



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 56608
UTLÄGGNINGSSKRIFTER 1980
Patent meddelat
(45)

(51) Kv.lk.²/Int.Cl.³ **A 01 N 9/12**
A 01 N 9/02

(21) Patentihakemus — Patentansökning	750626
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	04.03.75
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	04.03.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	05.09.76
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkalsun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.79
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

(71) Diamond Shamrock Corporation, 1100 Superior Avenue, Cleveland,
Ohio, USA(US)

(72) William Joseph Meyers, Jr., Flanders, New Jersey, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä limanmuodostuksen torjumiseksi mikrobisidiyhdisteellä -
Förfarande för inhibering av slemalstring med en microbicidförening

Tämä keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 mukaista mikrobisidiyhdistettä limanmuodostuksen torjumiseksi.

On hyvin tunnettua, että mikro-organismien hillitsemätön kasvu vedessä voi johtaa limanmuodostukseen. Limanmuodostuksella on erityistä merkitystä teollisissa prosesseissa, joissa vettä kierrätetään uudelleen, esim. teollisuuden jäähdytysvesissä ja nollavesissä, joita tavataan selluloosa- ja paperiteollisuudessa. Useita eri yhdisteitä ja seoksia tällaisen kasvun torjumiseksi tunnetaan. Eräs tällainen yhdiste on 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi, joka on US-patentin n:o 2 957 887 aiheena. Toinen on bis(trikloorimetyyli)sulfoni, jonka US-patentissa n:o 2 959 517 väitetään olevan tehokas mikrobimyrkky. Usein näitä yhdisteitä on kuitenkin käytettävä suhteellisen suurina väkevyyksinä halutun vaikutuksen saavuttamiseksi.

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan menetelmä mikro-organismien kasvun hillitsemiseksi vesipitoisissa systeemeissä. Tämän vuoksi tarkoituksena on saada aikaan synergistinen mikrobeja tappava seos.

Vielä eräänä tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan synergistinen seos limanmuodostuksen hillitsemiseksi teollisuuden prosessivesissä.

Nämä ja muut tämän keksinnön tarkoitukset käyvät alaan perehtyneille ilmi seuraavasta patenttivaatimuksesta.

Nyt on havaittu, että seos, joka koostuu oleellisesti 10-90 paino-%:sta 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidia ja 90,10 paino-%:sta bis(trikloorimetyyli)sulfonia, on tehokkaampi kuin kumpikaan yhdiste yksin hillitsemään mikro-organismien kasvua vesipitoisissa systeemeissä. Tämän vuoksi tällaisten synergististen seosten käyttö yhtä suurina määrinä kuin jompaa kumpaa yhdistettä pelkästään, saa yleensä aikaan ylivoimaisen hillitsevän vaikutuksen. Kääntäen pienemmät määrät tätä seosta saavat yleensä aikaan hillitsevän vaikutuksen, joka vastaa sitä, joka saadaan käyttämällä suurempaa määrää jompaa kumpaa yhdistettä.

Tämän keksinnön seokset koostuvat oleellisesti 10-90 paino-%:sta 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidia yhdessä 90-10 paino-%:n kanssa bis(trikloorimetyyli)sulfonia. 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidia on mieluummin läsnä 40-60 % seoksesta.

Seokselle löytyy pääasiassa käyttöä vesipitoisten systeemien käsittelyssä niissä olevien mikro-organismien kasvun hillitsemiseksi. Tällaisista materiaaleista käytetään usein nimitystä limamyrkyt johtuen niiden kyvystä estää limojen muodostumista, jotka ovat erittäin pahoja teollisissa prosesseissa, joissa käytetään kierrätettyä vettä. Esimerkkejä tällaisista prosesseista ovat ne, joissa vesi toimii jäähdytysväliaineena esim. ilmastointisysteemit, ja paperiteollisuus, jossa vesi toimii selluloosakuitujen kantoaineena. Edellisessä tapauksessa limanmuodostus lämmönvaihtopinnoilla huonontaa lämmönvaihdon tehoa. Viimemainitussa prosessissa limanmuodostuksen aiheuttamien mekaanisten ongelmien lisäksi lima saastuttaa itse paperiradan johtaen hajuun ja muihin ongelmiin.

Useiden mikro-organismien on havaittu olevan syynä tähän limanmuodostukseen sekä bakteerit että sienet mukaanluettuna. Esimerkkejä mikro-organismeista, jotka aiheuttavat tällaisia ongelmia ja joita tämän keksinnön seokset hillitsevät ovat:

bakteerit: - *Pseudomonas aeruginosa*, *Aerobacter cloacae*, *Bacillus subtilis*, *Aerobacter aerogenes*, *Bacillus mycoides*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *Clostridia*, *Staphylococcus aureus*, *Erwinia amylovora* ja *Escherichia coli*;

sienet: - *Penicillium glaucum*, *Penicillium expansum*, *Cephalosporium*, *Aspergillus terreus*, *Trichoderma*, *Sclerotinia fructicola* ja *Aspergillus niger*.

