



(51) МПК  
*A01N 43/90* (2006.01)  
*A01N 57/20* (2006.01)  
*A01P 1/00* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2012116402/13, 13.09.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 13.09.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 25.09.2009 US 61/277,540

(43) Дата публикации заявки: 27.10.2013 Бюл. № 30

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
 поиске: US 5385896 A 31.06.1995. GB 2439630  
 A 02.01.2008. WO 2009/015088 A2 29.01.2009.  
 RU 2315722 C1 27.01.2008

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
 национальной фазе: 25.04.2012

(86) Заявка РСТ:  
 US 2010/048566 (13.09.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2011/037773 (31.03.2011)

Адрес для переписки:  
 105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр. 1,  
 секция 1, этаж 3, "Евромаркпат"

(72) Автор(ы):

**Бэй ИНЬ (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**ДАУ ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛЛК  
 (US)**

**(54) СИНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ПРОТИВОМИКРОБНАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к биоцидам. Синергетическая противомикробная композиция содержит: (а) замещенное гидроксиметилом фосфорсодержащее соединение, которое представляет собой соль тетраакис(гидроксиметил) фосфония; и (б) цис-1-(3-хлораллил)-3,5,7-триаза-1-азонийадамтанхлорид. Массовое (а) и (б) в

композиции составляет от 15:1 до 1:15. Для ингибирования роста микроорганизмов в среде, имеющей температуру по меньшей мере 60°C и содержание сульфидов по меньшей мере 4 част./млн добавляют указанную композицию. Изобретение позволяет повысить активность композиции. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 2 табл., 1 пр.

RU 2 523 522 C2

RU 2 523 522 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*A01N 43/90* (2006.01)  
*A01N 57/20* (2006.01)  
*A01P 1/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2012116402/13, 13.09.2010**

(24) Effective date for property rights:  
**13.09.2010**

Priority:

(30) Convention priority:  
**25.09.2009 US 61/277,540**

(43) Application published: **27.10.2013** Bull. № 30

(45) Date of publication: **20.07.2014** Bull. № 20

(85) Commencement of national phase: **25.04.2012**

(86) PCT application:  
**US 2010/048566 (13.09.2010)**

(87) PCT publication:  
**WO 2011/037773 (31.03.2011)**

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,  
seksija 1, ehtazh 3, "Evromarkpat"**

(72) Inventor(s):  
**Behj IN' (US)**

(73) Proprietor(s):  
**DAU GLOUBL TEKNOLODZHIZ LLK (US)**

(54) **SYNERGIC ANTIMICROBIAL COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to biocides. A synergic antimicrobial composition contains: (a) hydroxymethyl-substituted phosphorus-containing compound, which represents tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium salt; and (b) cis-1-(3-chloroallyl)-3,5,7-triaza-1-azonium-adamantane chloride. A weight ratio of (a) and (b)

in the composition constitutes from 15:1 to 1:15. To inhibit growth of microorganisms in a medium, which has a temperature at least 60°C and content of sulphides at least 4 ppm, the said composition is added.

EFFECT: invention makes it possible to increase the composition activity.

10 cl, 2 tbl, 1 ex

C 2  
2 5 2 3 5 2 2  
R U

R U  
2 5 2 3 5 2 2  
C 2

Настоящее изобретение относится к комбинациям биоцидов, а именно к комбинациям, обладающим активностью, которая превышает сумму активностей входящих в них противомикробных соединений при их индивидуальном применении.

