант 1)		по заявке (вариант 1)	
	зона задержки, мм	бактерицидное действие	зона задержки, мм	бактерицидное действие
E. coli	12	Слабое бактерицидное действие	16	Умеренное бактерицидное действие
S. aureus	16	умеренное бактерицидное действие	20	сильное бактерицидное действие
C.albicans	21	сильное бактерицидное действие	23	сильное бактерицидное действие
A. niger	23	сильное бактерицидное действие	27	сильное бактерицидное действие
B. subtilis	21	сильное бактерицидное действие	25	сильное бактерицидное действие

В местах длительного хранения углеводородного топлива в течение длительного промежутка времени имеет место накопление под слоем топлива воды так называемой «подтоварной воды». Проведены сравнительные испытания эффективности применения добавки по изобретению и прототипа (варианты 1).

Непосредственно в емкость с дизельным топливом в донную фазу «подтоварной воды», с обсемененностью 10000 КОЕ/л, вводят добавку - прототип и добавку по изобретению.

Дозировка добавки составляла для добавки-прототипа 0,01% от массы подтоварной воды. Для добавки по изобретению - аналогичное количество.

Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3
Сопоставительные испытания эффективности бактерицидных добавок прототипа и по изобретению для «подтоварной воды».

№	Состав комплексной бактерицидной добавки	Дозировка, %	Исходное заражение, общее (бактерии, грибы, плесень), КОЕ/л	Конечное заражение, общее (бактерии, грибы, плесень), КОЕ/л		
				Через 1 сутки	Через 3 суток	Через 1 год
1.	Прототип вариант 1	0,01	10000	100	110	250
2.	Прототип вариант 2	0,01	10000	110	115	260
3.	По изобретению вариант 1	0,01	10000	80	85	200
3.	По изобретению вариант 2	0,01	10000	70	95	220

Результаты проведенных испытаний показывают высокую эффективность применения

бактерицидной добавки по изобретению для подавления бактериального воздействия в слое «подтоварной воды», что дает возможность многократного использования емкости для хранения нефтепродуктов при их последующей загрузке новыми нефтепродуктами.

5 При применении добавки с запредельным содержанием компонентов не наблюдается синергетический эффект от ее применения.

Исследование замерзания комплексных бактерицидных добавок по вариантам 1, 2 и добавок-прототипов по вариантам 1, 2 представлены в табл.4.

10

Таблица 4		
Температура замерзания комплексных бактерицидных добавок		
№№	Состав комплексной бактерицидной добавки	Температура замерзания °С
1.	Прототип вариант 1	0
2.	Прототип вариант 2	0
3.	По изобретению вариант 1	-50
15 4.	По изобретению вариант 2	-45

Результаты испытаний показали, что добавка по изобретению обладает низкой температурой кристаллизации, что позволяет эффективно ее использовать в северных регионах.

20 При производстве добавки в качестве растворителя может применяться этиленгликоль. При этом эффективность добавки не ухудшается по сравнению с добавкой по изобретению, однако этиленгликоль токсичен и применение такой добавки нецелесообразно.

25 Таким образом, получена комплексная бактерицидная добавка, использование которой в малых дозировках повышает эффективность антибактериальной обработки водных растворов и поверхностей, контактирующих с нефтепродуктами при производстве, хранении и эксплуатации нефтепродуктов, при этом имеет низкую температуру кристаллизации.

Формула изобретения

30 1. Комплексная бактерицидная добавка, содержащая четвертичные аммониевые соли, полигексаметиленгуанидин и растворитель, отличающаяся тем, что в качестве растворителя она содержит водный раствор этилового спирта и глицерина.

2. Комплексная бактерицидная добавка п.1, отличающаяся тем, что она содержит указанные компоненты при следующем соотношении, мас. %:

35

четвертичные аммониевые соли	0,4-0,6
полигексаметиленгуанидин	0,1-0,6
этиловый спирт	68-72
глицерин	0,5-1,5%
вода	остальное

40 3. Комплексная бактерицидная добавка по п.1, отличающаяся тем, что в качестве четвертичных аммониевых солей используют бензалкониум хлорид, бензалкониум пропионат, мецетрониум метилсульфат или смесь указанных компонентов.

45