

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-500492

(P2004-500492A)

(43) 公表日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
D 2 1 H 21/14	D 2 1 H 21/14	4 L O 5 5
C O 2 F 1/50	C O 2 F 1/50	5 1 O C
D 2 1 H 17/11	C O 2 F 1/50	5 2 O J
	C O 2 F 1/50	5 3 2 C
	C O 2 F 1/50	5 3 2 D
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-554987 (P2001-554987)	(71) 出願人	592233462
(86) (22) 出願日	平成13年1月30日 (2001.1.30)		ロンザ インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成14年7月30日 (2002.7.30)		アメリカ合衆国 ニュージャージー州、フ
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/002972		ェア ローン, ルート 208, 17-1
(87) 国際公開番号	W02001/055036		7
(87) 国際公開日	平成13年8月2日 (2001.8.2)	(74) 代理人	100066692
(31) 優先権主張番号	60/179,056		弁理士 浅村 皓
(32) 優先日	平成12年1月31日 (2000.1.31)	(74) 代理人	100072040
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100107504
			弁理士 安藤 克則
		(74) 代理人	100102897
			弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スライムコントロール用の部分ハロゲン化ヒダントイン

## (57) 【要約】

本発明者らは、部分ハロゲン化ヒダントインはジクロロジメチルヒダントイン (DCDMH) のような完全ハロゲン化ヒダントインよりも優れた抗微生物効能と低減した性能向上用添加剤分解速度を示すことを発見した。部分ハロゲン化ヒダントインはモノクロロヒダントインおよび場合によってジハロゲン化ヒダントインまたは非ハロゲン化ヒダントインを含有する溶体である。本発明は有機物と一つまたはそれ以上の性能向上用添加剤たとえば蛍光増白剤を含む循環水スラリーの中のスライムを減少させることを、性能向上用添加剤の分解を最小にしながら行う方法である。この方法はスラリーの一つまたはそれ以上の部分ハロゲン化ヒダントイン、たとえば、Cl<sub>1.1</sub>-クロロジメチルヒダントイン、を添加することを含む。スラリーの中に維持される部分ハロゲン化ヒダントインの濃度は約 0.01 ~ 約 50 ppm (Cl<sub>2</sub> として表わして) である。この方法は抄紙における循環水スラリーにとっては特に有効である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機物と性能向上用添加剤を含む循環水スラリーの中のスライムを減少させることを、性能向上用添加剤の分解を最小にしながら、行う方法であって、スラリーに部分ハロゲン化ヒダントインを添加することを含み、そこではスラリー中に維持される部分ハロゲン化ヒダントインの濃度が約 0.01 ~ 約 50 ppm (Cl<sub>2</sub>として表わして)である、前記方法。

## 【請求項 2】

性能向上用添加剤が性能向上用ポリマーである、請求項 1 の方法。

## 【請求項 3】

性能向上用添加剤が、蛍光増白剤、染料、サイズ剤、湿潤紙力増強添加剤、乾燥紙力増強添加剤、歩留向上助剤、濾水性向上助剤、生物分散剤、および前記のものの中のいずれかの組合せからなる群から選ばれる、請求項 1 の方法。 10

## 【請求項 4】

性能向上用添加剤が蛍光増白剤である、請求項 3 の方法。

## 【請求項 5】

蛍光増白剤が、スルホン化スチルベン、スルホン化ビフェニル、および前記のものの中のいずれかの組合せからなる群から選ばれる、請求項 4 の方法。

## 【請求項 6】

性能向上用添加剤が生物分散剤である、請求項 3 の方法。

## 【請求項 7】

部分ハロゲン化ヒダントインが X<sub>(2-n)</sub>ジアルキルヒダントイン(ここで X は塩素、臭素、ヨウ素、又はそれらの組合せであり、そして 0 < n < 2 である)である、請求項 1 の方法。 20

## 【請求項 8】

部分ハロゲン化ヒダントインが X<sub>(2-n)</sub>ジ-(C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub>)アルキルヒダントインである、請求項 7 の方法。

## 【請求項 9】

部分ハロゲン化ヒダントインが X<sub>(2-n)</sub>ジ-(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>)アルキルヒダントインである、請求項 8 の方法。

## 【請求項 10】

部分ハロゲン化ヒダントインが X<sub>(2-n)</sub>5,5-ジメチルヒダントインである、請求項 9 の方法。 30

## 【請求項 11】

部分ハロゲン化ヒダントインが X<sub>(2-n)</sub>5-メチル-5-エチルヒダントインである、請求項 9 の方法。

## 【請求項 12】

n が約 0.5 ~ 約 1.5 である、請求項 7 の方法。

## 【請求項 13】

n が 0.2 より大きくかつ 1 より小さい、請求項 7 の方法。

## 【請求項 14】

n が 1 より大きくかつ 2 より小さい、請求項 7 の方法。 40

## 【請求項 15】

部分ハロゲン化ヒダントインが、Cl<sub>0.5</sub>-5,5-ジメチルヒダントイン、Cl<sub>0.9</sub>-5,5-ジメチルヒダントイン、Cl<sub>1.1</sub>-5,5-ジメチルヒダントイン、Cl<sub>1.05</sub>-1.4-5,5-ジメチルヒダントイン、モノクロロ-5,5-ジメチルヒダントイン、Br<sub>0.9</sub>-5,5-ジメチルヒダントイン、モノプロモ-5,5-ジメチルヒダントイン、Cl<sub>0.5</sub>-5-メチル-5-エチルヒダントイン、Cl<sub>0.9</sub>-5-メチル-5-エチルヒダントイン、Cl<sub>1.1</sub>-5-メチル-5-エチルヒダントイン、Cl<sub>1.05</sub>-1.4-5-メチル-5-エチルヒダントイン、モノクロロ-5-メチル-5-エチルヒダントイン、Br<sub>0.9</sub>-5-メチル-5-エチルヒダントイン、モノプロ 50

モ - 5 - メチル - 5 - エチルヒダントイン、および前記のもののいずれかの組合せからなる群から選ばれる、請求項 1 の方法。

【請求項 16】

部分ハロゲン化ヒダントインがモノクロロ - 5 , 5 - ジメチルヒダントインである、請求項 1 の方法。

【請求項 17】

部分ハロゲン化ヒダントインが Cl<sub>0.5</sub> - 5 , 5 - ジメチルヒダントインである、請求項 1 の方法。

【請求項 18】

部分ハロゲン化ヒダントインが Cl<sub>0.9</sub> - 5 , 5 - ジメチルヒダントインである、請求項 1 の方法。 10

【請求項 19】

部分ハロゲン化ヒダントインが Cl<sub>1.1</sub> - 5 , 5 - ジメチルヒダントインである、請求項 1 の方法。

【請求項 20】

部分ハロゲン化ヒダントインが固体である、請求項 1 の方法。

【請求項 21】

部分ハロゲン化ヒダントインが水溶液としてスラリに添加される、請求項 1 の方法。

【請求項 22】

スラリの中に維持される部分ハロゲン化ヒダントインの濃度はスライム形成微生物を殺すのに有効な量である、請求項 1 の方法。 20

【請求項 23】

スラリの中に維持される部分ハロゲン化ヒダントインの濃度が約 0.1 ~ 約 5 ppm ( Cl<sub>2</sub> として表わして ) である、請求項 1 の方法。

【請求項 24】

スラリが、スラリの全重量 100% を基準にして、約 0.2 ~ 約 18 重量% の有機物を含む、請求項 1 の方法。

【請求項 25】

有機物が、有機物の全重量 100% を基準にして、約 90 ~ 約 99 重量% の木繊維である、請求項 1 の方法。 30

【請求項 26】

スラリがさらに第二のスライムコントロール剤を含む、請求項 1 の方法。

【請求項 27】

有機物と性能向上用添加剤を含む製紙用循環水スラリの中のスライムを減少させることを、性能向上用添加剤の分解を最小にしながら、行う方法であって、スラリに部分ハロゲン化ヒダントインを添加することを含み、そこではスラリ中に維持される部分ハロゲン化ヒダントインの濃度が約 0.01 ~ 約 50 ppm ( Cl<sub>2</sub> として表わして ) である、前記方法。

【請求項 28】

循環水スラリの中のパルプ繊維からの製紙プロセスにおいて、性能向上用添加剤と、性能向上用添加剤の分解を最小にしながら循環水スラリ中のスライムを減少させるための部分ハロゲン化ヒダントインとの存在下で、プロセスを遂行することを含み、そこではスラリ中に維持される部分ハロゲン化ヒダントインの濃度が約 0.01 ~ 約 50 ppm ( Cl<sub>2</sub> として表わして ) である、改良されたプロセス。 40

【請求項 29】

有機物と蛍光増白剤を含む循環水スラリの中のスライムを減少させることを、蛍光増白剤の分解を最小にしながら、行う方法であって、スラリに部分ハロゲン化ヒダントインを添加することを含み、そこではスラリ中に維持される部分ハロゲン化ヒダントインの濃度が約 0.01 ~ 約 50 ppm ( Cl<sub>2</sub> として表わして ) である、前記方法。

【請求項 30】

有機物と蛍光増白剤を含む製紙用循環水スラリーの中のスライムを減少させることを、蛍光増白剤の分解を最小にしながら、行う方法であって、スラリーに部分ハロゲン化ヒダントインを添加することを含み、そこではスラリー中に維持される部分ハロゲン化ヒダントインの濃度が約 0.01 ~ 約 50 ppm (Cl<sub>2</sub> として表わして) である、前記方法。

【請求項 31】

循環水スラリーの中のパルプ繊維からの製紙プロセスにおいて、蛍光増白剤と、蛍光増白剤の分解を最小にしながら循環水スラリー中のスライムを減少させるための部分ハロゲン化ヒダントインとの存在下で、プロセスを遂行することを含み、そこではスラリー中に維持される部分ハロゲン化ヒダントインの濃度が約 0.01 ~ 約 50 ppm (Cl<sub>2</sub> として表わして) である、改良されたプロセス。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、有機物と一つまたはそれ以上の性能向上用添加剤 (performance additive) たとえば蛍光増白剤 (optical brightener) を含有する循環水スラリーの中のスライム (slime) を減少させることを、性能向上用添加剤の分解を最小にしながら、行うための、部分ハロゲン化ヒダントインの使用に関する。

【0002】

(発明の背景)

次亜塩素酸ナトリウム、塩素ガス、及び完全ハロゲン化ヒダントイン例えばジハロゲン化ジアルキルヒダントインは循環水の既知のスライムコントロール剤 (slimicide) である。製紙においては、これらスライムコントロール剤はしばしば、蛍光増白剤のような高価な性能向上用添加剤の分解を引き起こす。これは低下した製品品質およびプロセス効率と、増加したコストを生じさせる。たとえば、蛍光増白剤の分解は紙の増白の減少をもたらすであろう。

20

【0003】

白色度は紙製造における決定的な制御パラメーターである。蛍光増白剤と相互作用する化学薬品は製造された紙の白色度に変動を引き起こす。これら変動を制御するためには、監視とプロセス調整を増やすことが要求され、結果として増加した人的および設備コストを生じる。従って、蛍光増白剤と相互作用しない又は最小にしか相互作用しないスライムコントロール剤を使用することが望ましい。

30

【0004】

さらに、スライムコントロール剤と、その他の性能向上用添加剤、たとえば、サイズ剤、染料、湿潤紙力増強添加剤 (wet strength additive)、乾燥紙力増強添加剤、歩留向上助剤 (retention aid)、および濾水性向上助剤 (drainage aid)、との間の相互作用はしばしば、スライムコントロール剤と性能向上用添加剤の一方または両方の衰退 (degeneration) を生じさせる。従って、スライム形成微生物を殺す作用 (slimicidal activity) を維持しながら性能向上用添加剤を崩壊させない又は最小にしか崩壊させないスライムコントロール剤を使用することが望ましい。

40

【0005】

完全ハロゲン化ヒダントインは今まで、製紙および編織物の分野でスライムコントロール剤として使用されている。たとえば、米国特許第 4,235,599 号、第 4,297,224 号、第 4,427,692 号、第 4,560,766 号、第 4,654,424 号、第 5,565,576 号、第 5,603,941 号、および第 5,750,061 号を参照。

【0006】

米国特許第 3,328,294 号は抄紙ストリーム (paper-processing stream) を消毒するためにスルファミド酸を次亜塩素酸塩溶液と反応させることによって製造された N-クロロスルファメート溶液の使用を開示している。N-メチルジ

50

チオカルバメートおよびシアノジチオイミドカルボネートを含む非酸化型殺生物剤よりも向上した殺生物効能 (biocidal efficacy) が実証されている。不運にも、実際には、N-クロロスルファミド酸は次亜塩素酸塩よりも殺生物剤として有効でなく、従って、製紙用スライムコントロール剤としてのその有望性を制限する。

【0007】

米国特許第3,749,672号は自然分解に抗する向上した安定性を有する漂白液を処方するためにN-水素の材料の使用を開示している。処方物は(A)次亜ハロゲン酸塩、(B)N-水素化合物、(C)対応する(A)と(B)のN-ハロ反応生成物、および(D)処方物のpHを4~11に維持する緩衝剤、を含む。N-ハロ反応生成物は処方物中に $1.0 \times 10^{-3}$ から1.0までのモル濃度で存在している。

10

【0008】

米国特許第4,382,799号は編織物を漂白するための、N-塩素化-5,5-ジアルキルヒダントインのような有機-N-クロロ化合物、および有機-N-プロモ化合物の使用を開示している。

【0009】

米国特許第4,537,697号は、完全ハロゲン化ヒダントインと、可溶化剤たとえば酸化マグネシウム、水酸化バリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび5,5-ジアルキル置換ヒダントイン、とを含む水溶液を開示している。