5 Применение комбинаций, включающих по меньшей мере два противомикробных соединения, может дать возможность расширять потенциальные рынки, уменьшать используемые концентрации и стоимость, а также снижать уровень отходов. В некоторых случаях поступающие в продажу противомикробные соединения не позволяют эффективно бороться с микроорганизмами (обеспечивать эффективный контроль микроорганизмов) даже при их применении в высоких концентрациях, что обусловлено  
10 либо слабой активностью в отношении определенных типов микроорганизмов, либо относительно медленным противомикробным действием, либо нестабильностью в определенных условиях, например, при высокой температуре и высоком значении pH. Иногда применяют комбинации различных противомикробных соединений для обеспечения общего контроля микроорганизмов или для достижения такого же уровня  
15 контроля микроорганизмов при меньших нормах внесения в конкретных условиях конечного применения. Например, в WO 2009/015088 описаны комбинации солей фосфония и оксазолидинов, однако в этом процитированном документе не предложена ни одна из комбинаций, заявленных в настоящем изобретении. Кроме того, существует необходимость в разработке дополнительных комбинаций противомикробных  
20 соединений, обладающих повышенной активностью, для обеспечения эффективного контроля микроорганизмов. В основу настоящего изобретения была положена задача разработать такие дополнительные комбинации противомикробных соединений.

Краткое изложение сущности изобретения

Настоящее изобретение относится к синергетической противомикробной композиции,  
25 содержащей: (а) замещенное гидроксиметилом фосфорсодержащее соединение, которое выбрано из группы, включающей соли тетракис(гидроксиметил)фосфония и трис(гидроксиметил)фосфин; и (б) цис-1-(3-хлораллил)-3,5,7-триаза-1-азонийадамantanхлорид (СТАС); в которой массовое соотношение замещенного гидроксиметилом  
30 фосфорсодержащего соединения и цис-1-(3-хлораллил)-3,5,7-триаза-1-азонийадамantanхлорида составляет от 15:1 до 1:15.

Подробное описание изобретения

В контексте настоящего описания перечисленные ниже понятия имеют указанные  
35 ниже значения, если из контекста ясно не следует иное. Понятие «противомикробное соединение» относится к соединению, обладающему способностью ингибировать рост или размножение микроорганизмов и/или уничтожать микроорганизмы; в качестве противомикробных соединений можно применять бактерициды, бактериостатики,  
40 фунгициды, фунгистатики, альгициды и альгистатики в зависимости от применяемого уровня доз, системных условий и требуемого уровня контроля микроорганизмов. Понятие «микроорганизм» включает, например, грибы (такие как дрожжевые и плесневые грибы), бактерии и водоросли. В настоящем описании используются следующие сокращения: част./млн обозначает массовые части на миллион (мас./мас),  
45 мл обозначает миллилитр. Если не указано иное, то температуры даны в градусах Цельсия (°C), а проценты представляют собой массовые проценты (мас.%). Процентные содержания противомикробных соединений в композиции, предлагаемой в настоящем изобретении, даны в пересчете на общую массу действующих веществ в композиции, т.е. самих противомикробных соединений, без учета каких-либо количеств растворителей, носителей, диспергирующих средств, стабилизаторов или иных

материалов, которые могут присутствовать в композиции. Замещенное гидроксиметилом фосфорсодержащее соединение выбирают из группы, включающей соли тетраakis (гидроксиметил)фосфония (например, сульфат тетраakis(гидроксиметил)фосфония (THPS) и хлорид тетраakis(гидроксиметил)фосфония) и трис(гидроксиметил)фосфин.

5 Может присутствовать более одного замещенного гидроксиметилом фосфорсодержащего соединения, в этом случае соотношение биоцидов рассчитывают исходя из общего содержания указанных соединений.

