[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 76239

C (45) [illegible]
[illegible] 30.06.88

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ A 01 N 57/02 // C 09 D 5/14

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus – Patentansökning 843357
(22) Hakemispäivä – Ansökningsdag 24.08.84
(23) Alkupäivä – Giltighetsdag 24.08.84
(41) Tullut julkiseksi – Blivit offentlig 27.02.85
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. – Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.06.88
(86) Kv. hakemus – Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet 26.08.83
16.12.83 Iso-Britannia-Storbritannien(GB)
8323025, 8333787 Toteennäytetty-Styrkt

(71) Albright & Wilson Limited, Albright & Wilson House, Hagley Road West, Oldbury, Warley, West Midlands, Iso-Britannia-Storbritannien(GB)

(72) Keith Philip Davis, Bromsgrove, Worcestershire,
Robert Eric Talbot, Cannock, Staffordshire, Iso-Britannia-Storbritannien(GB)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä mikro-organismien kasvun estämiseksi vesisysteemissä ja menetelmässä käytettävä koostumus - Förfarande för hämning av tillväxten av mikro-organismer i vattensystem och komposition för användning i förfarandet

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää mikro-organismien kasvun estämiseksi teollisissa vesisysteemeissä tai vesipitoisissa tuotteissa lisäämällä näihin fosforiyhdistettä, jonka kaava on $[HORPR'_{n}O_{m}]_{y}X_{x}$, jossa n on 2 tai 3, m on 0 tai 1 siten, että (n+m) = 2 tai 3, x on 0 tai 1 siten, että (n+x) = 2 tai 4, y on X:n valennssi, R on alkyleeni, kukin R' voi olla sama tai erilainen ja merkitsee alkyyli- tai alkenyyliryhmää, jossa on enintään 24 hiiliatomia, tai kaavan HOR- mukaista ryhmää, ja X on sellainen anioni, että fosforiyhdiste on vesiliukoinen.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till ett förfarande för hämmande av mikro-organismtillväxten i industriella vattensystem eller i vattenhaltiga produkter genom att i desamma tillförs en fosforförening med formeln $/HORPR'_{n}O_{m}/_{y}X_{x}$, vari n är 2 eller 3, m är 0 eller 1 så, att (n+m) = 2 eller 3, x är 0 eller 1 så, att (n+X) = 2 eller 4, y är valensen av X, R är alkylen, samtliga R' kan vara identiska eller olika och betecknar alkyl- eller alkenylgrupper med upp till 24 kolatomer, eller en grupp med formeln HOR, och X är en anjon som gör att fosforföreningen är vattenlöslig.

Menetelmä mikro-organismien kasvun estämiseksi vesisysteemissä ja menetelmässä käytettävä koostumus

Tämä keksintö koskee menetelmää ja koostumusta mikro-organismien kasvun estämiseksi vesisysteemissä.

Veden mikro-organismeja, erityisesti bakteereja, kuten Pseudomonas aeruginosa, sieniä kuten Oscillatoria ja hiivoja kuten Sacharomyces cerabisiae, kasvaa erilaisissa vesisysteemeissä, kuten teollisuuslaitosten, kemiallisten tehtaiden, teräksen tuotantolaitosten, panimojen, voimalaitosten, paperintuotantolaitosten, laivamoottorien tai keskuslämmityssysteemien vesisysteemeissä, öljykentissä, tai vesipohjaisten tuotteiden valmistukseen käytettävässä vedessä. Organismit aiheuttavat korroosiota ja/tai pilaantumista. Näiden organismien kasvua voidaan kontrolloida käsittelemällä hapettavilla biosideilla, kuten kloorilla tai epäorgaanisilla biosideilla, kuten kuparisuoloilla, tai orgaanisilla biosideilla, mukaanlukien kvaternaariset ammonium- tai fosfoniumyhdisteet, joissa on yksi tai useampi pitkäketjuinen alkyyliryhmä. Tällaisiin kvaternaarisiin yhdisteisiin liittyy ongelmallinen veden vaahtoaminen.

Pinta-aktiivisten kvaternääristen ammoniumbiosidien ja niiden fosforianalogien käyttö veden käsittelyyn on esitetty EP-patenttijulkaisussa 66 544. Mainitut fosforianalogit ovat fosfoniumyhdisteitä, joissa on yksi pitkäketjuinen (C_{8-18}) alkyyliryhmä, ja vastaavien ammoniumyhdisteiden tavoin ne ovat pinta-aktiivisia aineita, joilla on jonkin verran biosidista vaikutusta. Julkaisussa kuvattuihin yhdisteisiin kuuluu myös yhdisteitä, joissa on substituentteina kolme hydroksimetyyliryhmää, mutta näidenkin yhdisteiden käyttöön liittyy vaikeita vaahdonmuodostusongelmia yhdisteiden pinta-aktiivisuuden vuoksi. Lisäksi kokeissa, joissa käytettiin kaupallista pinta-aktiivista alkyylifosfoniumbiosidia, EP-patenttijulkaisussa 66 544 kuvattua pitkäketjuisen alkyylin sisältävää trishydroksimetyylifosfonium-pinta-aktiivista ainetta ja tavanomaista

kvaternääristä ammonium-pinta-aktiivista ainetta, ilmeni, että pitkäketjuisen alkyylin sisältävä trishydroksimetyyliyhdiste on teholtaan merkittävästi heikompi kuin kaupallinen tetra-alkyylifosfonium-pinta-aktiivinen aine ja ettei kumpikaan niistä ole tehokkaampi kuin tavanomainen pinta-aktiivinen kvaternäärinen ammoniumyhdiste. Näiden kaikkien kolmen käyttöön liittyi vaikeita vaahdonmuodostusongelmia.