【0010】

米国特許第5,565,109号はパルプスラリー中の次亜塩素酸ナトリウムのような次亜塩素酸塩溶液の殺菌効能を改良する5,5-ジメチルヒダントインのような特殊なN-水素化合物を開示している。これは生物学的防除を達成するために必要な次亜塩素酸塩の量を減少させる。塩素使用量の最小化は吸着性有機ハロゲン生成の素地を低減させる。

20

【0011】

特開平08-176996号は4~8のpHで有効である、1-プロモ-3-クロロ-5,5-ジメチルヒダントイン、ジプロモジエチルヒダントイン、1,3-ジプロモ-5,5-ジメチルヒダントイン、および1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルヒダントインのような、ヒダントイン系のスライムコントロール剤を開示している。しかしながら、これらのジハロヒダントイン化合物は製紙に使用される性能向上用添加剤の効能を有意に劣化および低下させることが判明した。

30

【0012】

特願昭56[1981]-31492号は塩素溶液を安定化させるためのヒダントインの使用を開示している。

【0013】

スライム形成微生物を殺す効能 (slimicidal efficacy) が向上していて、しかも蛍光増白剤のような性能向上用添加剤を崩壊させない又は最小にしか崩壊させない、組成物を必要としている。

【0014】

(発明の概要)

本発明者らは、部分ハロゲン化ヒダントインはジクロロジメチルヒダントイン(DCDM H)のような完全ハロゲン化ヒダントインよりも優れた抗微生物効能と低減された性能向上用添加剤分解速度を示すことを発見した。部分ハロゲン化ヒダントインは、モノクロロヒダントインを含む場合によってジハロゲン化ヒダントインまたは非ハロゲン化ヒダントインを含むいてもよい溶体である。

40

【0015】

本発明は有機物と一つまたはそれ以上の性能向上用添加剤たとえば蛍光増白剤を含む循環水スラリー中のスライムを減少させることを、性能向上用添加剤の分解を最小にしながら、行う方法である。この方法は一つまたはそれ以上の部分ハロゲン化ヒダントインたとえば $Cl_1$ -クロロジメチルヒダントインをスラリーに添加することを含む。スラリー中に維持される部分ハロゲン化ヒダントインの濃度は約0.01~約50ppm( $Cl_2$ と

50

して表わして)である。この方法は特に、抄紙における循環水スラリにとって有効である。

【0016】

(発明の詳細)

本発明者らは、性能向上用添加剤を含有する循環水スラリの中では部分ハロゲン化ヒダントインはそれらの完全ハロゲン化ヒダントインに比べて、性能向上用添加剤によって消耗されるハロゲン1モル当りの殺微生物効能が優れているということを発見した。

【0017】

用語「部分ハロゲン化ヒダントイン」はここでは、0より大きいが2より小さいハロゲン化度を有する、ハロゲン化ヒダントインおよび場合によって非ハロゲン化ヒダントインを含有している、水性スラリのような液体または固体であってもよい、溶体 (solution) として規定される。ハロゲン化度は溶体中の各ヒダントイン分子と組み合わされたハロゲン原子の平均数である。一般に、 $0 < x < 1$  のハロゲン化度を有するハロゲン化ヒダントインは  $1 - x : x$  のモル比での (非ハロゲン化) ヒダントインとモノハロヒダントインの混合物である。 $1 < x < 2$  のハロゲン化度を有するハロゲン化ヒダントインは一般的には、 $2 - x : x - 1$  のモル比でのモノハロゲン化ヒダントインとジハロヒダントインの混合物である。たとえば、各ヒダントイン分子と組み合わされた平均1.5個の塩素原子を有する溶体、すなわち、 $Cl_{1.5}$  ヒダントインは、1.5のハロゲン化度を有する。 $Cl_{1.5}$  ヒダントインを含有する溶体は1:1のモル比でのモノクロロヒダントインとジクロロヒダントインの混合物である。部分ハロゲン化ヒダントインの別の例は  $Cl_{0.9}$  ヒダントインであり、それは0.1:0.9のモル比でのヒダントインとモノヒダントインの混合物である。用語「溶体」はここで使用されるときは、固体、液体および気体を包含するが、それらに限定されない。

10

20

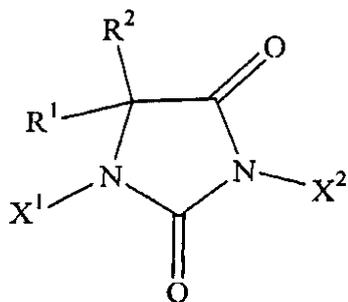
【0018】

部分ハロゲン化ヒダントインは  $X_{(2-n)}$  ジアルキルヒダントイン (ここで、Xは塩素、臭素、ヨウ素、またはそれらの組合せであり、そして  $0 < n < 2$  である) であってもよい。好ましい態様によれば、nは約0.5~約1.5の範囲である。別の好ましい態様によれば、nは約0.8~約1.2の範囲である。更に別の好ましい態様によれば、nは0.2より大きいが1より小さい。更に別の好ましい態様によれば、nは0.75より大きいが0.95より小さい。更に別の好ましい態様によれば、nは1より大きいが2より小さい。更に別の好ましい態様によれば、nは1.05より大きいが1.4より小さい、又は1.2より小さい、又は1.1より小さい。更に別の好ましい態様によれば、nは約0.9または1.1である。更に別の好ましい態様によれば、nは約1である。

30

【0019】

部分ハロゲン化ヒダントインのアルキル成分は同じであってもよいし又は異なってもよい。適するヒダントインは式



40

を有する。式中、 $X^1$  および  $X^2$  は独立に、水素またはハロゲンであり、そして  $R^1$  および  $R^2$  は独立に、直鎖または枝分かれ  $C_1 \sim C_{10}$  アルキルである。 $R^1$  および  $R^2$  は同一または異なってもよい。 $R^1$  および  $R^2$  は好ましくは  $C_1 \sim C_4$  アルキルである。

【0020】

50

部分ハロゲン化ヒダントインは好ましくは $X_{(2-n)}$ ジ-( $C_1 \sim C_{10}$ )アルキルヒダントイン、より好ましくは $X_{(2-n)}$ ジ-( $C_1 \sim C_4$ )アルキルヒダントイン、最も好ましくは $X_{(2-n)}$ ジメチルヒダントインまたは $X_{(2-n)}$ メチルエチルヒダントインである。好ましい部分ハロゲン化ヒダントインは、限定されないが、 $Cl_{0.5-5}$ , 5 - ジメチルヒダントイン、 $Cl_{0.9-5}$ , 5 - ジメチルヒダントイン、 $Cl_{1.1-5}$ , 5 - ジメチルヒダントイン、 $Cl_{1.05-1.4-5}$ , 5 - ジメチルヒダントイン、モノクロロ - 5, 5 - ジメチルヒダントイン (MCDMH)、 $Br_{0.9-5}$ , 5 - ジメチルヒダントイン、モノプロモ - 5, 5 - ジメチルヒダントイン (MBDMH)、 $Cl_{0.5-5}$  - メチル - 5 - エチルヒダントイン、 $Cl_{0.9-5}$  - メチル - 5 - エチルヒダントイン、 $Cl_{1.1-5}$  - メチル - 5 - エチルヒダントイン、 $Cl_{1.05-1.4-5}$  - メチル - 5 - エチルヒダントイン、モノクロロ - 5 - メチル - 5 - エチルヒダントイン、 $Br_{0.9-5}$  - メチル - 5 - エチルヒダントイン、モノプロモ - 5 - メチル - 5 - エチルヒダントイン、および前記のものいづれかの組合せ、を包含する。特に、 $Cl_{0.9-5}$  - クロロ - 5, 5 - ジメチルヒダントイン、 $Cl_{0.9-5}$  - メチル - 5 - エチルヒダントイン、 $Cl_{1.1-5}$  - クロロ - 5, 5 - ジメチルヒダントイン、および $Cl_{1.1-5}$  - メチル - 5 - エチルヒダントインが挙げられる。

10

## 【0021】

別の好ましい部分ハロゲン化ヒダントインは $Cl_a Br_b - 5, 5$  - ジメチルヒダントインであり、ここでaおよびbは独立に約0.1~約1の範囲であり、そしてaとbの和は1未満、1.5未満、または2未満である。好ましくは、aは約0.5~約1の範囲であり、そしてbは約0.1~約0.5の範囲である。この式の好ましい部分ハロゲン化ヒダントインは $Cl_{0.75} Br_{0.25} - 5, 5$  - ジメチルヒダントインである。

20

## 【0022】

部分ハロゲン化ヒダントインは固体であってもよい。用語「固体」は、限定されないが、粉末、顆粒、タブレットおよびスラリー、を包含する。米国特許第5,565,109号に記載されているヒダントインや次亜塩素酸塩の溶液のような、従来の、2成分の液状スライムコントロール剤と違って、固体の部分ハロゲン化ヒダントインを使用するプロセスは次のような利点を有する。

(1) 供給 (feeding) / 汲み上げ (pumping) のシステムが一つしか必要ない。

30

(2) 混合装置が必要ない。

(3) 保管すべき材料のストックは一つだけで済む。

(3) 固体のこぼれは液体のこぼれに比べて、収容が容易であり、そして環境への化学物質の放出の機会が低減される。

(4) 部分ハロゲン化ヒダントインを含有する希釈溶液では活性ハロゲン濃度が比較的 low、そして希釈溶液のpHが中性に近いので、部分ハロゲン化ヒダントインの移送ライン (transfer line) は無毒・無危険なままである。

## 【0023】

さらに、この部分ハロゲン化ヒダントインの濃厚物は典型的な液状のスライムコントロール剤濃厚物よりも大きな濃度の活性成分を含有できる。たとえば、部分ハロゲン化ヒダントインの固体濃厚物は濃厚物の全重量100%を基準にして43重量%の部分ハロゲン化ヒダントインを含有することができる ( $Cl_2$ として表わして)。対照的に、次亜塩素酸ナトリウムの液状濃厚物は濃厚物の全重量100%を基準にして代表的には約12重量%の活性成分を含むに過ぎない。そのうえ、本発明の部分ハロゲン化ヒダントインは現在市販されている大抵の漂白剤とは違って安定である。

40

## 【0024】

スラリーに添加される部分ハロゲン化ヒダントインの量はスラリー中の部分ハロゲン化ヒダントインの濃度を約0.01~約50ppm ( $Cl_2$ として表わして) に維持するのに一般に十分である。スラリー中に維持される部分ハロゲン化ヒダントインの濃度は代表的には、スライム形成微生物を殺すのに有効な量である。好ましくは、スラリー中に維持される部分

50

ハロゲン化ヒダントインの濃度は約 0.1 ~ 約 5 ppm (Cl<sub>2</sub> として表わして) である。

【0025】

部分ハロゲン化ヒダントインは循環水スラリーの中に直接に固体として又は水溶液として添加されてもよい。このような水溶液中の部分ハロゲン化ヒダントインの濃度は溶液全体 100 重量%を基準にして、代表的には約 0.001 ~ 約 2 重量%、好ましくは約 0.005 ~ 約 0.2 重量%の範囲である。部分ハロゲン化ヒダントインは固体として循環水スラリーに添加されてもよい。

【0026】

部分ハロゲン化ヒダントインは循環水スラリーに添加される前に、限定されるものではないが下記に記載されているものを含めての生物分散剤 (biodispersant) と混合されてもよい。生物分散剤は部分ハロゲン化ヒダントインのスライムコントロール剤としての効能を向上させ、そしてスラリーが収容されている容器の表面を清浄に維持するのを助ける。一般に、かかる混合物は混合物の全重量 100%を基準にして約 80 ~ 約 99.99 重量%の部分ハロゲン化ヒダントインと約 0.01 ~ 約 20 重量%の生物分散剤を含有する。別の態様によれば、混合物は混合物の全重量 100%を基準にして約 90 ~ 約 99.99 重量%の部分ハロゲン化ヒダントインと約 0.01 ~ 約 10 重量%の生物分散剤を含有する。

10

【0027】

部分ハロゲン化ヒダントインは、所期のハロゲン化度を得るのに適するモル比でモノハロゲン化ヒダントインと非ハロゲン化ヒダントインおよび/またはジハロゲン化ヒダントインを混合することによって溶液で調製されてもよい。

20

【0028】

部分ハロゲン化ヒダントインは次のような方法によって固体で製造されてもよい。所期のモル比での所期の非ハロゲン化ヒダントイン (単数または複数) の水溶液が、たとえば、本願明細書の中に組み入れられる米国特許第 4,560,766 号に記載されている方法によって、調製される。この溶液は場合によって臭素またはヨウ素を含有するヒダントインが望まれるならば所望のモル濃度の臭素またはヨウ素を含有してもよい。この溶液は臭素またはヨウ素どちらかが存在する場合にはそれより高い酸化ポテンシャルを有する塩素ガスまたは別のオキシダント (たとえば次亜塩素酸ナトリウム) によってハロゲン化される。これは存在する臭素又はヨウ素 (存在すれば) を +1 の酸化状態に転化させ、そしてそれをヒダントインに結合させる。オキシダントたとえば塩素ガスはそれを溶液の中に吹き込むようないずれか既知方法によって溶液の中に導入されてもよい。加えられるオキシダントの量は最終処方物の中に必要とされる量である。得られた部分ハロゲン化ヒダントイン混合物を単離するために溶液は沈降または乾燥されてもよい。部分ハロゲン化ヒダントイン混合物は濾過または遠心分離のような既知方法によって更に精製されてもよい。