В некоторых вариантах осуществления изобретения массовое соотношение замещенного гидроксиметилом фосфорсодержащего соединения и СТАС составляет  
10 от 12:1 до 1:15, в других вариантах от 10:1 до 1:15, в других вариантах от 12:1 до 1:12, в других вариантах от 12:1 до 1:10, в других вариантах от 10:1 до 1:12, в других вариантах от 9:1 до 1:12, в других вариантах от 9:1 до 1:10, в других вариантах от 9:1 до 1:9; в других вариантах от 8:1 до 1:9, в других вариантах от 8:1 до 1:8, в других вариантах от 7,6:1 до 1:8. В некоторых вариантах осуществления изобретения композицию применяют  
15 для предупреждения роста микроорганизмов в среде при повышенных температурах и высоких уровнях сульфидов, а именно при температуре, составляющей по меньшей мере 50°C, и содержании сульфидов, составляющем по меньшей мере 2 част./млн, т.е. в условиях, которые, как правило, имеют место в нефтяных и газовых скважинах. В указанных вариантах осуществления изобретения массовое соотношение замещенного  
20 гидроксиметилом фосфорсодержащего соединения и СТАС составляет от 5:1 до 1:15; в других вариантах от 5:1 до 1:12; в других вариантах от 5:1 до 1:10; в других вариантах от 5:1 до 1:9; в других вариантах от 3:1 до 1:12; в других вариантах от 3:1 до 1:10; в других вариантах от 3:1 до 1:9; в других вариантах от 3:1 до 1:8; в других вариантах от 2:1 до 1:10; в других вариантах от 2:1 до 1:9; в других вариантах от 2:1 до 1:8. В  
25 некоторых вариантах осуществления изобретения среда с повышенной температурой и высоким уровнем сульфидов представляет собой среду, температура которой составляет по меньшей мере 60°C, а уровень сульфидов в которой составляет по меньшей мере 4 част./млн. В некоторых вариантах осуществления изобретения температура составляет по меньшей мере 65°C; в других вариантах по меньшей мере 70°C; в других  
30 вариантах по меньшей мере 75°C; в других вариантах по меньшей мере 80°C. В некоторых вариантах осуществления изобретения среда содержит сульфиды в количестве, составляющем по меньшей мере 5 част./млн, в других вариантах она содержит сульфиды в количестве, составляющем по меньшей мере 6 част./млн, в других вариантах она содержит сульфиды в количестве, составляющем по меньшей мере 7  
35 част./млн, в других вариантах она содержит сульфиды в количестве, составляющем по меньшей мере 8 част./млн, в других вариантах она содержит сульфиды в количестве, составляющем по меньшей мере 9 част./млн, в других вариантах она содержит сульфиды в количестве, составляющем по меньшей мере 10 част./млн. В некоторых вариантах осуществления изобретения имеющая высокую температуру среда с высоким уровнем  
40 сульфидов является анаэробной. В некоторых вариантах осуществления изобретения среда, в которую добавляют противомикробную композицию, содержит сульфатредуцирующие бактерии. В некоторых вариантах осуществления изобретения имеющая высокую температуру среда с высоким уровнем сульфидов содержит сульфатредуцирующие бактерии. В некоторых вариантах осуществления изобретения  
45 среда, в которую добавляют противомикробную композицию, представляет собой водную среду, а именно, среду, содержание воды в которой составляет по меньшей мере 60%, в других вариантах содержание воды составляет по меньшей мере 80%. В некоторых вариантах осуществления изобретения водная среда представляет собой

имеющую высокую температуру среды с высоким уровнем сульфидов.

В некоторых вариантах осуществления изобретения противомикробная композиция практически не содержит оксазолидиновых производных, т.е. она содержит оксазолидиновые производные в количестве, составляющем менее 5% в пересчете на общее содержание обладающих биоцидной активностью ингредиентов, в других вариантах менее 2%, в других вариантах менее 1%, в других вариантах менее 0,5%, в других вариантах менее 0,1%.

В некоторых вариантах осуществления изобретения противомикробную комбинацию, предлагаемую в настоящем изобретении, можно применять для введения в нефтяные и газовые месторождения, в добываемые жидкости, жидкости для гидравлического разрыва пластов и функциональные жидкости, в нефтяные и газовые скважины, системы эксплуатации, разделения, хранения и транспортировки нефти и газа, нефте- и газопроводы, резервуары для нефти и газа, а также в топливо. Комбинация особенно пригодна для обработки жидкостей, которые добавляют в нефтяные или газовые скважины, или которые добывают из них. Композицию можно применять также для контроля микроорганизмов в других промышленных водах и в водах, содержащих примеси/загрязненных примесями, таких как охлаждающая вода, вода для воздухоструйных моющих установок, теплообменников, бойлерная вода, вода для целлюлозно-бумажных заводов, вода, применяемая в других промышленных процессах, балластная вода, сточные воды, жидкости для

металлообрабатывающих предприятий, в латексе, краске, покрытиях, адгезивах, чернилах, соединениях, применяемых для склейки, пигментах, суспензиях на водной основе, средствах личной гигиены и продуктах бытовой химии, таких как детергенты, в системах фильтрации (включая системы обратного осмоса и ультрафильтрации), в жидкостях для обработки унитазов, текстильных изделий, кожи и в системах кожевенного производства, или системах, используемых при этом.