Nyt on keksitty, että fosfiinijohdannaiset tai fosfoniumyhdisteet, joissa on kolme tai neljä hydroalkyyliryhmää ja mahdollisesti yksi lyhytketjuinen alkyyli kiinnittyneenä kuhunkin fosforiatomiin, ovat erittäin tehokkaita kontrolloitaessa veden mikro-organismeja. Erityisesti tällaiset fosfoniumyhdisteet ovat erittäin tehokkaita kustannuksiin nähden ja tehokkaita pitkäketjuisten alkyyliryhmien puuttuessa, jotka alkyyliryhmät aiheuttavat vaahtoamisongelmia aikaisemmissa biosideissa. Lisäksi on havaittu, että ainakin sellaisissa olosuhteissa, joissa pH on hapan, hydroksialkyylifosforiyhdisteillä on arvokasta hapenpuhdistusaktiivisuutta.

Tämän keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan käsitellä vesisysteemejä, joissa on veden mikro-organismeja tai jotka ovat herkkiä niiden infektiolle, mikro-organismien kasvun estämiseksi siten, että vesisysteemiin lisätään ainakin yhtä vesiliukoista hydroksialkyylifosfiinijohdannaista määrä, joka riittää estämään mikro-organismien kasvun, ja menetelmälle on tunnusomaista, että fosfiinijohdannainen on yhdiste, jolla on kaava $/(HOR)_3PR'/_yX$, jossa y on sama kuin X:n valenssin lukuarvo, kukin R on muista riippumatta 1-4 hiiliatomia sisältävä alkyleeniryhmä, R' on enintään 4 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä tai ryhmä HOR-, jossa R on edellä määritelty, ja X on anioni, joka aikaansaa fosfiinijohdannaisen vesiliukoisuuden.

Ryhmässä HOR- oleva hydroksiryhmä voi olla kiinnittynyt ryhmän R 1-, 2-, 3- tai 4-hiiliatomiin ja kukin R voi olla sama tai erilainen C_{1-4}-alkyleeniryhmä. Siten

ryhmä HOR- voi olla 1- tai 2-hydroksialkyyliryhmä, esim. hydroksimetyyli, 1- tai 2-hydroksietyyli, 1- tai 2-hydroksipropyyli tai 1- tai 2-hydroksibutyyliryhmä. R' on edullisesti ROH, mutta voi olla esimerkiksi metyyli, etyyli, propyyli, isopropyyli tai n-, sek-, iso- tai tert-butyyliryhmä. X voi olla yhdenarvoinen anioni, kuten kloridi tai bromidi tai orgaaninen karboksylaatti, esim. alkaanikarboksylaatti, jossa on edullisesti 2-5 hiiliatomia, kuten asetaatti, bisulfiitti tai bisulfaatti tai orgaaninen sulfonaatti, kuten metosulfaatti, tai bentseeni-, tolueeni- tai ksyleenisulfonaatti tai divetyfosfaatti, tai kahdenarvoinen anioni, kuten sulfaatti tai sulfiitti tai monovetyfosfaatti, tai kolmenarvoinen ryhmä kuten fosfaatti tai orgaaniset karboksylaatit, joissa on 2 tai useampia karboksyyliryhmiä, kuten sitraatti.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettäviä hydroksialkyylifosfiinijohdannaisia valmistetaan antamalla fosfiinin reagoida aldehydin, tavallisesti formaldehydin tai ketonin kanssa, mineraalihapon, tavallisesti kloorivety-, rikki- tai fosforihapon läsnäollessa. Käytettyjä reagoivien aineiden suhteita vastaavasti tuote voi olla trishydroksialkyylifosfiini tai tetrakis(hydroksialkyyli)-fosfoniumsuola; jälkimmäinen pyrkii kuitenkin konvertoitumaan edelliseksi alkaalisissa, vesipitoisissa olosuhteissa, sekä pieniksi määriksi dimeeristä yhdistettä, jossa on 2 fosforiatomia ja ROR-silta ja/tai fosfiinioksidiksi. Tuote voi sisältää jopa 10 paino-% happoa. Fosforiyhdisteen pH on tavallisesti välillä 1-6 kun se on 75 paino-%:isena vesiliukoisena. Fosfiinijohdannaisia, joissa R' on alkyyliryhmä, tehdään vastaavista alkyylisubstituoiduista fosfiineista reaktiolla aldehydin tai ketonin kanssa.

Edullisia esimerkkejä keksinnön mukaisesti käytettävistä biosideista ovat tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumsulfaatti, tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumkloridi ja tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumfosfaatti.

Hydroksialkyylifosfiinijohdannaista lisätään käsiteltävään veteen tehokas määrä mikro-organismien kasvun ehkäisemiseksi. Määrä on tavallisesti 1-5000, esimerkiksi 1-1000, edullisesti 5-150 ja erityisesti 20-50 paino-osaa yhdistettä veden miljoonaa paino-osaa kohti. On esimerkiksi edullista lisätä 0,6-700, ja erityisesti 10-30 paino-osaa tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumryhmää miljoonaan osaan vettä, tai 0,4-400, edullisesti 2-60 ja erityisesti 8-20 paino-osaa hydroksialkyyliryhmiä (erityisesti hydroksimetyyliryhmiä) fosforiin sidottuna miljoonaan osaan vettä.