30

【0029】

たとえば、5,5-メチルエチルヒダントイン (MEH) と 5,5-ジメチルヒダントイン (DMH) の混合物を含有する Cl<sub>0.85</sub>Br<sub>0.25</sub> ヒダントインは次のように製造されてもよい。0.2 モルの MEH と 0.8 モルの DMH を含有する溶液を調製する。この溶液に 0.25 モルの臭化ナトリウムを添加する。それから、この溶液を 1.1 モルの塩素ガスでハロゲン化する。得られた部分ハロゲン化ヒダントインを単離する。得られた混合物中の MEH 対 DMH のモル比は 0.2 : 0.8 である。

40

【0030】

固体で部分ハロゲン化ヒダントインを製造する別の方法は次の通りである。所期のモル比での所期の非ハロゲン化ヒダントイン (単数または複数) の水溶液を調製する。適する量のジハロゲン化ヒダントインを添加し、そして溶液を、平衡に達するまで、たとえば約 4 時間、約 22 ° で、攪拌する。溶液を沈降または乾燥し、そして部分ハロゲン化ヒダントインを単離する。

【0031】

50

たとえば、1モルのC<sub>11-5</sub>ヒダントインは次のように製造されてもよい。0.25モルの5,5-ジメチルヒダントインを含有する溶液を調製する。この溶液に0.75モルの1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルヒダントインを添加する。得られる溶液を室温で4時間攪拌する。それから、得られた部分ハロゲン化ヒダントインを沈殿または乾燥によって単離する。この方法はPettersen, R. C.とGrzeskowiak, V.によってJ. Org. Chem., 24, 1414 (1959)に、及びCorral, R. A.とOrazi, O. O.によってJ. Org. Chem., 28, 1100 (1963)に、記載されており、これら両方の文献は本願明細書の中に組み入れられる。

【0032】

スラリはたとえば製紙用スラリまたは白水であってもよい。スラリはまた、この分野で知られているようなその他のスライムコントロール剤を含有していてもよい。代替の態様においては、スラリはスライム形成微生物を殺すのに有効な量(slimicidally effective amount)の部分ハロゲン化ヒダントインともう一つのスライムコントロール剤を含む。

【0033】

性能向上用添加剤は、蛍光増白剤、染料、サイズ剤、湿潤紙力増強添加剤、乾燥紙力増強添加剤、歩留向上助剤、濾水性向上助剤、生物分散剤、および前記のものいずれかの組合せ、のような、この分野で既知のいずれであってもよい。用語「性能向上用添加剤」はここでは、循環水スラリの中で製造される製品の品質および/または量や、循環水スラリを使用するプロセスの(時間または費用)効率、を増加させる添加剤として定義される。適する性能向上用添加剤は、Papermaking Chemistry, Ed. Neimo, L., Fapet Oy (1999); Scott, W. E., Wet End Chemistry, TAPPI Press (1992); および Wet-and Dry-Strength Additives - Application, Retention, and Performance, Ed. Spence, G., TAPPI Press (1999)に限らないが、それらの中に記載されており、それら文献は本願明細書の中に組み入れられる。性能向上用添加剤の一つのクラスは性能向上用ポリマーとして知られている。性能向上用ポリマーの例は限定されないが、ポリマー系サイズ剤、ポリマー系湿潤紙力増強添加剤、ポリマー系乾燥紙力増強添加剤、ポリマー系歩留向上助剤、ポリマー系濾水性向上助剤、ポリマー系生物分散剤などを包含する。

【0034】

蛍光増白剤はこの分野で既知のいずれであってもよい。適する蛍光増白剤は、限定されないが、スルホン化スチルベン、たとえば、スイスのバーセルのチバガイギー社(Ciba-Geigy AG)から入手可能なチノパル(Tinopal)(登録商標)ABP; スルホン化ビフェニル; および、前記のものいずれかの組合せ; を包含する。スラリは代表的には、増白上有効な量の蛍光増白剤を含む。スラリ中の蛍光増白剤の濃度は好ましくは約0.01~約200ppm(活性)の範囲であり、そしてより好ましくは約1~約20ppmの範囲である。

【0035】

サイズ剤はこの分野で既知のいずれであってもよい。サイズ剤は液体による湿潤および浸透に対する抵抗性を紙に付与するために一般的に使用されている。サイズ剤の非限定的な例はアルキルケテン二量体(AKD)であり、それはDE州ウィルミントン(Wilmington)のハーキュリーズ社(Hercules Inc.)からヘルコン(Hercon)70(登録商標)として入手できる。抄紙においては、スラリは代表的には、抄紙されるべき紙の湿潤抵抗性および/または浸透抵抗性を増強させるのに有効な量のサイズ剤を含む。スラリ中のサイズ剤の濃度は好ましくは約1~約100ppm(活性)の範囲であり、そしてより好ましくは約5~約50ppmの範囲である。

【0036】

湿潤紙力増強添加剤はこの分野で既知のいずれであってもよい。湿潤紙力増強添加剤は一

10

20

30

40

50

般に、紙の湿潤紙力強度を増加させる。湿潤紙力増強添加剤の非限定的な例はポリ(アミド-アミン)-エピクロロヒドリン(PAE)であり、それはGA州コロンバス(Columbus)のキャラウェイケミカル社(Callaway Chemical Co.)からディスコストレングス(Discostrength)(登録商標)5807として入手できる。スラリは代表的には、湿潤紙力強度を増加させるのに有効な量の湿潤紙力増強添加剤を含む。スラリ中の湿潤紙力増強添加剤の濃度は好ましくは約1~約1,000 ppm(活性)の範囲であり、そしてより好ましくは約5~約100 ppmの範囲である。

#### 【0037】

乾燥紙力増強添加剤はこの分野で既知のいずれであってもよい。乾燥紙力増強添加剤は一般に紙の乾燥紙力強度を増加させる。乾燥紙力増強添加剤の二つの非限定的な例は、NJ州ウェストパターソン(West Patterson)のサイテック・インダストリーズ社(Cytec Industries Inc.)からアコストレングス(Accostrength)85(登録商標)として入手可能であるアニオン性ポリアクリルアミド(A-PAM)と、NJ州ブリッグウォーター(Bridgewater)のナショナル・スターチ・アンド・ケミカル・カンパニー(National Starch & Chemical Company)からレッジボンド(Redibond)5330(登録商標)として入手可能なカチオン性澱粉(C-澱粉)である。スラリは代表的には、乾燥紙力強度を増加させるのに有効な量の乾燥紙力増強添加剤を含む。スラリ中の乾燥紙力増強添加剤の濃度は好ましくは約1~約500 ppm(活性)の範囲であり、そしてより好ましくは約5~約200 ppmの範囲である。

10

20

#### 【0038】

歩留向上助剤はこの分野で既知のいずれであってもよい。歩留向上助剤は一般に、紙シートへの填料(fillers)及び微繊維(fines)の歩留を改善する。歩留向上助剤の非限定的例はNJ州ウェストパターソン(West Patterson)のサイテック・インダストリーズ社(Cytec Industries Inc.)からアキュラク(Accurac)182-RS(登録商標)として入手可能であるカチオン性PAM(C-PAM)である。抄紙においては、スラリは代表的には、紙シートへの填料および微繊維の歩留を改善するのに有効な量の歩留向上助剤を含む。スラリ中の歩留向上助剤の濃度は好ましくは約0.1~約10 ppm(活性)の範囲であり、そしてより好ましくは約0.2~約5 ppmの範囲である。

30

#### 【0039】

濾水性向上助剤はこの分野で既知のいずれであってもよい。濾水性向上助剤は形成しつつある紙シートからの水除去を促進する。抄紙においては、スラリは代表的には、形成しつつある紙からの水除去を促進するのに有効な量の濾水性向上助剤を含む。スラリ中の濾水性向上助剤の濃度は好ましくは約1~約500 ppm(活性)の範囲であり、そしてより好ましくは約5~約200 ppmの範囲である。

#### 【0040】

生物分散剤は、本願明細書中に組み入れられる米国特許第5,603,941号に開示されているもののような、この分野で既知のいずれであってもよい。生物分散剤は生体膜(biofilm)の形成の除去または抑制を助ける物質である。生物分散剤は代表的には界面活性剤であり、そして好ましくは若干のしかし典型的な殺生物剤に比べて僅少の、独立の殺生物効果をもつ界面活性剤である。適する生物分散剤は固体であるものである。生物分散剤の非限定的な例は界面活性剤、たとえば、スルホスクシネートおよびスルホアセテート界面活性剤(限定されないが、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(SDSS)、ラウリルスルホコハク酸ナトリウム、ラリルスルホ酢酸ナトリウム、またはそれらの組合せを包含する)である。スラリは代表的には、生体膜の形成を除去または抑制するのに十分な量の生物分散剤を含む。スラリ中の生物分散剤の濃度は好ましくは約0.1~約100 ppm(活性)の範囲であり、そしてより好ましくは約1~約5 ppmの範囲である。

40

50

## 【0041】

紙分野での代表的なスラリはスラリの全重量100%を基準にして0.2~18重量%の有機物を含有する。有機物は代表的には、パルプ繊維と填料と助剤たとえばサイズ剤や澱粉から構成される。一般的には、有機物は有機物の全重量100%を基準にして約90~約99重量%のセルロース繊維を含む。

## 【0042】

一般に、スラリのpHは約4.5~約10の範囲であり、そして好ましくは約5~約8.5である。

## 【0043】

下記実施例は本発明を説明することを意図されており、制限することを意図されていない。

## 【0044】

## 実施例1

下記の表1におけるスライムコントロール剤の各々の存在下での、蛍光増白剤、スイスのバーセルのチバガイギー社(Ciba-Geigy AG)から入手可能なスルホン化スチルベンであるチノパル(Tinopal)(登録商標)ABP-Aリキッド、の分解速度は次のように測定された。

## 【0045】

Cl<sub>0.9</sub>-5,5-ジメチルヒダントインは、クロロックス(Clorox)(登録商標)ブリーチ(Bleach)として入手可能な5.25%(重量で)の次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)混合液を、NJ州フェアローン(Fair Lawn)のロンザ社(Lonza Inc.)から入手可能な5,5-ジメチルヒダントイン(DMH)と、約1.0:0.9のDMH対NaOClのモル比で、混合することによって、製造された。

## 【0046】

表1からのスライムコントロール剤と蛍光増白剤を水道水中で約20の温度および約7~8のpHで混合した。混合物を攪拌プレート上で攪拌し2時間にわたって決まった間隔でアリコートを取り出して蛍光増白剤濃度および残留スライムコントロール剤について測定した。

## 【0047】

スライムコントロール剤の初期濃度は約2.0ppm(全ハロゲンをCl<sub>2</sub>として表わして)であった。蛍光増白剤の初期濃度は約10ppm活性であった。

## 【0048】

表1

スライム コントロール剤	塩素：ヒダントイン比	蛍光増白剤 分解速度 (ppm/分)
Cl <sub>0.9</sub> -5,5- ジメチルヒダントイン	0.9:1	0.04
ダントクロル <sup>TM1</sup>	2:1	0.5
次亜塩素酸ナトリウム 溶液 <sup>2</sup>	—	0.6

<sup>1</sup> - ダントクロル(Dantochlor)(登録商標)は15.1%(w/w)のジクロロメチルエチルヒダントインと81.1%(w/w)のジクロロジメチルヒダントイン

の混合物であり、そしてニュージャージー州のフェアローン (Fair Lawn) のロンザ社 (Lonza Inc.) から入手可能である。

<sup>2</sup> - 次亜塩素酸ナトリウム溶液は NaOCl の 5.25% 溶液 (重量で) であり、クロロックス (Clorox) (登録商標) ブリーチ (Bleach) として市販されている。

【0049】

実施例 2

表 1 中のスライムコントロール剤の殺菌効能 (bactericidal efficacy) が次のように測定された。

白水をノースイースタン (Northeastern) 板紙工場から得た。白水の pH は約 6.5 ~ 7.5 であった。白水の稠度 (consistency) は代表的には 0.1 ~ 0.2% であった。構成パルプ (furnish pulp) は約 50% の混成、15% のチップ、15% のダンボール、および 15% の新聞紙であった。白水はサイズ剤アルキルケテン二量体 (AKD) を含有していた。検査有機体はこの白水に自生のものであった。

【0050】

白水にスライムコントロール剤を約 15 ~ 約 20 ppm (Cl<sub>2</sub> として表わして) の濃度で添加した。それから、白水を 37 °C に 3 時間温置した。試験条件は ASTM E 600 - 91 および ASTM E 1839 - 96 に基づいていた。細菌の計数は既知の混釈平板法 (pour plate technique) によって、トリプトン・グルコース抽出寒天 (tryptone glucose extract agar) を使用して行った。殺生物剤中和用の第一逐次希釈管 (first serial dilution tube) として DIFCO D/E 中和ブロス (Neutralizing Broth) を使用した。

【0051】

結果は下記の表 2 に示されている。蛍光増白剤分解速度 (optical brightener decomposition rate) に対する殺菌効能の比率も表 2 に示されている。

【0052】

表 2

スライムコントロール剤	ハロゲン対ヒダントイン比	殺菌効能(3 時間中の減少 cfu/ml の対数)	蛍光増白剤分解速度に対する殺菌効能の比率
Cl <sub>0.9</sub> -5, 5-ジメチルヒダントイン	0.9 : 1	3.9	98
ダントクロル™	2 : 1	3.0	6
次亜塩素酸ナトリウム溶液	—	0.4	<0.7

【0053】

これら結果は、部分ハロゲン化ヒダントインは完全ハロゲン化類似体と比べたときに、殺菌効能速度 (bactericidal efficacy rate) の向上と、蛍光増白剤分解速度に対する殺菌効能の比率の向上を与える、ことを示している。