Как правило, содержание действующего вещества в комбинациях биоцидов, предлагаемых в настоящем изобретении, которое необходимо для контроля роста микроорганизмов, составляет от 10 до 5000 част./млн. В некоторых вариантах осуществления изобретения действующие вещества присутствуют в композиции в количестве, составляющем по меньшей мере 20 част./млн, в других вариантах в количестве, составляющем по меньшей мере 50 част./млн, в количестве, составляющем по меньшей мере 100 част./млн, в количестве, составляющем по меньшей мере 150 част./млн, в количестве, составляющем по меньшей мере 200 част./млн. В некоторых вариантах осуществления изобретения действующие вещества присутствуют в композиции в количестве, составляющем не более чем 2000 част./млн, в других вариантах в количестве, составляющем не более чем 1000 част./млн, в других вариантах в количестве, составляющем не более чем 500 част./млн, в других вариантах в количестве, составляющем не более чем 400 част./млн, в других вариантах в количестве, составляющем не более чем 300 част./млн, в других вариантах в количестве, составляющем не более чем 250 част./млн, в других вариантах в количестве, составляющем не более чем 200 част./млн, в других вариантах в количестве, составляющем не более чем 100 част./млн, в других вариантах в количестве, составляющем не более чем 50 част./млн. Указанные выше концентрации представляют собой концентрации в жидкой композиции, содержащей комбинации биоцидов. Как правило, концентрации биоцидов в среде с высоким содержанием сульфидов и имеющей высокую температуру должны быть выше, чем в других средах. В некоторых вариантах осуществления изобретения концентрации действующих веществ в нисходящей нефтяной

скважине составляют от 30 до 500 част./млн, в других вариантах от 50 до 250 част./млн. В некоторых вариантах осуществления изобретения концентрации действующих веществ, применяемых для поверхностной обработки нефтяной скважины, составляют от 10 до 300 част./млн, в других вариантах от 30 до 100 част./млн.

5 Под объем настоящего изобретения подпадает также способ снижения или ингибирования или предупреждения роста микроорганизмов в условиях, характерных для описанных выше областей применения, прежде всего в областях, связанных с добычей нефти или природного газа, заключающийся в том, что заявленную комбинацию биоцидов вносят в соответствующие среды.

10 Примеры

Пример 1. Синергетическое действие THPS и СТАС в отношении сульфатредуцирующих бактерий (SRB)

15 Деаэрированный стерильный раствор солей (3,1183 г NaCl, 1,3082 мг NaHCO<sub>3</sub>, 47,70 мг KCl, 72,00 мг CaCl<sub>2</sub>, 54,49 мг MgSO<sub>4</sub>, 172,28 мг Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 43,92 мг Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 1 л воды), находящийся в анаэробной камере (анаэробная камера ВАСТРОН), заражали выделенным из нефтяного месторождения анаэробным консорциумом, в основном состоящим из SRB, в конечной концентрации бактерий, составляющей от 10<sup>6</sup> до 10<sup>7</sup> КОЕ/мл. Затем аликвоты этой зараженной воды обрабатывали THPS и СТАС или комбинацией THPS/ СТАС с различными уровнями концентраций действующих веществ. 20 После инкубации смесей в течение 24 ч при 40°C оценивали биоцидную эффективность путем определения минимальной концентрации тестируемых биоцидов, требуемой для полного уничтожения бактерий в рассматриваемых аликвотах (МВС). В таблице 1 обобщены данные об эффективности каждого биоцида и их смесей и приведены величины коэффициента синергизма\* для каждой комбинации. 25