Fosforiyhdiste voidaan lisätä veteen vesiliuoksena. Veden pH käsittelyn jälkeen on tavallisesti 5-10, esim. 6-9, tyypillisesti 6-7 tai 7,5-9.

Veteen voidaan lisätä myös kattilakiven tai korroosion estoainetta, esim. fosfonaatteja (mukaanlukien aminometyleenifosfonaatit), polymaleaatteja, polyakrylaatteja, polymetakrylaatteja, polyfosfaatteja tai fosfaattiestereitä kattilakiven ehkäisijöiksi tavanomaisia määriä tai epäorgaanisia korroosionestoaineita, kuten liukoisia sinkkisuoloja, nitriittiä tai sulfaattia, tai orgaanisia korroosioinhibiittoreita kuten bentsoaattia, fosfonaattia, tanniinia, ligniiniä, bentsotriatsoleja tai merkaptobentstriatoleja, kaikkia jälleen tavanomaisina määrinä. On suositeltavaa, että keksinnön mukaisesti käytettäviä fosfiinijohdannaisia ei käytetä kromaattien yhteydessä. Kattilakiven ja/tai korroosion estoaineita voidaan lisätä veteen erillään tai fosfiinijohdannaisten kanssa. Käsiteltävään veteen voidaan lisätä hapen puhdistusflokkulantteja, kuten polyakryyliamidia, vaahtoamisenestoaineita kuten silikoneja tai polyetyleenioksyloituja vaahtoamisenestoaineita tai muita biosideja, kuten tinayhdisteitä tai isotiatsoloneja.

Keksinnön kohteena on myös koostumus mikro-organismeja sisältävän veden käsittelemiseksi, ja se käsittää edellä määritellyn hydroksialkyylifosfiinijohdannaisen yh-

dessä yhden tai useamman muun biosidin ja/tai kerrostumien muodostumista ja syöpymistä estävän aineen, flokkulantin, dispergointiaineen ja/tai vaahtoamisen estoaineen kanssa.

Käsiteltävät mikro-organismit ovat tavallisesti bakteereja, sieniä, hiivoja ja leviä, jotka kasvavat vesiympäristössä. Tähän luokitukseen luetaan mukaan sulfaattia pelkistävät bakteerit, esim. Desulphovibrio, rautabakteerit, esim. Gallionella, ja limaa muodostavat bakteerit, esim. Pseudomonas, jotka ovat erityisen hankalia vesisysteemeissä. Käsiteltävä vesi voi olla teollisuuden jäähdytysvettä, esim. voimalaitoksissa tai kemiallisissa tehtaissa tai teräs- tai paperitehtaissa tai panimoissa, ja sitä voidaan käyttää suljetussa piirissä tai avoimessa piirissä, jollainen on jäähdytystornien haihdutus. Vaihtoehtoisesti vesi voi olla prosessivettä, erityisesti prosessivettä, jossa on merkittäviä ravinnonlähteitä mikro-organismeille, kuten paperitehtaiden ja panimoiden prosessivesi. Öljykenttien injektiovettä tai vettä, jota käytetään käänteisosmoosilaitoksissa, esim. teollisiin prosesseihin tai kattiloiden syöttövesiin, voidaan myös käsitellä keksinnön mukaisella menetelmällä.

Menetelmää voidaan soveltaa myös geotermisen veden, kotitalousveden, teollisen ja laitosten keskuslämmitysveden ja ilmastointisysteemien veden käsittelyyn ja putkistojen ja astioiden hydrostaattiseen testaukseen käytettävän veden käsittelyyn, uima-allasvesien käsittelyyn ja laivojen ja laivanmoottorien jäähdytysveden käsittelyyn.

Keksintöä voidaan käyttää myös mikrobikontaminaation kontrolloimiseen hyvin erilaisissa vesipohjaisissa tuotteissa. Hydroksialkyylifosfiinijohdannaisia voidaan lisätä esimerkiksi erilaisiin liuoksiin ja emulsiokoostumuksiin, kuten maaleihin, leikkausöljyihin, bitumi- ja tervaemulsioihin, liimoihin, rikkaruohojen torjunta-aineisiin ja hyönteismyrkkyihin, sekä kiinteisiin tai konsentroituihin koostumuksiin, joihin on lisättävä vettä tuotteiden valmistamiseksi.

Systeemit, joihin keksintö on erityisen käyttökelpoinen, ovat sellaisia, joissa kierrätetään tai varastoidaan oleellisia määriä vettä olosuhteissa, jotka suosivat bakteerien kuten esimerkiksi P Aeruginosan lisääntymistä, esim. olosuhteissa, joissa pidetään tai ajoittain nostetaan veden lämpötila yli ympäröivän lämpötilan, mikä suosii bakteerien kasvua, tai joissa ylläpidetään bakteerien ravintoaineita vesisysteemissä.