【0054】

実施例 3

実施例 1 における手順を下記の表 3 のスライムコントロール剤と共に繰り返した。結果は表 3 に示されている。

10

20

30

40

50

## 【0055】

次亜臭素酸ナトリウム (NaOBr) は、クロロックス (Clorox) (登録商標) プリーチとして入手可能な 5.25% (重量で) の次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) 混合液を臭化ナトリウムと、約 1.1 : 1.0 の臭化ナトリウム対 NaOCl のモル比で、混合することによって、製造された。

## 【0056】

Br<sub>0.9</sub>-5,5-ジメチルヒダントインは、NaOBr 混合液を、NJ 州フェアローン (Fair Lawn) のロンザ社 (Lonza Inc.) から入手可能な 5,5-ジメチルヒダントイン (DMH) と、約 1.0 : 0.9 の DMH 対 NaOBr のモル比で、混合することによって、製造された。

## 【0057】

表 3

スライム コントロール剤	臭素：ヒダントイン比	蛍光増白剤 分解速度 (ppm/分)
Br <sub>0.9</sub> -5,5-ジメチル ヒダントイン	0.9 : 1	1.9
NaOBr	—	>3.1

## 【0058】

これら結果は、部分ハロゲン化 Br<sub>0.9</sub>-5,5-ジメチルヒダントインは無ハロゲン類似体と比べたときに低減した蛍光増白剤分解速度を示す、ことを示している。

## 【0059】

## 実施例 4

2.0 ppm (全ハロゲンを Cl<sub>2</sub> として表わして) の、Cl<sub>0.9</sub>-5,5-ジメチルヒダントイン、ダントクロル (Dantochlor) (登録商標)、次亜塩素酸ナトリウム、ダントブロム (Dantobrom) (登録商標)、または次亜臭素酸ナトリウムと、表 4 に記載の性能向上用添加剤とを含有する 125 mL の溶液は、適量の成分を水道水中で約 37 °C の温度および約 8 の pH で混合することによって、調製された。

## 【0060】

表 4

性能向上用添加剤のタイプ	性能向上用添加剤	溶液中の 活性濃度 (ppm)
湿潤紙力増強 添加剤	ポリ (アミドアミン) - エポクロロヒドリン (PAE) <sup>3</sup>	100
乾燥紙力増強 添加剤	アニオン性ポリアクリルアミド(A-PAM) <sup>4</sup>	50
	カチオン性澱粉 (C-澱粉) <sup>5</sup>	100
歩留向上助剤	カチオン性 PAM (C-PAM) <sup>6</sup>	4
サイズ剤	アルキルケテン二量体 (AKD) <sup>7</sup>	10

<sup>3</sup> - ポリ (アミドアミン) - エピクロロヒドリン (PAE) の 12.5% 活性混合物は、GA 州コロンバス (Columbus) のキャラウェイケミカル社 (Callaway

Chemical Co.) からディスコストレングス (Discostrength) (登録商標) 5807として入手できる。

<sup>4</sup> - アニオン性ポリアクリルアミド (A-PAM) の22% 活性混合物は、NJ州ウェストパターソン (West Patterson) のサイテック・インダストリーズ社 (Cytotec Industries Inc.) からアコストレングス (Accostrength) 85 (登録商標) として入手可能である。

<sup>5</sup> - カチオン性澱粉 (C-澱粉) の40% 活性混合物は、NJ州ブリッグウォーター (Bridgewater) のナショナル・スターチ・アンド・ケミカル・カンパニー (National Starch & Chemical Company) からレッジボンド (Redibond) 5330 (登録商標) として入手可能である。

<sup>6</sup> - カチオン性PAM (C-PAM) の30% 活性混合物は、NJ州ウェストパターソン (West Patterson) のサイテック・インダストリーズ社 (Cytotec Industries Inc.) からアキュラック (Accurac) 182-RS (登録商標) として入手可能である。

<sup>7</sup> - アルキルケテン二量体 (AKD) の12% 活性混合物は、DE州ウィルミントンのハーキュリーズ社 (Hercules Inc.) からヘルコン (Hercon) 70 (登録商標) として入手可能である。

#### 【0061】

試験された性能向上用添加剤の衰退は次の通り、その時間にわたって溶液の残留オキシダント (ハロゲン) 濃度を測定することによって、求められた。試験は性能向上用添加物を溶液中に分散された状態に保つために37℃に維持された水浴中でそしてオービタルシェーカー (orbital shaker) の中で行われた。アリコートは30分間にわたって決まった間隔で取り出され、そしてPalin, A. T., Chemistry and Control of Modern Chlorination, La Mott Chemical (1973) に記載されている標準ジエチル-p-フェニレンジアミン (DPD) 法を使用して残留スライムコントロール剤濃度を測定された。オキシダント (ハロゲン) 損失速度はその時間にわたって残留オキシダント (ハロゲン) 濃度の一次比例回帰プロット (first order linear regression plots) から求められた。結果は表5に示されている。

#### 【0062】

表5

スライム コントロール剤	ハロゲン 対ヒダン トイン比	オキシダント (ハロゲン) 損失速度 (ppm/分)				
		PAE	A-PAM	C-澱粉	C-PAM	AKD
Cl <sub>0.9</sub> -5, 5- ジメチル ヒダントイン*	0.9 : 1	0.020	0.001	0.003	0.001	0.001
ダントクロル™	2 : 1	0.026	0.000	0.006	0.006	0.005
NaOCl	—	0.034	0.003	0.011	0.039	0.005
ダントブロム™ <sup>8</sup>	2 : 1	0.063	0.020	0.010	0.021	0.009
NaOBr	—	0.103	0.029	0.010	0.025	0.003

\* - これらのスライムコントロール剤は実施例1および3に記載されたように製造された。

<sup>8</sup> - ダントブロム (Dantobrom) (登録商標) はヒダントインが20 : 80重量比の5-エチル-5-メチル-ヒダントインと5,5-ジメチルヒダントインであるCl<sub>1.5</sub>Br<sub>0.5</sub>ヒダントインである。ダントブロム (登録商標) はNJ州フェアローン

(Fair Lawn) のロンザ社 (Lonza Inc.) から入手可能である。

【0063】

実施例 5

表 6 における各スライムコントロール剤の殺菌効能は、温置時間が 3 時間ではなく 30 分であったこと及びスライムコントロール剤の初期濃度が約 20 ppm (Cl<sub>2</sub> として表わして) であったこと以外は、実施例 2 に記載の手順に従って求められた。

【0064】

各スライムコントロール剤の殺菌効能速度は観察された細菌数減少の対数を 30 分の接触時間で割ることによって求められた。スライムコントロール剤 2 ppm (Cl<sub>2</sub> として表わして) における殺菌効能速度は一次挙動 (first order behavior) を仮定することによってスライムコントロール剤 20 ppm (Cl<sub>2</sub> として表わして) についての結果から外挿された。言い換えれば、2 ppm のスライムコントロール剤における殺菌効能速度は 20 ppm のスライムコントロール剤におけるその 10 分の 1 であると推定された。

【0065】

結果は表 6 に示されている。

表 6

スライム コントロール剤	ハロゲン 対ヒダン トイン比	殺菌効能 (30 分中の 減少 cfu/ml の対数)	殺菌効能速度 (1 分当りの減 少 cfu/ml の対 数)	外挿された殺 菌効能速度(於: 2ppm のスライ ムコントロール 剤) (1 分当り の減少 cfu/ml の対数)
Cl <sub>0.9</sub> -5, 5- ジメチル ヒダントイン*	0.9 : 1	3.96	0.132	0.0132
ダントクロル™	2 : 1	3.75	0.125	0.0125
NaOCl*	—	0.42	0.014	0.0014

\* - これらのスライムコントロール剤は実施例 1 に記載されているように製造された。

【0066】

実施例 6

オキシダント損失速度に対する殺菌効能の比率は、上記の表 5 および表 6 の結果に基づいて、表 7 におけるスライムコントロール剤および性能向上用添加剤について算出された。比率は、表 6 のスライムコントロール剤 2 ppm における外挿された殺菌効能を、表 5 のそのオキシダント損失速度で割ることによって、算出された。スライムコントロール剤の殺菌効能速度は 0.001 ppm / 分の検出限界より低かった場合には、殺菌効能速度は 0.001 ppm / 分であったと想定した。

【0067】

結果は表 7 に示されている。

表 7

スライム コントロール剤	ハロゲン 対ヒダン トイン比	オキシダント損失速度に対する 殺菌効能速度の比率 (1 ppm 当りの減少 cfu/ml の対数)				
		PAE	A-PAM	C-澱粉	C-PAM	AKD
Cl <sub>0.9</sub> -5, 5- ジメチル ヒダントイン	0.9 : 1	0.67	13.2	4.4	13.2	13.2
ダントクロル™	2 : 1	0.48	>12.5	2.1	2.1	2.5
NaOCl	—	0.04	0.5	0.1	0.04	0.3

10

## 【0068】

これら結果は、性能向上用添加剤（それらはオキシダントを衰退させる）の存在下で Cl<sub>0.9</sub>-5, 5-ジメチルヒダントインは完全塩素化ヒダントイン及び次亜塩素酸ナトリウムよりも有効である、ことを示している。

## 【0069】

実施例 7

下記の表 8 における各スライムコントロール剤の殺菌効能および細菌効能速度は実施例 5 に記載の手順に従って求められた。

20

## 【0070】

結果は表 8 に示されている。

表 8

スライム コントロール剤	ハロゲン対 ヒダントイン比	殺菌効能 (30 分中の 減少 cfu/ml の対数)	殺菌効能速度 (1 分当りの減 少 cfu/ml の対 数)	外挿された 殺菌効能速度 (於: 2ppm のスライム コントロール 剤) (1 分当 りの減少 cfu/m の対 数)
Cl <sub>0.9</sub> -5, 5- ジメチル ヒダントイン*	1 : 1	3.96	0.132	0.0132
ダントブロム™	2 : 1	3.12	0.104	0.0104
NaOBr*	—	0.07	0.002	0.0002

30

40

\* - これらのスライムコントロール剤は実施例 1 および 3 に記載したように製造された。

## 【0071】

実施例 8

オキシダント損失速度に対する殺菌効能の比率は、実施例 6 に記載の手順に従って、上記の表 5 および表 8 の結果に基づいて、表 9 におけるスライムコントロール剤および性能向上用添加剤について算出された。

## 【0072】

結果は表 9 に示されている。

50

表 9

スライム コントロール剤	ハロゲン対 ヒダントイン 比	オキシダント損失速度に対する 殺菌効能速度の比率 (1 ppm 当りの減少 cfu/ml の対数)				
		PAE	A-PAM	C-澱粉	C-PAM	AKD
Cl <sub>0.9</sub> -5, 5- ジメチル ヒダントイン	0.9 : 1	0.67	13.2	4.4	13.2	13.2
ダントブロム™	2 : 1	0.17	0.52	1.0	0.49	1.2
NaOBr	—	0.002	0.007	0.02	0.008	0.07

10

## 【0073】

これら結果は、性能向上用添加剤（それらはオキシダントを衰退させる）の存在下で Cl<sub>0.9</sub>-5, 5-ジメチルヒダントインは完全ハロゲン化ヒダントイン、ダントブロム（Dantobrom）（登録商標）及び次亜臭素酸ナトリウムより有効である、ことを示している。

## 【0074】

20

## 実施例 9

表 10 における各スライムコントロール剤の殺菌効能は、スライムコントロール剤の初期濃度が約 10 ppm (Cl<sub>2</sub> として表わして) であったこと以外は、実施例 2 に記載の手順に従って求められた。

## 【0075】

各スライムコントロール剤の殺微生物効能速度は観察された微生物数減少の対数を 180 分の接触時間で割ることによって求められた。スライムコントロール剤 2 ppm (Cl<sub>2</sub> として表わして) における効能速度は一次挙動を仮定することによってスライムコントロール剤 10 ppm (Cl<sub>2</sub> として表わされた) についての結果から外挿された。言い換えれば、2 ppm のスライムコントロール剤における効能速度は 10 ppm のスライムコントロール剤におけるその 5 分の 1 であると推定された。

30

## 【0076】

結果は表 10 に示されている。

表 1 0

スライム コントロール剤	ハロゲン対 ヒダントイ ン比	殺菌効能 (180 分中 の減少 cfu/ml の 対数)	殺菌効能速 度(1 分当り の減少 cfu/ml の対 数)	外挿された殺 菌効能速度(於: 2ppm スライ ムコントロー ル剤) (1 分当 りの減少 cfu/ml の対数)
Cl <sub>0.5</sub> ジメチル ヒダントイン <sup>9</sup>	0.5 : 1	4.13	0.023	0.0046
ダントクロル™	2 : 1	3.77	0.021	0.0042
Cl <sub>0.75</sub> Br <sub>0.25</sub> ジメチル ヒダントイン <sup>10</sup>	1 : 1	3.61	0.020	0.0040
ダントブロム™	2 : 1	1.50	0.008	0.0017

10

<sup>9</sup> - Cl<sub>0.5</sub>ジメチルヒダントインは、次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) と 5, 5 - ジメチルヒダントイン (DMH) を約 0.5 : 1.0 の NaOCl 対 DMH のモル比で混合することによって製造された。

20

<sup>10</sup> - Cl<sub>0.75</sub>Br<sub>0.25</sub>ジメチルヒダントインは、次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) と次亜臭素酸ナトリウム (NaOBr) (実施例 3 に記載したように製造された) と 5, 5 - ジメチルヒダントイン (DMH) を約 0.75 : 0.25 : 1.0 の NaOCl : NaOBr : DMH のモル比で混合することによって製造された。