Соотношение THPS и СТАС (массовое соотношение действующих веществ)	Величина МВС (концентрация действующих веществ, част./млн)		Коэффициент синергизма *
	THPS	СТАС	
1:0	4,1	0,0	
7,6:1	<2,7	<0,4	<0,68
3,4:1	<2,3	<0,7	<0,59
1:1	<1,6	<1,6	<0,43
1:3,4	<1,6	<5,3	<0,55
1:7,6	<1,0	<7,9	<0,51
0:1	0,0	31,1	

35 Затем растворы биоцидов инкубировали при 80°C в анаэробных условиях в течение 7 дней с ежедневным внесением консорциума SRB (от 10<sup>4</sup> до 10<sup>5</sup> КОЕ/мл) и сульфидных ионов (10 част./млн). После этого оценивали биоцидную эффективность в отношении консорциума SRB через 2 ч и 7 дней. Биоцидную эффективность оценивали по величине дозы биоцида, требуемой для снижения количества бактерий на 99,999%. Затем рассчитывали коэффициент синергизма. В таблице 2 обобщены данные об эффективности каждого биоцида и их смесей и приведены величины коэффициента синергизма для каждой комбинации. 40

45

Соотношение THPS и СТАС (массовое соотно-	Концентрация действующих веществ (в част./млн), требуемая для уменьшения количества бактерий на 99,999%	Коэффициент синергизма
---	---	------------------------

шение действующих веществ)	THPS	СТАС	
1:0	45,0	0,0	
2:1	22,5	11,3	0,56
1:1	22,5	22,5	0,63
1:2	11,3	22,5	0,38
1:4	5,6	22,5	0,25
1:8	2,8	22,5	0,19
0:1	0	180	

Результаты, представленные в таблице 2, демонстрируют, что комбинация THPS и СТАС обладала синергетическим действием в среде с высокой температурой и обогащенной сульфидами.

#### Формула изобретения

1. Синергетическая противомикробная композиция, содержащая: (а) замещенное гидроксиметилом фосфорсодержащее соединение, которое представляет собой соль тетракис(гидроксиметил)фосфония; и (б) цис-1-(3-хлораллил)-3,5,7-триаза-1-азонийадамantanхлорид; в которой массовое соотношение замещенного гидроксиметилом фосфорсодержащего соединения и цис-1-(3-хлораллил)-3,5,7-триаза-1-азонийадамantanхлорида составляет от 15:1 до 1:15.

2. Композиция по п.1, в которой массовое соотношение составляет от 9:1 до 1:10.

3. Композиция по п.2, в которой замещенное гидроксиметилом фосфорсодержащее соединение представляет собой сульфат тетракис(гидроксиметил)фосфония.

4. Композиция по п.3, в которой массовое соотношение составляет от 8:1 до 1:9.

5. Композиция по п.4, в которой практически отсутствуют оксазолидиновые производные.

6. Способ ингибирования роста микроорганизмов в среде, имеющей температуру по меньшей мере 60°C и содержание сульфидов по меньшей мере 4 част./млн, заключающийся в том, что в среду добавляют: (а) замещенное гидроксиметилом фосфорсодержащее соединение, которое представляет собой соль тетракис(гидроксиметил)фосфония; и (б) цис-1-(3-хлораллил)-3,5,7-триаза-1-азонийадамantanхлорид; где массовое соотношение замещенного гидроксиметилом фосфорсодержащего соединения и цис-1-(3-хлораллил)-3,5,7-триаза-1-азонийадамantanхлорида составляет от 5:1 до 1:15.

7. Способ по п.6, в котором температура составляет по меньшей мере 70°C и содержание сульфидов составляет по меньшей мере 7 част./млн; и в котором массовое соотношение составляет от 3:1 до 1:10.

8. Способ по п.7, в котором замещенное гидроксиметилом фосфорсодержащее соединение представляет собой сульфат тетракис(гидроксиметил)фосфония.

9. Способ по п.8, в котором среда является анаэробной и содержит сульфатредуцирующие бактерии.

10. Способ по п.9, в котором массовое соотношение составляет от 2:1 до 1:8.