Keksintöä kuvataan seuraavissa esimerkeissä, joissa hydroksialkyylifosfiinijohdannaisen aktiivisuutta verrataan formaldehydiin ja kontrollinäytteeseen. Hydroksialkyylifosfiinijohdannainen oli, ellei toisin ole mainittu, tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumsulfaatti, jota käytettiin 75 paino-%:isena vesiliuoksena, johon liuokseen viitataan tässä nimellä THPS ja joka sisälsi 0,4 % vapaata formaldehydiä ja jonka pH oli 4. Formaldehydi käytettiin vertailussa 40 %:isena vesiliuoksena. Kaikki annokset esitetään miljoonaosina, jotka tarkoittavat biosidin vesiliuoksen paino-osien suhdettä käsiteltävän veden paino-osiin, ellei toisin ole mainittu.

Esimerkki 1 - aktiivisuus Pseudomonas Aeruginosaa vastaan

Pakastuskuivattua Pseudomonas Aeruginosan monokulttuuria (NClB 8295, jota toimittaa Torrey tutkimusasema) inkuboitiin ravintoliemessä noin 24 tuntia 30°C:ssa, kunnes se ole sameaa. Sitten suoritettiin kaksi peräkkäistä alaviljelyä sen varmistamiseksi, että bakteerit olivat aktiivisen kasvun tilassa. 2 ml lopullista lientä lisättiin 500 ml:aan steriiliä, 0,25-vahvuista Ringer-liuosta ja dispergoitiin tasaiseksi. Ympättyä liuosta inkuboitiin 30°C:ssa 24 tuntia, jolloin saatiin standardi koetulos, jossa oli 10^8 bakteeria ml:ssa.

Koetulos jaettiin 50 ml:n annoksiin. Yhtä annosta pidettiin kontrollinäytteenä, ja muihin annoksiin lisättiin erilaisia määriä THPS-liuosta ja vertailuarvoja varten sopivaa isotiatsolonipohjaista biosidia. 16 tunnin inkuboinnin jälkeen huoneen lämpötilassa kunkin annoksen bakteerimäärät mitattiin normaalilla levylaskentamenetelmällä. Tulokset olivat seuraavanlaiset:

Biosidipitoisuus (ppm)	eloon jäävien bakteerien määrä ml:ssa	
	THPS liuos	Sopiva isotiatsolonipohjainen biosidi
0	10^8	10^8
20	5×10^3	10^7
30	600	10^7
40	60	10^6
50	0	10^5

Näinollen on osoitettu, että THPS on erittäin tehokas Pseudomonas Aeruginosaa vastaan, ja toimii tässä testissä paremmin kuin sopiva isotiatsolonipohjainen tuote.

Esimerkki 2 - aktiivisuus jäähdytysveden bakteereja vastaan

Uudelleenkierrätysvedestä, joka oli voimakkaasti infektoituneesta teollisesta jäähdytyssysteemistä, käytettiin näytettä mikro-organisemien lähteenä tässä testissä. Mikrobiologisen populaation havaittiin olevan seos, mutta vallitseva organismi oli gram-negatiivinen sauvamainen bakteeri, jota ei identifioitu spesifisesti.

Koeliuos, jossa oli yli 10^7 bakteeria ml:ssa, valmistettiin sekoittamalla yllä mainittu infektoitunutta jäädytysvettä vesijohtoveteen, joka oli Sout Staffordshiresta, Englannista, ja josta oli aiemmin poistettu kloori lisäämällä pieni ylimäärä natriumtiosulfaattia.

Koeliuos jaettiin 50 ml annoksiin, ja yhtä annosta pidettiin kontrollinäytteenä. Muihin annoksiin lisättiin erilaisia määriä THPS:ää. Kun näytteitä oli inkuboitu 16 tuntia huoneen lämpötilassa, kunkin annoksen bakteerimäärät mitattiin normaalilla levylaskentamenetelmällä. Tulokset olivat seuraavat:

THPS-annostaso (ppm)	eloon jääneet bakteerit ml:ssa
0	10^7
10	10^6
20	2×10^3
30	150
50	20
100	0

Näinollen on osoitettu, että THPS tappoi tehokkaasti teollisen jäähdytysvesisysteemin bakteerit.

Vertailuesimerkki - Vertailu formaldehydiin

Koska tiedettiin, että tietyissä olosuhteissa THPS voisi reagoida veden kanssa ja muodostaa formaldehydiä, oli välttämätöntä todistaa, että formaldehydi ei ollut se aine, joka aiheutti bakteerien kuolemisen. Sen vuoksi esimerkissä 2 kuvatun menetelmän kanssa samanaikaisesti suoritettiin samanalaiset kokeet formaldehydillä käyttäen samaa koeliuosta. Tulokset olivat seuraavat:

Formaldehydin annostaso (ppm)	eloon jääneet bakteerit ml:ssa
0	10^7
0,1	10^7
0,5	10^6
1,0	10^6
5,0	10^6

Teoreettisesti 30 ppm:stä THPS:ää tulisi 3,3 ppm formaldehydiä, mikäli THPS reagoisi täydellisesti veden kanssa. Koska osoittautui (katso tuloksia esimerkin 2 taulukossa), että 30 ppm THPS:ää vähensi bakteeripopulaatiota 10^7:stä 150:een millilitraa kohti ja että (ylläolevasta taulukosta)

jopa 5 ppm aiheutti vain pienen vähennyksen bakteeripopulaatioon, tehdään sellainen johtopäätös, että THPS:n bakterisidinen aktiivisuus ei johdu pelkästään vapautuneesta formaldehydistä.