【0077】

オキシダント損失速度に対する殺菌効能の比率は、表 1 1 におけるスライムコントロール剤および性能向上用添加剤について、実施例 6 に記載の手順によって、算出された。算出には、表 5 に記載のダントクロル (Dantochlor) (登録商標) についてのオキシダント損失速度が Cl<sub>0.5</sub>ジメチルヒダントインのために使用された。また、表 5 に記載のダントブロム (Dantobrom) (登録商標) についてのオキシダント損失速度が Cl<sub>0.75</sub>Br<sub>0.25</sub>ジメチルヒダントインのために使用された。

30

【0078】

結果は表 1 1 に示されている。

表 1 1

スライム コントロール剤	ハロゲン対 ヒダントイ ン比	オキシダント損失速度に対する 殺菌効能速度の比率 (1 ppm 当りの減少 cfu/ml の対数)				
		PAE	A-PAM	C-澱粉	C-PAM	AKD
Cl <sub>0.5</sub> ジメチル ヒダントイン	0.5 : 1	0.18	>4.6	0.77	0.77	0.92
ダントクロル™	2 : 1	0.16	<4.2	0.7	0.7	0.84
Cl <sub>0.75</sub> Br <sub>0.25</sub> ジメチル ヒダントイン	1 : 1	0.063	0.20	0.4	0.19	0.44
ダントブロム™	2 : 1	0.026	0.085	0.17	0.08	0.19

40

【0079】

50

これら結果は、性能向上用添加剤（それらはオキシダントを衰退させる）の存在下で  $Cl_{0.5}$  ジメチルヒダントインがダントクロル（Dantochlor）（登録商標）およびダントブルム（Dantobrom）（登録商標）より有効である、ことを示している。これら結果はまた、オキシダントを衰退させる性能向上用添加剤の存在下で  $Cl_{0.75}Br_{0.25}$  ジメチルヒダントインはヒダントイン 1 モル当りの塩素と臭素を 2 倍も多く含有しているダントブルム（登録商標）よりも有効である、ことを示している。

【0080】

上に挙げた全ての特許、刊行物、出願、および試験方法は本願明細書の中に組み入れられる。本要素の多数のバリエーションは上記詳細に照らしておのずから当業者には示唆されるであろう。このような明白なバリエーションはいずれも本願の特許請求の範囲に入る。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
2 August 2001 (02.08.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 01/55036 A2

- (51) International Patent Classification: C02F 1/00
- (21) International Application Number: PCT/US01/02972
- (22) International Filing Date: 30 January 2001 (30.01.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/179,026 31 January 2000 (31.01.2000) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): LONZA INC. [US/US]: 17-17 Route 208, Fair Lawn, NJ 07410 (US).
- (74) Agents: TODARO, John, C. et al.; Darby & Darby P.C., 805 Third Avenue, New York, NY 10022-7513 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW); Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): SWEENEY, Philip, Gordon [US/US]: 32 Hillside Road, Hackensack, NJ 07840 (US); LEMKE, Daniel, Wayne [US/US]: 346 Heimer Lane, Jersey Shore, PA 17749 (US); LUDENSKY, Michael, Leonid [US/US]: 10 Lake Shore Drive South, Randolph, NJ 07869 (US).

Published:

without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 01/55036 A2

(84) Title: PARTIALLY HALOGENATED HYDANTOINS IN PAPERMAKING APPLICATIONS

(87) Abstract: The inventors have discovered that partially halogenated hydantoin exhibit superior antimicrobial efficacy and decreased performance additive decomposition rates than fully halogenated hydantoin, such as dichlorodimethyl hydantoin (DCDMH). Partially halogenated hydantoin are solutions containing monochlorohydantoin and, optionally, dihalogenated hydantoin or non-halogenated hydantoin. The present invention is a method of reducing slime in a circulating water slurry comprising organic matter and one or more performance additives, such as optical brighteners, while minimizing decomposition of the performance additives. The method comprises adding one or more partially halogenated hydantoin, such as Cl<sub>1</sub>-chlorodimethyl hydantoin, to the slurry. The concentration of partially halogenated hydantoin maintained in the slurry generally ranges from about 0.01 to about 50 ppm (expressed as Cl<sub>1</sub>). This method is particularly useful for circulating water slurries in paper processing.

**PARTIALLY HALOGENATED HYDANTOINS  
IN PAPERMAKING APPLICATIONS**

**FIELD OF THE INVENTION**

The present invention relates to the use of partially halogenated hydantoins to reduce slime in a circulating water slurry containing organic matter and one or more performance additives, such as optical brighteners, while minimizing decomposition of the performance additives.

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

Sodium hypochlorite, chlorine gas, and fully halogenated hydantoins, such as dihalogenated dialkyl hydantoins, are known circulating water slimeicides. In paper processing, these slimeicides often cause decomposition of expensive performance additives, such as optical brighteners. This results in decreased product quality and process efficiency and increased costs. For example, decomposition of an optical brightener will result in a reduction in the brightening of the paper.

Brightness is a critical control parameter in paper production. Chemicals which interact with optical brighteners cause fluctuations in the brightness of paper produced. In order to control these fluctuations, increased monitoring and process adjustment is required, resulting in increased personnel and equipment costs. Therefore,

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-2-

it is desirable to use slimicides which do not, or minimally, interact with optical brighteners.

Furthermore, the interaction between the slimicide and other performance additives, such as sizing, dyes, wet strength additives, dry strength additives, retention  
5 aids, and drainage aids, often results in degeneration of one or both of the slimicide and the performance additives. Thus, it is desirable to use slimicides which do not, or minimally, degrade performance additives while maintaining slimicidal activity.

Fully halogenated hydantoins have previously been used as slimicides in papermaking and textile applications. See, e.g., U.S. Patent Nos. 4,235,599; 4,297,224;  
10 4,427,692; 4,560,766; 4,654,424; 5,565,576; 5,603,941; and 5,750,061.

U.S. Patent No. 3,328,294 discloses the use of a N-chlorosulfamate solution prepared by reacting sulfamic acid with a hypochlorite solution for disinfecting paper-processing streams. Enhanced biocidal efficacy is demonstrated over a non-oxidizing biocide containing N-methyldithiocarbamate and  
15 cyanodithioimidocarbonate. Unfortunately, as a practical matter, N-chlorosulfamic acid is less effective as a biocide than hypochlorites, thus limiting its desirability as a papermaking slimicide.

U.S. Patent No. 3,749,672 discloses the use of N-hydrogen materials to formulate bleaching solutions with enhanced stability against spontaneous decomposition.  
20 The formulation contains (A) a hypochlorite, (B) an N-hydrogen compound, (C) the corresponding N-halo reaction product of (A) with (B), and (D) a buffer to maintain the pH of the formulation between 4 and 11. The N-halo reaction product is present in the formulation at a concentration of  $1.0 \times 10^{-3}$  to 1.0 molar.

U.S. Patent No. 4,382,799 discloses the use of organo-N-chloro  
25 compounds, such as an N-chlorinated-5,5-dialkyl hydantoin, and organo-N-bromo compounds for bleaching textiles.

U.S. Patent No. 4,537,697 discloses aqueous solutions containing a fully halogenated hydantoin and a solubilizing agent, such as magnesium oxide, barium hydroxide, sodium bicarbonate, sodium carbonate, and 5,5-dialkylsubstituted hydantoins.  
30

U.S. Patent No. 5,565,109 discloses specific N-hydrogen compounds, such as 5,5-dimethylhydantoin, which improve the bactericidal efficacy of hypochlorite

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-3-

solutions, such as sodium hypochlorite in pulp slurries. This reduces the amount of hypochlorite required to achieve biological control. Minimization of chlorine usage reduces the predisposition for adsorbable organic halogen formation.

Japanese Patent No. 08176996 discloses hydantoin stericides, such as 1-bromo-3-chloro-5,5-dimethyl hydantoin, dibromodimethyl hydantoin, 1,3-dibromo-5,5-dimethyl hydantoin, and 1,3-dichloro-5,5-dimethyl hydantoin, which are effective at a pH of 4 to 8. These dihalohydantoin compounds, however, have been found to significantly degrade and reduce the efficacy of performance additives used in papermaking.

Japanese Patent Application No. Sho 56[1981]-31492 discloses the use of hydantoins to stabilize chlorine solutions.

There is a need for compositions that exhibit enhanced stericidal efficacy and do not, or minimally, degrade performance additives, such as optical brighteners.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

The inventors have discovered that partially halogenated hydantoins exhibit superior antimicrobial efficacy and decreased performance additive decomposition rates than fully halogenated hydantoins, such as dichlorodimethyl hydantoin (DCDMI). Partially halogenated hydantoins are solutions containing monochlorohydantoin and, optionally, dihalogenated hydantoin or non-halogenated hydantoin.

The present invention is a method of reducing slime in a circulating water slurry comprising organic matter and one or more performance additives, such as optical brighteners, while minimizing decomposition of the performance additives. The method comprises adding one or more partially halogenated hydantoins, such as Cl<sub>1</sub>-chlorodimethyl hydantoin, to the slurry. The concentration of partially halogenated hydantoin maintained in the slurry generally ranges from about 0.01 to about 50 ppm (expressed as Cl<sub>1</sub>). This method is particularly useful for circulating water slurries in paper processing.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-4-

**DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION**

The inventors have discovered that in circulating water slurries containing a performance additive, partially halogenated hydantoins provide superior microbiocidal efficacy per mole of halogen consumed by the performance additive compared to their fully halogenated analogs.

The term "partially halogenated hydantoin" is defined herein as a solution, which may be a liquid, such as an aqueous slurry, or solid, containing halogenated hydantoins and, optionally, non-halogenated hydantoins having a degree of halogenation greater than 0 but less than 2. The degree of halogenation is the average number of halogen atoms associated with each hydantoin molecule in the solution. Generally, a halogenated hydantoin having a degree of halogenation of  $0 < x < 1$  is a mixture of (non-halogenated) hydantoin and monohalo hydantoin at a molar ratio of 1-x:x. A halogenated hydantoin having a degree of halogenation of  $1 < x < 2$  is generally a mixture of monohalo hydantoin and dihalo hydantoin at a molar ratio of 2-x:x-1. For example, a solution having an average of 1.5 chlorine atoms associated with each hydantoin molecule, *i.e.*, Cl<sub>1.5</sub> hydantoin, has a degree of halogenation of 1.5. A solution containing Cl<sub>1.5</sub> hydantoin is a mixture of monochloro hydantoin and dichloro hydantoin at a molar ratio of 1:1. Another example of a partially halogenated hydantoin is Cl<sub>0.9</sub> hydantoin, which is a mixture of hydantoin and monochloro hydantoin at a molar ratio of 0.1:0.9. The term "solution" as used herein includes, but is not limited to, solids, liquids, and gases.

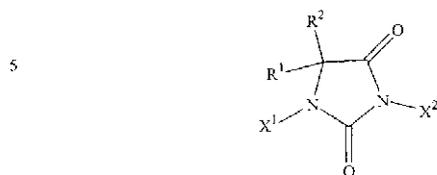
The partially halogenated hydantoin may be an X<sub>n</sub> dialkyl hydantoin, where X is chlorine, bromine, iodine, or a combination thereof and  $0 < n < 2$ . According to a preferred embodiment, n ranges from about 0.5 to about 1.5. According to another preferred embodiment, n ranges from about 0.8 to about 1.2. According to yet another preferred embodiment, n is greater than 0.2 but less than 1. According to yet another preferred embodiment, n is greater than 0.75 but less than 0.95. According to yet another preferred embodiment, n is greater than 1 but less than 2. According to yet another preferred embodiment, n is greater than 1.05 but less than 1.4, 1.2, or 1.1. According to yet another preferred embodiment, n is about 0.9 or 1.1. According to yet another preferred embodiment, n is about 1.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-5-

The alkyl moieties of the partially halogenated hydantoin may be the same or different. A suitable hydantoin has the formula



10 where  $X^1$  and  $X^2$  are independently hydrogen or halogen and  $R^1$  and  $R^2$  are independently linear or branched  $C_1$ - $C_{10}$  alkyl.  $R^1$  and  $R^2$  may be the same or different.  $R^1$  and  $R^2$  are preferably a  $C_1$ - $C_4$  alkyl.

The partially halogenated hydantoin is preferably  $X_{(2,0)}$  di- $(C_1$ - $C_{10})$  alkyl hydantoin, more preferably  $X_{(2,0)}$  di- $(C_1$ - $C_4)$  alkyl hydantoin, and most preferably  $X_{(2,0)}$  dimethyl hydantoin or  $X_{(1,4)}$  methylethyl hydantoin. Preferred partially halogenated hydantoin include, but are not limited to,  $Cl_{(5,5)}$ -5,5-dimethyl hydantoin,  $Cl_{(6,5)}$ -5,5-dimethyl hydantoin,  $Cl_{(1,9)}$ -5,5-dimethyl hydantoin, monochloro-5,5-dimethyl hydantoin (MCDMH),  $Br_{(9,5)}$ -5,5-dimethyl hydantoin, monobromo-5,5-dimethyl hydantoin (MBDMH),  $Cl_{(1,5)}$ -methyl-5-ethyl hydantoin,  $Cl_{(6,5)}$ -methyl-5-ethyl hydantoin,  $Cl_{(1,1)}$ -5-methyl-5-ethyl hydantoin,  $Cl_{(1,5)}$ -5-methyl-5-ethyl hydantoin, monochloro-5-methyl-5-ethyl hydantoin,  $Br_{(9,5)}$ -5-methyl-5-ethyl hydantoin, monobromo-5-methyl-5-ethyl hydantoin, and any combination of any of the foregoing. Special mention is made of  $Cl_{(0,9)}$ -chloro-5,5-dimethyl hydantoin,  $Cl_{(6,5)}$ -methyl-5-ethyl hydantoin,  $Cl_{(1,1)}$ -chloro-5,5-dimethyl hydantoin, and  $Cl_{(1,1)}$ -5-methyl-5-ethyl hydantoin.

25 Another preferred partially halogenated hydantoin is  $Cl_aBr_b$ -5,5-dimethyl hydantoin, where a and b independently range from about 0.1 to about 1 and the sum of a and b is less than 1, 1.5, or 2. Preferably, a ranges from about 0.5 to about 1 and b ranges from about 0.1 to about 0.5. A preferred partially halogenated hydantoin of this formula is  $Cl_{(0.75)}Br_{(0.25)}$ -5,5-dimethyl hydantoin.

30 The partially halogenated hydantoin may be a solid. The term "solid" includes, but is not limited to, powders, granules, tablets, briquettes and slurries. Unlike

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-6-

prior two-component liquid slimicides, such as the hydantoin and hypochlorite solutions described in U.S. Patent No. 5,565,109, processing with solid partially halogenated hydantoins has the following advantages.

- (1) Only one feeding/pumping system is required.
- 5 (2) No mixing device is required.
- (3) Only one stock of material needs to be stored.
- (3) Solid spills are more easily contained and reduce the chance of release of chemicals into the environment compared to liquid spills.
- (4) Transfer lines for partially halogenated hydantoins remain non-  
10 toxic and non-hazardous, since the active halogen concentration in the diluted solutions containing partially halogenated hydantoins is relatively low and the pH of the diluted solutions is near neutral.

Furthermore, concentrates of the partially halogenated hydantoin may contain greater concentrations of active ingredient than typical liquid slimicidal  
15 concentrates. For example, a solid concentrate of partially halogenated hydantoin may contain 43% by weight of the partially halogenated hydantoin (expressed as  $Cl_2$ ) based upon 100% total weight of concentrate. In contrast, liquid concentrates of sodium hypochlorite typically comprise only about 12% by weight of active ingredient based upon 100% total weight of concentrate. Additionally, the partially halogenated  
20 hydantoins of the present invention are stable, unlike most bleaches currently sold.

The amount of the partially halogenated hydantoin added to the slurry is generally sufficient to maintain the concentration of partially halogenated hydantoin in the slurry at from about 0.01 to about 50 ppm (expressed as  $Cl_2$ ). The concentration of  
25 partially halogenated hydantoin maintained in the slurry is typically a slimicidally effective amount. Preferably, the concentration of partially halogenated hydantoin maintained in the slurry is from about 0.1 to about 5 ppm (expressed as  $Cl_2$ ).

The partially halogenated hydantoin may be added directly to the circulating water slurry as a solid or as an aqueous solution. The concentration of  
30 partially halogenated hydantoin in such an aqueous solution typically ranges from about 0.001 to about 2% by weight and preferably from about 0.005 to about 0.2% by weight,

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-7-

based upon 100% weight of total solution. The partially halogenated hydantoin may be added as a solid to the circulating water slurry.

The partially halogenated hydantoin may also be mixed with a biodispersant, including, but not limited to, any of those described below, prior to being added to the circulating water slurry. The biodispersant enhances the efficacy of the partially halogenated hydantoin as a slimicide and assists in maintaining the surfaces of the container in which the slurry is contained clean. Generally, such a mixture contains from about 80 to about 99.99% by weight of partially halogenated hydantoin and from about 0.01% to about 20% by weight of biodispersant, based upon 100% total weight of mixture. According to another embodiment, the mixture contains from about 90 to about 99.99% by weight of partially halogenated hydantoin and from about 0.01% to about 10% by weight of biodispersant, based upon 100% total weight of mixture.

The partially halogenated hydantoin may be prepared in solution by mixing the monohalogenated hydantoin with the non-halogenated hydantoin and/or the dihalogenated hydantoin at an appropriate molar ratio to obtain the desired degree of halogenation.

Partially halogenated hydantoins may be prepared in solid form by the following method. An aqueous solution of the desired non-halogenated hydantoin(s) at the desired mole ratios is prepared, such as by the method described in U.S. Patent No. 4,560,766, which is hereby incorporated by reference. The solution may optionally contain a desired molar concentration of bromide or iodide if a bromine or iodine containing hydantoin is desired. This solution is halogenated with chlorine gas or another oxidant (such as sodium hypochlorite) which has a higher oxidation potential than bromide or iodide if either is present. This causes the bromide or iodide present (if any) to be converted to an oxidation state of +1 and it to bond to the hydantoin. Any excess chlorine based oxidant introduced will also bind to the hydantoin. The oxidant, such as chlorine gas, may be introduced into the solution by any method known in the art, such as bubbling it into the solution. The amount of oxidant added is that which is desired in the final formulation. The solution is precipitated or dried in order to isolate the resulting partially halogenated hydantoin mixture. The partially halogenated hydantoin mixture

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-8-

may be further purified by methods known in the art, such as by filtering or centrifugation.

For example,  $\text{Cl}_{0.85}\text{Br}_{0.24}$  hydantoin containing a mixture of 5,5-methylethylhydantoin (MEH) and 5,5-dimethylhydantoin (DMH) may be prepared as follows. A solution containing 0.2 moles of MEH and 0.8 moles of DMH is prepared. 0.25 moles of sodium bromide is added to the solution. The solution is then halogenated with 1.1 moles of chlorine gas. The resulting partially halogenated hydantoin is isolated. The molar ratio of MEH to DMH in the resulting mixture is 0.2:0.8.

Another method for preparing partially halogenated hydantoins in solid form is as follows. An aqueous solution of the desired non-halogenated hydantoin(s) at the desired mole ratios is prepared. An appropriate amount of dihalogenated hydantoin is added and the solution is stirred until equilibrium is reached, such as, for example, for about 4 hours at about 22° C. The solution is precipitated or dried and the partially halogenated hydantoin is isolated.

For example, a mole of  $\text{Cl}_{1.5}$  hydantoin may be prepared as follows. A solution containing 0.25 moles of 5,5-dimethylhydantoin is prepared. 0.75 moles of 1,3-dichloro-5,5-dimethylhydantoin is added to the solution. The resulting solution is stirred for 4 hours at room temperature. The partially halogenated hydantoin is then isolated by precipitation or drying. This method is also described in Petterson, R. C., and Grzeskowiak, V., *J. Org. Chem.*, 24,1414 (1959) and Corral, R. A., and Orazi, O. O., *J. Org. Chem.*, 28, 1100 (1963), both of which are hereby incorporated by reference.

The slurry may be, for example, a papermaking slurry or white water. The slurry may also contain other slimicides as known in the art. In an alternative embodiment, the slurry comprises a slimicidally effective amount of partially halogenated hydantoin and another slimicide.

The performance additive may be any known in the art, such as optical brighteners, dyes, sizing, wet strength additives, dry strength additives, retention aids, drainage aids, biodispersants, and any combination of the foregoing. The term "performance additive" is defined herein as an additive which increases the quality and/or quantity of the product being prepared in the circulating water slurry or the (time or cost) efficiency of a process which uses the circulating water slurry. Suitable performance

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-9-

additives include, but are not limited to, those described in Papemaking Chemistry, Ed. Neimo, L., Papet Oy (1999); Scott, W. E., Wet End Chemistry, TAPPI Press (1992); and Wet- and Dry-strength Additives - Application, Retention, and Performance, Ed. Spence, G., TAPPI Press (1999), which are hereby incorporated by reference. One class of  
5 performance additives is known as performance polymers. Examples of performance polymers include, but are not limited to, polymeric sizing, polymeric wet strength additives, polymeric dry strength additives, polymeric retention aids, polymeric drainage aids, polymeric biodispersants, and the like.

The optical brightener may be any known in the art. Suitable optical  
10 brighteners include, but are not limited to, sulfonated stilbenes, such as Tinopal® ABP available from Ciba-Geigy AG of Basel, Switzerland; sulfonated biphenyls; and any combination of any of the foregoing. The slurry typically comprises a brightening effective amount of the optical brightener. The concentration of optical brightener in the slurry preferably ranges from about 0.01 to about 200 ppm (active) and more preferably  
15 from about 1 to about 20 ppm.

The sizing may be any known in the art. Sizing is generally used to impart resistance to the paper to wetting and penetration by liquids. A non-limiting example of a sizing is alkyl ketene dimer (AKD), available as Hercon 70<sup>®</sup> from Hercules Inc. of  
20 Wilmington, DE. In paper processing, the slurry typically comprises an effective amount of sizing to increase the wetting and/or penetration resistance of the paper being processed. The concentration of sizing in the slurry preferably ranges from about 1 to about 100 ppm (active) and more preferably from about 5 to about 50 ppm.

The wet strength additive may be any known in the art. Wet strength additives generally increase the wet strength of the paper. A non-limiting example of a  
25 wet strength additive is poly (amido-amine)-epichlorohydrin (PAE), available as Discostrength<sup>®</sup> 5807 from Callaway Chemical Co. of Columbus, GA. The slurry typically comprises a wet strength increasing effective amount of the wet strength additive. The concentration of wet strength additive in the slurry preferably ranges from about 1 to about 1,000 ppm (active) and more preferably from about 5 to about 100 ppm.

30 The dry strength additive may be any known in the art. Dry strength additives generally increase the dry strength of the paper. Two non-limiting examples of

WO 01/55036

PCT/US81/02972

-10-

dry strength additives are anionic polyacrylamide (A-PAM), available as Accostrength 85<sup>®</sup> from Cytec Industries Inc. of West Paterson, NJ, and cationic starch (C-Starch), available as Redibond 5330<sup>®</sup> from National Starch & Chemical Company of Bridgewater, NJ. The slurry typically comprises a dry strength increasing effective amount of the dry strength additive. The concentration of dry strength additive in the slurry preferably ranges from about 1 to about 500 ppm (active) and more preferably from about 5 to about 200 ppm.

The retention aid may be any known in the art. Retention aids generally improve the retention of fillers and fines to the paper sheet. A non-limiting example of a retention aid is cationic PAM (C-PAM), available as Accurac 182-RS<sup>®</sup> from Cytec Industries Inc. of West Paterson, NJ. In paper processing, the slurry typically comprises an effective amount of the retention aid to improve the retention of fillers and/or fines to the paper sheet. The concentration of retention aid in the slurry preferably ranges from about 0.1 to about 10 ppm (active) and more preferably from about 0.2 to about 5 ppm.

The drainage aid may be any known in the art. Drainage aids facilitate water removal from the forming paper sheet. In paper processing, the slurry typically comprises an effective amount of the drainage aid to facilitate water removal from the forming paper. The concentration of drainage aid in the slurry preferably ranges from about 1 to about 500 ppm (active) and more preferably from about 5 to about 200 ppm.

The biodispersant may be any known in the art, such as those disclosed in U.S. Patent No. 5,603,941, which is hereby incorporated by reference. Biodispersants are substances that aid in the removal or inhibition of the formation of biofilms.

Biodispersants are typically surfactants and preferably surfactants with some, but relative to a typical biocide slight, independent biocidal effects. Suitable biodispersants include those in the solid form. Non-limiting examples of biodispersants include surfactants, such as sulfosuccinate and sulfacetate surfactants (including, but not limited to, sodium dioctylsulfosuccinate (SDSS).

disodium lauryl sulfosuccinate, sodium lauryl sulfacetate, or a combination thereof). The slurry typically comprises an amount of biodispersant sufficient to remove or inhibit the formation of biofilms. The concentration of biodispersant in the slurry preferably

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-11-

ranges from about 0.1 to about 100 ppm (active) and more preferably from about 1 to about 5 ppm.

Typical slurries in paper applications contain from 0.2 to 18% by weight of organic matter, based upon 100% total weight of slurry. The organic matter is typically comprised of pulp fiber and fillers and adjuvants, such as sizing and starch. Generally, the organic matter comprises from about 90 to about 99 percent by weight of cellulose fiber, based upon 100% total weight of organic matter.

Generally, the pH of the slurry ranges from about 4.5 to about 10 and is preferably from about 5 to about 8.5.

The following examples are intended to describe the present invention without limitation.

#### Example 1

The decomposition rate of the optical brightener Tinopal<sup>®</sup> ABP-A Liquid, which is a sulfonated stilbene available from Ciba-Geigy AG of Basel, Switzerland, in the presence of each of the slimicides in Table 1 below was determined as follows.

Cl<sub>10</sub>-5,5-dimethyl hydantoin was prepared by mixing a 5.25% (by weight) sodium hypochlorite (NaOCl) mixture, available as Clorox<sup>®</sup> Bleach, with 5,5-dimethyl hydantoin (DMH), available from Lonza Inc. of Fair Lawn, N.J., at a molar ratio of DMH to NaOCl of about 1.0:0.9.

The slimicide from Table 1 and the optical brightener were mixed in tap water at a temperature of about 20° C and a pH of about 7-8. The mixture was stirred on a stir plate with aliquots taken at regular intervals over 2 hours and measured for optical brightener concentration and residual slimicide.

The initial concentration of slimicide was about 2.0 ppm (expressed total halogen as Cl<sub>2</sub>). The initial concentration of optical brightener was about 10 ppm active.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-12-

Table 1

Slimicide	Chlorine:Hydantoin Ratio	Optical Brightener Decomposition Rate (ppm/min)
5 Cl <sub>2</sub> -3,5-dimethylhydantoin	0.9:1	0.04
Dantochlor <sup>®1</sup>	2:1	0.5
Sodium Hypochlorite Solution <sup>2</sup>	-	0.6

- 10 <sup>1</sup> - Dantochlor<sup>®</sup> is a mixture of 15.1% (w/w) dichloromethylethyl hydantoin and 81.1% (w/w) dichlorodimethyl hydantoin and is available from Lonza Inc. of Fair Lawn, N.J.
- <sup>2</sup> - The sodium hypochlorite solution is a 5.25% (by weight) solution of NaOCl, which is sold commercially as Clorox<sup>®</sup> Bleach.