Esimerkki 3 - pH:n vaikutus

Tämä koesarja suoritettiin THPS:n mikrobiosidisen aktiivisuuden osoittamiseksi pH-arvoissa, joita esiintyy yleisesti jäähdytysvesisysteemeissä.

Kierrätysvesinäytettä vahvasti infektoituneesta teollisuuden jäähdytysvesisysteemistä käytettiin mikro-organismien lähteeenä tässä testissä. Mikrobiologinen populaatio havaittiin seokseksi, mutta valitseva organismi identifioitiin Bacillius Cereusiksi.

Muutama ml infektoitunutta kierrätysvettä lisättiin ravintoliuokseesn, jota inkuboitiin sitten noin 24 tuntia 30°C:ssa, kunnes se oli sameaa. 10 ml liuosta lisättiin sitten 5 litraan vesijohtovettä South Staffordshirestä, Englannista, joka vesi oli aiemmin puhdistettu kloorista pienellä ylimäärällä natriumtiosulfaattia. Tätä bakteerisuspensiota käytettiin koeliuoksena.

Koeliuos jaettiin 50 ml annoksiin, joista neljää pidettiin kontrollinäytteinä. Näiden neljän kontrollinäytteen pH-arvot säädettiin halutuiksi lisäämällä tipoittain 0,1N natriumhydroksidiliusta tai 0,1N vetyklorihappoa.

Muihin annoksiin lisättiin sopiva määrä THPS:ää ja sen pH säädettiin nopeasti haluttuun arvoon. Kaikkia koetuloksen annoksia inkuboitiin 30°C:ssa 19 tuntia. Bakteeripitoisuudet mitattiin sitten normaalilla levylaskentamenetelmällä. Tulokset olivat seuraavanlaiset:

THPS annostaso (ppm)	liuoksen pH-arvo	eloon jääneet bakteerit ml:ssa
0	6	10^7
25	6	10^5
50	6	10^3
100	6	230
200	6	0
0	7	10^7
25	7	10^4
50	7	350
100	7	150
0	8	10^7
25	8	10^5
50	8	500
100	8	160
0	9	10^7
25	9	10^5
50	9	500
100	9	170
200	9	60

Näinollen on osoitettu, että THPS on täysin tehokasta bakteerisidina yleenä jäähdytysvesisysteemeissä havaittujen pH-arvojen koko alueella.

Esimerkki 4- Aktiivisuus leviä vastaan

Annos vesijohtovettä South Staffordshirestä, Englannista, puhdistettiin kloorista lisäämällä pieni ylimäärä natriumsulfaattia. 50 ml:n annokset vettä mitattiin kahteen kierrekorkkiseen lasiastiaan, ja kumpaankin annokseen ympättiin sekoitettu kultuuri yksisoluista ja rihmaista levää. Toiseen astiaan annostettiin 150 ppm THPS-liuosta ja toinen jätettiin käsittelemättömänä kontrollinäytteeksi. Kumpikin astia suljettiin ja annettiin olla valon vaikutuksessa 7 päivää. Tämän ajanjakson lopussa käsittelemättömässä astiassa oli vihreä, kasvava levämassa, mutta käsitellyssä astiassa ei havaittu eläviä leviä.

Esimerkki 5 - Tehdaskokeilu 1

Täyden skaalan kokeilu suoritettiin teollisessa avoimessa haihduttavassa jäähdytyssysteemissä, jossa oli seuraavat parametrit

a) systeemin kapasiteetti: 100100 l (22000 gallonaa)
b) kierrätysnopeus: 327600 l/h (72000 gallonaa/h)
c) jäähdytystornit: 4 x indusoitu veto
d) lämpötilan pudotus: $6^{o}C$
e) konsentraatiotekijä: 1,5

Jäähdytyssysteemi oli jatkuvassa käytössä, ja välittömästi ennen kokeilua kierrätysveden bakteerimäärä mitattuna normaalilla levylaskentamenetelmällä oli noin 10^{6} bakteeria ml:ssa. Kerta-annos 120 ppm THPS-liuosta lisättiin systeemiveteen ja 3 tunnin kuluttua bakteerimäärä kierrätysvedessä oli pudonnut noin 200:aan ml:ssa. Mitään vaahtoamisongelmaa ei havaittu.

Tämä esimerkki kuvaa THPS:n tehokkuutta bakterisidina laajassa teollisessa jäähdytyssysteemissä.

Esimerkki 6 - Tehdaskokeilu 2

Toinen kokeilu suoritettiin toisessa teollisessa avoimessa haihduttavassa jäähdytyssysteemissä. Systeemin parametrit ovat seuraavat:

a) systeemin kapasiteetti: 45500 l (10000 gallonaa)
b) kierrätysnopeus: 45500 l/h (100 000 gallonaa)
c) jäähdytystornit: 3 x pakotettu veto
d) lämpötilan pudotus: 5°C
e) konsentraatiotekijä: 2

Jäähdytyssysteemi oli jatkuvassa käytössä, ja välittömästi ennen koetta bakteerimäärä kierrätysvedessä oli 2000 bakteeria ml:ssa mitattuna normaalilla levylaskentamenetelmällä. 96 ppm:n kerta-annos THPS-liuosta lisättiin systeemiveteen, ja 1 tunnin sisällä bakteeritaso oli alentunut 100:aan ml:ssa. Mitään vaahtoamista ei havaittu.

Tämä esimerkki kuvaa THPS:n tehokkuutta bakterisidinä teollisessa jäähdytysvesisysteemissä.