15 Example 2

The bactericidal efficacy of the slimicides in Table 1 was determined as follows.

- White water was obtained from a Northeastern paperboard mill. The pH of the white water was about 6.5-7.5. The consistency of the white water was typically 0.1-0.2%. The furnish pulp was approximately 30% mixed, 15% chip, 15% corrugated, and 15% newspaper. The white water contained the sizing alkyl ketene dimer (AKD). The test organisms were those native to the white water.

- The slimicide was added at a concentration of from about 15 to about 20 ppm (expressed as Cl<sub>2</sub>) to the white water. The white water was then incubated for 3 hours at 37° C. The test conditions were based on ASTM E 600-91 and ASTM E 1839-96. Bacterial counts were performed using tryptone glucose extract agar by known pour plate techniques. DIFCO D/E Neutralizing Broth was used as the first serial dilution tube for biocide neutralization.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-13-

The results are shown in Table 2 below. The ratio of the bactericidal efficacy to the optical brightener decomposition rate is also shown in Table 2.

Table 2

5	Slimicide	Halogen to Hydantoin Ratio	Bactericidal Efficacy (log cfu/ml reduction in 3 hours)	Ratio of Bactericidal Efficacy to Optical Brightener Decomposition Rate
	Cl <sub>9,8</sub> -5,5-dimethyl hydantoin	0.9:1	3.9	98
	Dantochlor®	2:1	3.0	6
10	Sodium Hypochlorite Solution	-	0.4	<0.7

These results show that the partially halogenated Cl<sub>9,8</sub>-5,5-dimethyl hydantoin composition, when compared to the fully halogenated analogue provides an enhanced bacterial efficacy rate and an enhanced ratio of bactericidal efficacy to optical brightener decomposition rate.

WO 01/55036

PCT/U501/02972

-14-

Example 3

The procedure in Example 1 was repeated with the slimicides in Table 3 below. The results are shown in Table 3.

Sodium hypobromite (NaOBr) was prepared by mixing a 5.25% (by weight) sodium hypochlorite (NaOCl) mixture, available as Clorox® Bleach, with sodium bromide at a molar ratio of sodium bromide to NaOCl of about 1.1:1.0.

Br<sub>0.9</sub>-5,5-dimethyl hydantoin was prepared by mixing the NaOBr mixture with 5,5-dimethyl hydantoin (DMH), which is available from Lonza Inc. of Fair Lawn, N.J., at a molar ratio of DMH to NaOBr of 1.0:0.9.

Table 3

Slimicide	Bromine:Hydantoin Ratio	Optical Brightener Decomposition Rate (ppm/min)
Br <sub>0.9</sub> -5,5-dimethyl hydantoin	0.9:1	1.9
NaOBr	-	>3.1

These results show that the partially halogenated Br<sub>0.9</sub>-5,5-dimethyl hydantoin composition, when compared to the free halogen analogue, exhibits a decreased optical brightener decomposition rate.

Example 4

125 mL solutions containing 2.0 ppm (expressed total halogen as Cl<sub>2</sub>) of Cl<sub>0.9</sub>-5,5-dimethyl hydantoin, Dantochlor®, sodium hypochlorite, Dantobrom®, or sodium hypobromite and a performance additive described in Table 4 were prepared by mixing the appropriate amounts of the ingredients in tap water at a temperature of about 37° C and a pH of about 8.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-15-

Table 4

Type of Performance Additive	Performance Additive	Active Concentration in the Solution (ppm)
5 Wet Strength Additive	Poly (amidoamine)-epichlorohydrin (PAE) <sup>3</sup>	100
Dry Strength Additives	Anionic polyacrylamide (A-PAM) <sup>4</sup>	50
	Cationic Starch (C-Starch) <sup>5</sup>	100
Retention Aid	Cationic PAM (C-PAM) <sup>6</sup>	4
10 Sizing	Alkyl ketene dimer (AKD) <sup>7</sup>	10

<sup>3</sup> - A 12.5% active mixture of poly(amidoamine)-epichlorohydrin (PAE) is available as as Discostrength<sup>®</sup> 5807 from Callaway Chemical Co. of Columbus, GA.

<sup>4</sup> - A 22% active mixture of anionic polyacrylamide (A-PAM) is available as Accostrength 85<sup>®</sup> from Cytec Industries Inc. of West Patterson, NJ.

15 <sup>5</sup> - A 40% active mixture of cationic Starch (C-Starch) is available as Redibond 5330<sup>®</sup> from National Starch & Chemical Company of Bridgewater, NJ.

<sup>6</sup> - A 30% active mixture of cationic PAM (C-PAM) is available as Accurac 182-RS<sup>®</sup> from Cytec Industries Inc. of West Patterson, NJ.

20 <sup>7</sup> - A 12% active mixture of alkyl ketene dimer (AKD) is available as Hercon 70<sup>®</sup> from Hercules Inc. of Wilmington, DE.

The degeneration of the performance additives tested was determined by measuring the residual oxidant (halogen) concentrations of the solutions over time as follows. The tests were performed in a water bath maintained at 37° C and an orbital shaker in order to keep the performance additives dispersed in the solutions. Aliquots were taken at regular intervals over a 30 minute period and measured for residual slimicide concentrations using the standard diethyl-p-phenylene diamine (DPD) methodology described in Palin, A. T., Chemistry and Control of Modern Chlorination.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-16-

La Motte Chemical (1973). The oxidant (halogen) loss rates were determined from first order linear regression plots of the residual oxidant (halogen) concentrations over time. The results are shown in Table 5.

5

Table 5

Slimicide	Halogen to Hydantoin Ratio	Oxidant (Halogen) Loss Rate (ppm/min)				
		PAE	A-PAM	C-Starch	C-PAM	AKD
Cl <sub>2</sub> -5,5-dimethyl hydantoin*	0.9:1	0.020	0.001	0.003	0.001	0.001
Dantochlor®	2:1	0.026	0.000	0.006	0.006	0.005
NaOCl*	-	0.034	0.003	0.011	0.039	0.005
Dantobrom**	2:1	0.063	0.020	0.010	0.021	0.009
NaOBr*	-	0.103	0.029	0.010	0.025	0.003

15 \* - These slimicides were prepared as described in Examples 1 and 3.

\*\* - Dantobrom® is Cl<sub>2</sub>/Br<sub>2</sub> hydantoin where the hydantoin is a 20:80 weight ratio of 5-ethyl-5-methyl-hydantoin and 5,5-dimethylhydantoin. Dantobrom® is available from Lonza, Inc. of Fair Lawn, NJ.

20

## Example 5

The bactericidal efficacy of each slimicide in Table 6 was determined according to the procedure described in Example 2, except the incubation time was 30 minutes instead of 3 hours and the initial concentration of slimicide was about 20 ppm (expressed as Cl<sub>2</sub>).

25

The bactericidal efficacy rate of each slimicide was determined by dividing the observed log reduction in the bacterial count by the 30 minute contact time. The bactericidal efficacy rate at 2 ppm of slimicide (expressed as Cl<sub>2</sub>) was extrapolated from

WO 01/58036

PCT/US01/02972

-17-

the results for 20 ppm of slimicide (expressed as Cl<sub>2</sub>) by assuming a first order behavior. In other words, the bactericidal efficacy rate at 2 ppm of slimicide was estimated to be one-tenth that at 20 ppm of slimicide.

The results are shown in Table 6.

5

Table 6

Slimicide	Halogen to Hydantoin Ratio	Bactericidal Efficacy (log cfu/ml reduction in 30 minutes)	Bactericidal Efficacy Rate (log cfu/ml reduction per minute)	Extrapolated Bactericidal Efficacy Rate (at 2 ppm of Slimicide) (log cfu/ml reduction per minute)
Cl <sub>2</sub> -5,5-dimethyl hydantoin*	0.9:1	3.96	0.132	0.0132
Dantochlor <sup>®</sup>	2:1	3.75	0.125	0.0125
NaOCl*	-	0.42	0.014	0.0014

10

\* - These slimicides were prepared as described in Example 1.

15

Example 6

The ratio of bactericidal efficacy to oxidant loss rate was calculated for the slimicides and performance additives in Table 7 based on the results in Tables 5 and 6 above. The ratio was calculated by dividing the extrapolated bactericidal efficacy rate at 2 ppm of the slimicide in Table 6 by its oxidant loss rate in Table 5. Where the bactericidal efficacy rate of a slimicide was below the detection limit of 0.001 ppm per minute, the bactericidal efficacy rate was assumed to be 0.001 ppm per minute.

20

The results are shown in Table 7.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-18-

Table 7

Slimicide	Halogen to Hydantoin Ratio	Ratio of Bactericidal Efficacy Rate to Oxidant Loss Rate (log cfu/ml reduction per ppm)				
		PAE	A-PAM	C-Starch	C-PAM	AKD
Cl <sub>0.5</sub> -5,5-dimethyl hydantoin	0.9:1	0.67	13.2	4.4	13.2	13.2
Dantochlor <sup>®</sup>	2:1	0.48	>12.5	2.1	2.1	2.5
NaOCl	-	0.04	0.5	0.1	0.04	0.3

- 10 These results show that Cl<sub>0.5</sub>-5,5-dimethyl hydantoin is more effective in the presence of performance additives which degenerate oxidants than the fully chlorinated hydantoin and sodium hypochlorite.

Example 7

- 15 The bactericidal efficacy and bacterial efficacy rate of each slimicide in Table 8 below was determined according to the procedure described in Example 5. The results are shown in Table 8.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-19-

Table 8

Slimicide	Halogen to Hydantoin Ratio	Bactericidal Efficacy (log cfu/ml reduction in 30 minutes)	Bactericidal Efficacy Rate (log cfu/ml reduction per minute)	Extrapolated Bactericidal Efficacy Rate (at 2 ppm of Slimicide) (log cfu/ml reduction per minute)
5 Cl <sub>2</sub> -5,5-dimethyl hydantoin*	1:1	3.96	0.132	0.0132
Dantobrom <sup>®</sup>	2:1	3.12	0.104	0.0104
NaOBr*	-	0.07	0.002	0.0002

\* - These slimicides were prepared as described in Examples 1 and 3.

10

Example 8

The ratio of bactericidal efficacy to oxidant loss rate was calculated for the slimicides and performance additives in Table 9 based on the results in Tables 5 and 8 above according to the procedure described in Example 6.

15

The results are shown in Table 9.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-20-

Table 9

Slimicide	Halogen to Hydantoin Ratio	Ratio of Bactericidal Efficacy Rate to Oxidant Loss Rate (log cfu/ml reduction per ppm)				
		PAE	A-PAM	C-Starch	C- PAM	AKD
		Cl <sub>2</sub> -5,5- dimethyl hydantoin	0.9:1	0.67	13.2	4.4
Dantobrom <sup>®</sup>	2:1	0.17	0.52	1.0	0.49	1.2
NaOBr	-	0.002	0.007	0.02	0.008	0.07

10 These results show that Cl<sub>2</sub>-5,5-dimethyl hydantoin is more effective in the presence of performance additives which degenerate oxidants than the fully halogenated hydantoin Dantobrom<sup>®</sup> and sodium hypobromite.

#### Example 9

15 The bactericidal efficacy of each slimicide in Table 10 was determined according to the procedure described in Example 2, except the initial concentration of slimicide was about 10 ppm (expressed as Cl<sub>2</sub>).

The microbiocidal efficacy rate of each slimicide was determined by dividing the observed log reduction in the bacterial count by the 180 minute contact time. 20 The efficacy rate at 2 ppm of slimicide (expressed as Cl<sub>2</sub>) was extrapolated from the results for 10 ppm of slimicide (expressed as Cl<sub>2</sub>) by assuming a first order behavior. In other words, the efficacy rate at 2 ppm of slimicide was estimated to be one-fifth that at 10 ppm of slimicide.

The results are shown in Table 10.

25

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-21-

Table 10

Slimicide	Halogen to Hydantoin Ratio	Bactericidal Efficacy (log cfu/ml reduction in 180 minutes)	Bactericidal Efficacy Rate (log cfu/ml reduction per minute)	Extrapolated Bactericidal Efficacy Rate (at 2 ppm of Slimicide) (log cfu/ml reduction per minute)
Cl <sub>0.5</sub> dimethyl hydantoin <sup>9</sup>	0.5:1	4.13	0.023	0.0046
Dantochlor <sup>8</sup>	2:1	3.77	0.021	0.0042
Cl <sub>0.75</sub> Br <sub>0.25</sub> dimethyl hydantoin <sup>10</sup>	1:1	3.61	0.020	0.0040
Dantobrom <sup>8</sup>	2:1	1.50	0.008	0.0017

10

<sup>9</sup> - Cl<sub>0.5</sub> dimethyl hydantoin was prepared by mixing sodium hypochlorite (NaOCl) with 5,5-dimethyl hydantoin (DMH) at a molar ratio of NaOCl to DMH of about 0.5:1.0.

<sup>10</sup> - Cl<sub>0.75</sub>Br<sub>0.25</sub> dimethyl hydantoin was prepared by mixing sodium hypochlorite (NaOCl), sodium hypobromite (NaOBr) (prepared as described in Example 3), and 5,5-dimethyl hydantoin (DMH) at a molar ratio of NaOCl:NaOBr:DMH of about 0.75:0.25:1.0.

The ratio of bactericidal efficacy to oxidant loss rate was calculated by the procedure described in Example 6 for the slimicides and performance additives in Table 11. For calculating purposes, the oxidant loss rates for Dantochlor<sup>8</sup> described in Table 5 were used for Cl<sub>0.5</sub> dimethyl hydantoin. Also, the oxidant loss rates for Dantobrom<sup>8</sup> described in Table 5 were used for Cl<sub>0.75</sub>Br<sub>0.25</sub> dimethyl hydantoin.

20

The results are shown in Table 11.

-22-

Table 11

Sulfimicide	Halogen to Hydantoin Ratio	Ratio of Bactericidal Efficacy Rate to Oxidant Loss Rate (log cfu/ml reduction per ppm)				
		PAF	A-PAM	C-Starch	C-PAM	AKD
Cl <sub>0,3</sub> dimethyl hydantoin	0.5:1	0.18	> 4.6	0.77	0.77	0.92
5 Dantochlor <sup>®</sup>	2:1	0.16	<4.2	0.7	0.7	0.84
Cl <sub>0,75</sub> Br <sub>0,25</sub> dimethyl hydantoin	1:1	0.063	0.20	0.4	0.19	0.44
10 Dantobrom <sup>®</sup>	2:1	0.026	0.085	0.17	0.08	0.19

These results show that Cl<sub>0,3</sub> dimethyl hydantoin is more effective in the presence of performance additives which degenerate oxidants than Dantochlor<sup>®</sup> and Dantobrom<sup>®</sup>. These results also show that Cl<sub>0,75</sub>Br<sub>0,25</sub> dimethyl hydantoin is more effective in the presence of performance additives which degenerate oxidants than Dantobrom<sup>®</sup>, which contains twice as much chlorine and bromine per mole of hydantoin.

All patents, publications, applications, and test methods mentioned above are hereby incorporated by reference. Many variations of the present matter will suggest themselves to those skilled in the art in light of the above detailed description. All such obvious variations are within the patented scope of the appended claims.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-23-

What is claimed is:

- 1                   1. A method of reducing slime in a circulating water slurry comprising  
2 organic matter and a performance additive, while minimizing decomposition of the  
3 performance additive, the method comprising adding partially halogenated hydantoin to  
4 the slurry, wherein the concentration of partially halogenated hydantoin maintained in the  
5 slurry is from about 0.01 to about 50 ppm (expressed as Cl<sub>2</sub>).
  
- 1                   2. The method of claim 1, wherein the performance additive is a  
2 performance polymer.
  
- 1                   3. The method of claim 1, wherein the performance additive is selected  
2 from the group consisting of optical brighteners, dyes, sizings, wet strength additives, dry  
3 strength additives, retention aids, drainage aids, biodispersants, and any combination of  
4 any of the foregoing.
  
- 1                   4. The method of claim 3, wherein the performance additive is an optical  
2 brightener.
  
- 1                   5. The method of claim 4, wherein the optical brightener is selected from  
2 the group consisting of sulfonated stilbenes, sulfonated biphenyls, and any combination of  
3 any of the foregoing.
  
- 1                   6. The method of claim 3, wherein the performance additive is a  
2 biodispersant.
  
- 1                   7. The method of claim 1, wherein the partially halogenated hydantoin is  
2 X<sub>n</sub>, dialkylhydantoin, where X is chlorine, bromine, iodine, or a combination thereof and  
3 0<n<2.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-24-

- 1                   8. The method of claim 7, wherein the partially halogenated hydantoin is  
2  $X_{(2-n)}$  di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl hydantoin.
- 1                   9. The method of claim 8, wherein the partially halogenated hydantoin is  
2  $X_{(2-n)}$  di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl hydantoin.
- 1                   10. The method of claim 9, wherein the partially halogenated hydantoin is  
2  $X_{(2-n)}$  5,5-dimethyl hydantoin.
- 1                   11. The method of claim 9, wherein the partially halogenated hydantoin is  
2  $X_{(2-n)}$  5-methyl-5-ethyl hydantoin.
- 1                   12. The method of claim 7, wherein n is from about 0.5 to about 1.5.
- 1                   13. The method of claim 7, wherein n is greater than 0.2 and less than 1.
- 1                   14. The method of claim 7, wherein n is greater than 1 and less than 2.
- 1                   15. The method of claim 1, wherein the partially halogenated hydantoin is  
2 selected from the group consisting of Cl<sub>0-5</sub>-5,5-dimethyl hydantoin, Cl<sub>0-5</sub>-5,5-dimethyl  
3 hydantoin, Cl<sub>1-5</sub>-5,5-dimethyl hydantoin, Cl<sub>1-5</sub>-5,5-dimethyl hydantoin, monochloro-5,5-  
4 dimethyl hydantoin, Br<sub>0-5</sub>-5,5-dimethyl hydantoin, monobromo-5,5-dimethyl hydantoin,  
5 Cl<sub>0-5</sub>-5-methyl-5-ethyl hydantoin, Cl<sub>0-5</sub>-5-methyl-5-ethyl hydantoin, Cl<sub>1-5</sub>-5-methyl-5-ethyl  
6 hydantoin, Cl<sub>1-5</sub>-5-methyl-5-ethyl hydantoin, monochloro-5-methyl-5-ethyl hydantoin,  
7 Br<sub>0-5</sub>-5-methyl-5-ethyl hydantoin, monobromo-5-methyl-5-ethyl hydantoin, and any  
8 combination of any of the foregoing.
- 1                   16. The method of claim 1, wherein the partially halogenated hydantoin is  
2 monochloro-5,5-dimethyl hydantoin.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-25-

1 17. The method of claim 1, wherein the partially halogenated hydantoin is  
2 Cl<sub>9,7</sub>-5,5-dimethyl hydantoin.

1 18. The method of claim 1, wherein the partially halogenated hydantoin is  
2 Cl<sub>10,9</sub>-5,5-dimethyl hydantoin.

1 19. The method of claim 1, wherein the partially halogenated hydantoin is  
2 Cl<sub>11</sub>-5,5-dimethyl hydantoin.

1 20. The method of claim 1, wherein the partially halogenated hydantoin is a  
2 solid.

1 21. The method of claim 1, wherein the partially halogenated hydantoin is  
2 added to the slurry as an aqueous solution.

1 22. The method of claim 1, wherein the concentration of partially  
2 halogenated hydantoin maintained in the slurry is a simicidally effective amount.

1 23. The method of claim 1, wherein the concentration of partially  
2 halogenated hydantoin maintained in the slurry is from about 0.1 to about 5 ppm  
3 (expressed as Cl<sub>2</sub>).

1 24. The method of claim 1, wherein the slurry comprises from about 0.2 to  
2 about 18 percent by weight of organic matter, based upon 100% total weight of slurry.

1 25. The method of claim 1, wherein the organic matter is from about 90 to  
2 about 99 percent by weight wood fiber, based upon 100% total weight of organic matter.

1 26. The method of claim 1, wherein the slurry further comprises a second  
2 simicide.

WO 01/55036

PCT/US01/02972

-26-

1                   27. A method of reducing slime in a circulating water slurry for making  
2 paper, the slurry comprising organic matter and a performance additive, while minimizing  
3 decomposition of the performance additive, the method comprising adding partially  
4 halogenated hydantoin to the slurry, wherein the concentration of partially halogenated  
5 hydantoin maintained in the slurry is from about 0.01 to about 50 ppm (expressed as Cl<sub>2</sub>).

1                   28. In a process for making paper from pulp fiber in a circulating water  
2 slurry, the improvement comprising performing the process in the presence of an  
3 performance additive and partially halogenated hydantoin to reduce slime in the circulating  
4 water slurry while minimizing degradation of the performance additive, wherein the  
5 concentration of partially halogenated hydantoin maintained in the slurry is from about  
6 0.01 to about 50 ppm (expressed as Cl<sub>2</sub>).

1                   29. A method of reducing slime in a circulating water slurry comprising  
2 organic matter and an optical brightener, while minimizing decomposition of the optical  
3 brightener, the method comprising adding partially halogenated hydantoin to the slurry,  
4 wherein the concentration of partially halogenated hydantoin maintained in the slurry is  
5 from about 0.01 to about 50 ppm (expressed as Cl<sub>2</sub>).

1                   30. A method of reducing slime in a circulating water slurry for making  
2 paper, the slurry comprising organic matter and an optical brightener, while minimizing  
3 decomposition of the optical brightener, the method comprising adding partially  
4 halogenated hydantoin to the slurry, wherein the concentration of partially halogenated  
5 hydantoin maintained in the slurry is from about 0.01 to about 50 ppm (expressed as Cl<sub>2</sub>).

1                   31. In a process for making paper from pulp fiber in a circulating water  
2 slurry, the improvement comprising performing the process in the presence of an optical  
3 brightener and partially halogenated hydantoin to reduce slime in the circulating water  
4 slurry while minimizing degradation of the optical brightener, wherein the concentration of  
5 partially halogenated hydantoin maintained in the slurry is from about 0.01 to about 50  
6 ppm (expressed as Cl<sub>2</sub>).

【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
2 August 2004 (02.08.2004)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 01/55036 A3

(51) International Patent Classification: D21H 21/04, (74) Agents: TODARO, John, C. et al.; Darby & Darby P.C.,  
C02F 1/50, 1/76 8th Third Avenue, New York, NY 10022-7513 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/02972 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, HU, ID, IL, IN, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) International Filing Date: 30 January 2001 (30.01.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 601/9,056 31 January 2000 (31.01.2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US): LONZA INC. (US/US); 17-17 Route 208, Fair Lawn, NJ 07410 (US).

Published:  
with international search report

(72) Inventors; and  
(75) Inventor/Applicants (for US only): SWEENEY, Philip, Gordon (US/US); 32 Hillside Road, Hackensack, NJ 07640 (US); LEMKE, Daniel, Wayne (US/US); 346 Heimer Lane, Jersey Shore, PA 17740 (US); LUDENSKY, Michael, Leonid (US/US); 10 Lake Shore Drive South, Randolph, NJ 07869 (US).

(88) Date of publication of the international search report:  
21 February 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 01/55036 A3

(54) Title: PARTIALLY HALOGENATED HYDANTOINS IN SLIME CONTROL.

(57) Abstract: The inventors have discovered that partially halogenated hydantoin exhibit superior antimicrobial efficacy and decreased performance additive decomposition rates than fully halogenated hydantoin, such as dichlorodimethylhydantoin (DCDMH). Partially halogenated hydantoin are solutions containing monochlorohydantoin and, optionally, difluorinated hydantoin or non halogenated hydantoin. The present invention is a method of reducing slime in a circulating water slurry comprising organic matter and one or more performance additives, such as optical brighteners, while minimizing decomposition of the performance additives. The method comprises adding one or more partially halogenated hydantoin, such as Cl<sub>1</sub>-chlorodimethyl hydantoin, to the slurry. The concentration of partially halogenated hydantoin maintained in the slurry generally ranges from about 0.01 to about 50 ppm (expressed as Cl<sub>1</sub>). This method is particularly useful for circulating water slurries in paper processing.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intern. Application No. PCT/US 01/02972
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D21H21/04 C02F1/50 C02F1/76		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and ITC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 D21H C02F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, PAPERCHEM		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Section Ch. Week 199637 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class. CDZ, AN 1996-368915 XP002169825 - & JP 08 176996 A (GREAT LAKES CHEM CORP), 9 July 1996 (1996-07-09) abstract; figure 1	1, 3, 4, 8, 9, 12, 26-31
Y	EP 0 647 596 A (KURITA WATER IND LTD) 12 April 1995 (1995-04-12)  the whole document	1, 3, 4, 8, 9, 12, 26-31
A	US 5 859 040 A (KING VANJA M ET AL) 12 January 1999 (1999-01-12)  - / - -	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claims) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 August 2001		Date of mailing of the international search report 10/09/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentkanal 2 NL - 2580 HW Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 000 01, Fax. (+31-70) 340-3010		Authorized officer Sony, O

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No  
PCT/US 01/02972

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Statement of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant in claim No.
A	US 5 061 373 A (GALLUP DARRELL L) 29 October 1991 (1991-10-29)	
A	US 4 235 599 A (DAVIS THOMAS B ET AL) 25 November 1980 (1980-11-25) cited in the application	

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Patent Family Members

International Application No  
PCT/US 01/02972

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
JP 8176996 A	09-07-1996	NONE	
EP 0647596 A	12-04-1995	JP 7109587 A BR 9404018 A KR 159811 B US 5635575 A US 5624995 A	25-04-1995 13-06-1995 15-01-1999 03-06-1997 29-04-1997
US 5859040 A	12-01-1999	US 5661149 A AU 725628 B AU 1295697 A BR 9612390 A CA 2241859 A CZ 9802042 A EP 0959683 A JP 2000502705 T NO 982998 A SK 87698 A WO 9724031 A	26-08-1997 19-10-2000 28-07-1997 13-07-1999 10-07-1997 11-11-1998 01-12-1999 07-03-2000 27-08-1998 02-12-1998 10-07-1997
US 5061373 A	29-10-1991	US 5024769 A US 5182027 A US 5028340 A US 5167834 A	18-06-1991 26-01-1993 02-07-1991 01-12-1992
US 4235599 A	25-11-1980	BR 8009041 A US 4382799 A	22-12-1981 10-05-1983

Form PCT/US 2001/01 (Rev. 01/2001)

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
	C 0 2 F 1/50	5 3 2 H
	C 0 2 F 1/50	5 4 0 D
	C 0 2 F 1/50	5 4 0 E
	C 0 2 F 1/50	5 5 0 L
	D 2 1 H 17/11	

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72) 発明者 スウィーニー、フィリップ、ジャードン

アメリカ合衆国 ニュージャージー、ハケッツタウン、ヒルサイド ロード 3 2

(72) 発明者 レムク、ダニエル、ウェイン

アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア、ジャージー ショア、ヘイマー レイン 3 4 6

(72) 発明者 ルデンスキー、マイケル、レオニド

アメリカ合衆国 ニュージャージー、ランドルフ、レイク ショア ドライブ サウス 1 0

Fターム(参考) 4L055 AG39 AH21 BD10 EA25 EA30 FA20 FA30