Esimerkki 7 - Muiden THP-suolojen bakterisidinen aktiivisuus

THPC:n (tetrakishydroksimetyylifosfoniumkloridi) (lisättiin 80 paino-%:isena vesiliuoksena) ja THPP:n (tetrakishydroksimetyylifosfoniumfosfaatti) /lisättiin vesiliuoksena, joka sisälsi tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumryhmiä konsentraationa, joka vastaa tri/tetrakis(hydroksimetyyli)fosfonium/fosfaatin konsentraatiota 750 g/kg liuosta/ aktiivisuus Pseudomonas aeruginosaa vastaan tutkittiin menetelmällä, joka on kuvattu esimerkissä 1. Tulokset olivat seuraavat:

Biosidikonsentraatio, lisätty biosidin vesiliuoksen määrä, ppm	Eloon jäävien bakteerien määrä ml:ssa		
	THPS-75 (esim. 1)	THPC-80	THPP-75
0	10^8	10^8	10^8
20	5×10^3	530	10^3
30	600	170	920
40	60	60	30
50	0	20	0
100	-	0	0

Näin on osoitettu, että THP:n kloridi- ja fosfaattisuolat ovat vähintään yhtä tehokkaita biosideja kuin THPS jäähdytysveden bakteereja vastaan pH-arvossa 6,6.

Esimerkki 8 - Nestemäinen puhdistusainekoostumus

Nestemäinen puhdistusainekoostumus valmistettiin seuraavalla reseptillä:

Aineosa	paino-%
Synteettinen savi (Laponite B^R (Laporte Industries, Englanti)	0,67
Arabikumi	0,04
Rasvahappodietanoliamidi (Empilan CDE^R, Albright & Wilson, Englanti)	2,30
Painava kalsiumkarbonaatti	30,09
Vesi	66,90

Aktiivinen Pseudomonas aeruginosa-viljelmä valmistettiin ravintoliemeen esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. 0,2 ml lopullista alaviljelmän viljelylientä lisättiin 50 ml:aan edellä esitettyä koostumusta, jolloin bakteerikonsentraatioksi saatiin noin 10^8/ml. Infektoitu koostumus jaettiin kolmeen yhtä suureen osaan, joista ensimmäistä käytettiin kontrollina (so. biosidia ei lisätty), toiseen lisättiin 500 ppm ja kolmanteen 1000 ppm THPS-75-liuosta (so. esimerkissä 1 käytettyä 75-%:ista THPS:n vesisliuosta).

Kaikkia kolmea osaa inkuboitiin 30°C:ssa 16 tuntia ja bakteeritasot määritettiin normaalilla levylaskentamenetelmällä. Tulokset olivat seuraavat:

THPS-75-konsentraatio (ppm)	Eloon jäävien bakteerien määrä ml:ssa
0	2500
500	0
1000	0

Esimerkki 9 - Pesuainekoostumus

Valmistettiin pesuainekoostumus seuraavalla reseptillä:

Aineosa	paino-%
Nonyylifenolietoksilaatti (Empilan NP9®, Albright & Wilson, Englanti)	10
Vesi	90

Esimerkin 8 bakterisidikoemenetelmä toistettiin käyttäen tätä koostumusta. Tulokset olivat seuraavat:

THPS-75-konsentraatio (ppm)	Eloon jäävien bakteerien määrä ml:ssa
0	10^8
500	0
1000	0

Esimerkki 10 - Liimakoostumus

Valmistettiin liimakoostumus seuraavalla reseptillä:

Aineosa	paino-%
Natriumkarboksimetyyliselluloosa (Courlose®, Courtaulds Ltd, Englanti	3
Vesi	97

Esimerkin 8 bakterisidikoemenetelmä toistettiin käyttäen tätä koostumusta. Tulokset olivat seuraavat:

THPS-75-konsentraatio (ppm)	Eloon jäävien bakteerien määrä ml:ssa
0	1500
500	0
1000	0

Esimerkki 11 - Dispergointiainekoostumus

Dispergointiainekoostumus valmistettiin seuraavan reseptin mukaisesti.

Aineosa	paino-%
Natriumligniinisulfonaatti (Borresperse NA^{R}, Borregaard, Norja)	5
Vesi	95

Esimerkin 8 biosidikoemenetelmä toistettiin käyttäen tätä koostumusta. Tulokset olivat seuraavat:

THPS-75-konsentraatio (ppm)	Eloon jäävien bakteerien määrä ml:ssa
0	10^{8}
500	5×10^{3}
1000	10
1500	0

Edellä esitetyt esimerkit 8-11 osoittavat keksinnön mukaisesti käytettävien yhdisteiden tehon biosideina vesiperusteisissa koostumuksissa.

Esimerkki 12 - Hapenpoistoaktiivisuus

Keksinnön mukaisesti käytettävillä yhdisteillä on kyky reagoida liuenneen hapen kanssa, kuten seuraavat kokeet osoittavat:

1 litra deionisoitua, ilmastoitua vettä pantiin suljettuun, sekoittajalla ja happielektrodilla (malli 1511, EIL Ltd, Englanti) varustettuun astiaan. Liuenneen hapen taso vedessä mitattiin käyttäen liuenneen hapen mittaria malli 1510 (EIL, Englanti) ja X/Y-tulostinta.

Koe suoritettiin 25^{o}C:ssa. Veteen lisättiin 0,1-n NaOH-liuosta sellainen määrä, että liuoksen pH-arvo THPS-75:n lisäyksen (500 ppm) jälkeen oli noin 9.

THPS-75:ä lisättäessä liuenneen hapen taso oli noin 10 ppm, ja liuenneen hapen poistumisnopeus pH-arvossa 9 oli erittäin alhainen. Alennettaessa pH alle 7 lisäämällä 0,1-n HCl-liuosta reaktionopeus kasvoi. Kun pH oli 6,2, veteen liuenneen hapen konsentraatio aleni 50 sekunnissa arvosta 10 ppm 0:aan.

Vertailukoe B - Pitkäketjuisen alkyylifosfoniumsuolan aktiivisuus

Samanaikaisesti esimerkissä 2 kuvatun kokeen kanssa suoritettiin samanlainen koe samanlaisessa koeväliaineessa käyttäen bakterisidina lauryylitributyylifosfoniumkloridia (LTBPC).

LTBPC:n ja THPS:n aktiivisuuksien suoran vertailun helpottamiseksi tulokset on seuraavassa taulukossa ilmoitettu 75-%:isen LTBPC-liuoksen käyttömäärinä:

LTBPC-konsentraatio (ppm)	Eloon jäävien bakteerien määrä ml:ssa
0	10^7
13,3	10^6
26,7	10^5

Näistä tuloksista ja esimerkin 2 tuloksista nähdään, että THPS on tehokkaampi kuin LTBPC jäähdytysveden bakteerien hävittämisessä, kun vertailu suoritetaan painoja vertaamalla.

Vertailuesimerkki C - Muiden alkyylifosfoniumsuolojen aktiivisuus

Joitakin muita alkyylifosfoniumsuoloja kokeiltiin esimerkissä 2 kuvatulla menetelmällä jäähdytysveden bakteereja vastaan. Kokeillut yhdisteet olivat seuraavat:

trifenyylimetyylifosfoniumkloridi
tributyylibentsyylifosfoniumkloridi
tributyyli-3,4-diklooribentsyylifosfoniumkloridi
tributyylimetyylifosfoniumkloridi

Kaikkien näiden yhdisteiden todettiin olevan täysin tehottomia jopa 200 ppm:n pitoisuuksina.

Nämä kokeet osoittavat, että lyhytketjuiset fosfoniumsuolat ovat tehottomia bakterisideja jäähdytysvesibakteereja vastaan, jos keskus-P-atomiin ei ole liittynyt hydroksialkyyliryhmää.

Esimerkki 13 - Aktiivisuus sieniä vastaan

Tässä kokeessa käytettiin teollisuuslaitoksen jäähdytysvesisysteemistä eristettyjä sieni-itiöitä. Sienilajia ei erikseen identifioitu, mutta sen oletettiin kuuluvan Aspergillus-sukuun.

Valmistettiin 50 ml:n annoksia infektoitua vettä. Yhtä niistä ei käsitelty (kontrolli) ja muihin lisättiin 100 ja 200 ppm THPS-75. Vesinäytettitä inkuboitiin 30°C:ssa 5 vuorokautta ja sieni-infektiomääritys suoritettiin standardi levylaskentamenetelmällä. Tulokset olivat seuraavat:

THPS-75 konsentraatio (ppm)	Eloon jääneiden sieni-itiöiden määrä ml:ssa
0	500
100	500
200	50

Koetuloksista nähdään, että THP-ryhmä on aktiivinen fungisidi.

Muita vettä käyttäviä aloja, joiden jäähdytys- tai prosessivesiä voidaan käsitellä keksinnön mukaisesti hydroksialkyylifosforiyhdisteillä, ovat kartonkitehtaat, lannoitetehtaat, öljynjalostamot, metallisulatot kuten kupari- ja terästehtaat, petrokemiallinen, kumi-, tekstiili- ja kutomoteollisuus, kaasulaitokset, mineraalitehtaat, lasi- ja keraaminen teollisuus, elintarviketeollisuus, nahkatehtaat, kevyt ja raskas mekaaninen teollisuus, kuten metalli- ja autoteollisuus, huonekaluteollisuus, elektroniikkateollisuus ja maali- ja liimateollisuus ym.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä mikro-organismien kasvun estämiseksi vesisysteemissä lisäämällä vesisysteemiin vähintään yhtä vesiliukoista hydroksialkyylifosfiinijohdannaista määrä, joka riittää estämään sanottujen mikro-organismien kasvun, t u n n e t t u siitä, että fosfiinijohdannainen on yhdiste, jolla on kaava $[(HOR)_3PR']_yX$, jossa y on sama kuin X:n valenssin lukuarvo, kukin R on muista riippumatta 1-4 hiiliatomia sisältävä alkyleeniryhmä, R' on enintään 4 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä tai ryhmä HOR-, jossa R on edellä määritelty, ja X on anioni, joka aikaansaa fosfiinijohdannaisen vesiliukoisuuden.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R' on HOR-ryhmä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jokainen R on metyleeni.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfiinijohdannainen on tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumsulfaatti, tetrakis(hydroksimetyyli)-fosfoniumkloridi tai tetrakis(hydroksimetyyli)fosfonium-fosfaatti.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfiini-johdannaista lisätään 1-2000 paino-osaa käsiteltävän veden miljoonaa paino-osaa kohti.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fosfiinijohdannaisen konsentraatio vesisysteemissä pidetään alueella 5 - 150 paino-osaa miljonaa paino-osaa kohti.

7. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään teollisen jäähdytys- tai prosessiveden käsittelyyn.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsitellään voima-asemien, kemiallisten tehtaiden, teräs- tai paperitehtaiden tai panimoiden jäähdytysvettä.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsitellään öljykenttien injektiovettä.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsitellään maalämpövettä tai keskuslämmityssysteemien tai ilmastointilaitteiden vettä tai hydrostaattisessa koestuksessa, uima-altaissa tai laivojen ja laivakoneiden jäähdytykseen käytettävää vettä.

11. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että veteen lisätään koostumusta, joka koostuu sanotusta fosfiinijohdannaisesta ja vähintään yhdestä vedenkäsittelyyn käytetystä lisäaineesta, joka on valittu kerrostumien muodostumista ja syöpymistä estävistä aineista, flokkulanteista, dispergointiaineista, vaahdonestoaineista, hapenpoistajista ja biosideista.

12. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisessa menetelmässä käytettävä koostumus, t u n n e t t u siitä, että se koostuu olennaisesti patenttivaatimuksessa 1 määritellystä fosfiinijohdannaisesta ja vähintään yhdestä vedenkäsittelyyn käytetystä lisäaineesta, joka on valittu kerrostumien muodostumista ja syöpymistä estävistä aineista, flokkulanteista, dispergointiaineista, vaahdonestoaineista, hapen poistajista ja biosideista.

13. Patenttivaatimuksessa 1 määritellyn fosfiinijohdannaisen käyttö vesipitoisena suspensiona, liuoksena tai emulsiona mikro-organismien kasvun estämiseen vesipohjaisessa tuotteessa, joka ilman biosidilisäystä on herkkä mikrobiologiselle kontaminaatiolle.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että vesipohjainen tuote on maali, leikkausöljy, bitumi- tai tervaemulsio, liima, rikkaruohomyrkky tai insektisidi.

15. Patenttivaatimuksen 13 tai 14 mukainen patenttivaatimuksessa 1 määritellyn fosfiinijohdannaisen käyttö kiinteänä tai konsentroituna vesipitoisena seoksena, joka sisältää vähintään yhtä vaikuttavaa aineosaa.

Patentkrav

1. Förfarande för hämning av tillväxten av mikroorganismer i vattensystem genom att i vattensystemet tillsätta åtminstone ett vattenlösligt hydroxialkylfosfinderivat i en mängd som är tillräcklig att hämma tillväxten av nämnda mikroorganismer, k ä n n e t e c k n a t därav, att fosfinderivatet är en förening med formeln $[(HOR)_3PR']_yX$, vari y är lika med valensen hos X, vardera R är oberoende av varandra en alkylengrupp med 1-4 kolatomer, R' är en alkylgrupp med högst 4 kolatomer eller en grupp HOR-, vari R är som ovan definierats, och X är en anjon som åstadkommer vattenlösligheten hos fosfinderivatet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att R' är en HOR-grupp.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att varje R är metylen.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att fosfinderivatet är tetrakis(hydroximetyl)fosfoniumsulfat, tetrakis(hydroximetyl)fosfoniumklorid eller tetrakis(hydroximetyl)fosfoniumfosfat.

5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att fosfinderivatet tillsätts i en mängd av 1-2000 viktdelar per miljon viktdelar av vattnet som skall behandlas.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att koncentrationen av fosfinderivatet i vattensystemet hålls i området 5-150 viktdelar per miljon viktdelar.

7. Förfarande enligt något av föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att det används för behandling av industriellt kyl- eller processvatten.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att kylvatten i kraftstationer, kemiska anläggningar, stål- eller pappersbruk eller bryggerier behandlas.

9. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att insprutningsvatten för oljefält behandlas.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att geotermala vatten eller vatten i centralvärmesystem eller luftkonditioneringsystem eller vatten för användning i hydrostatisk testning, simbassänger eller som kylvatten för fartyg och marinmotorer behandlas.

11. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att i vattnet tillsätts en komposition, vilken består av nämnda fosfinderivat och åtminstone en vattenbehandlingstillsats, vilken valts bland pannstens- och korrosionsinhibitorer, flockningsmedel, dispergermedel, antiskummedel, syreavlägsningsmedel och biocider.

12. Komposition för användning i ett förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att den väsentligen består av ett i patentkravet 1 definierat fosfinderivat och åtminstone en vattenbehandlingstillsats, vilken valts bland pannstens- och korrosionsinhibitorer, flockningsmedel, dispergermedel, antiskummedel, syreavlägsningsmedel och biocider.

13. Användning av ett i patentkravet 1 definierat fosfinderivat i form av en vattenhaltig suspension, lösning eller emulsion för hämning av mikroorganismtillväxt i en vattenbaserad produkt, vilken utan biocidtillsats är ömtålig mikrobiologiskt kontamination.

14. Användning enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d därav, att den vattenbaserade produkten är en målfärg, skärolja, asfalt- eller tjäremulsion, ett lim, en herbicid eller en insekticid.

15. Användning enligt patentkravet 13 eller 14 av ett i patentkravet 1 definierat fosfinderivat i form av en fast eller koncentrerad vattenhaltig blandning, vilken innehåller minst en aktiv ingrediens.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 2 112 370 (C 23 F 11/16).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: EP 66544 (C 02 F 1/50).
(US) 4 089 893 (C 07 F 9/38).