Näin ollen sanonta "mikrobimyrkky" viittaa materiaaliin, joka kykenee hillitsemään edellä mainittujen ja samantapaisten bakteerien ja sienien kasvua. "Mikrobeja tappava tehokas määrä" viittaa siihen mikrobimyrkyn määrään, joka on tehokas halutun hillinnän aikaansaamiseen. Yleisesti ottaen vesipitoisessa systeemissä oleva väkevyyys, joka on luokkaa 0,5-100 miljoonasosaa (ppm) ja mieluummin 1-20 ppm, on tehokas. Toimintatavasta riippuen saattaa kuitenkin olla toivottavaa ainakin väliaikaisesti ylläpitää suurempaa mikrobimyrkyn väkevyyttä shokkikäsittelyn toteuttamiseksi, erityisesti silloin kun mikro-organismeilla on taipumus kehittää immunitetti mikrobimyrkylle, jos se saatetaan pitkiksi ajoiksi alttiiksi pienemmille väkevyyksille.

Edellä olevasta voidaan ymmärtää, että limantorjuntaan tämän keksinnön seoksilla liittyy joko jaksottainen mikrobimyrkyn lisäys vesipitoiseen systeemiin tai pysyvän, mutta yleensä jonkin verran pienemmän väkevyyden ylläpitäminen.

Seoksen yksityisten yhdisteiden valmistus ja ominaisuudet ovat alalla aikaisemmin tunnettuja. Itse seoksen muodostamiseen saattaa liittyä hieman enemmän kuin yhdisteiden perusteellinen fysikaalinen seos. Yleensä seoksen levityksen vaivattomuussyistä ja homogeenisuuden varmistamiseksi siitä muodostetaan liuos tai emulsio, joka sisältää helposti aina n. 25 paino-% aktiivisia aineosia. Tyypillinen resepti on sellainen, jossa suunnilleen 15 paino-% seosta on emulgoitu 10 %:in dimetyyliformamidia ja 70 %:in ksyleeniä, ja jossa 10 % ionitonta pinta-aktiivista ainetta toimii emulsion aikaansaajana ja ylläpitäjänä. Yhdistelmät muiden aineosien kanssa kuljetuksen, varastoinnin ja käytön vaivattomuuden parantamiseksi ovat alaan perehtyneille itsestään selviä.

Jotta alaan perehtyneet voisivat helpommin ymmärtää tätä keksintöä ja tiettyjä suositeltavia toteutusmuotoja, joilla se voidaan panna täytäntöön esitetään seuraava tyypillinen esimerkki.

Esimerkki

Menetelmä eliömyrkyn tehon arvioimiseksi on seuraava:

- (1) Valmistetaan jokaisesta arvioitavasta eliömyrkky-yhdisteestä tai -seoksesta 1000 ppm:n asetoniliuos.
- (2) 50 ml steriiliä vettä lisätään steriiliin Erlenmeyer-pulloon.
- (3) Riittävä määrä eliömyrkkyliuosta lisätään halutun väkevyyden saamiseksi. Vertailun vuoksi käytetään yhtä suurta määrää asetonia ilman eliömyrkkyä.
- (4) Yksi millilitra mikro-organismin vesisuspensiota lisätään.
- (5) Pullo suljetaan ja sitä ravisteillaan 3 tuntia.
- (6) käyttäen steriiliä pipettiä yhden ml:n näyte siirretään pullosta toiseen steriiliin pulloon, joka sisältää 100 ml steriiliä tislattua vettä.
- (7) Valmistetaan steriili tryptoniglukoosiuuttoagar (Difco) ja sen annetaan jäähtyä 40°C:en.
- (8) Käyttäen jälleen steriiliä pipettiä levitetään yksi ml laimennettua näytettä steriilille petri-maljalle.
- (9) Agar kaadetaan sitten petri-maljaan liikuttaen maljaa ylös, alas ja sivuttain tasaisen jakautumisen aikaansaamiseksi.
- (10) Agarin kovetuttua, sitä idätetään 24 tuntia 37°C:ssa.
- (11) Bakteerirykelmien lukumäärä lasketaan sitten suuressa Quebec Colony Counter-laitteen neliössä ja kerrotaan luvulla 6400 mikro-organismien määrän saamiseksi millilitraa kohti.

Nollavesinäytteellä yllä oleva menettely poikkeaa vain siinä, että vaiheen (2) steriili vesi korvataan yhtä suurella määrällä laimentamatonta nollavettä ja vaihe (4) jätetään pois.

Erikoisesti seuraavassa taulukossa luetelluilla mikro-organismeilla käytetään 0,5 ml 100 ppm:n eliömyrkkyliuosta (valmistettu laimentamalla 1000 ppm:n liuosta asetonilla) 1,0 ppm:n väkevyyden saamiseen. Samaa määrää asetonia käytetään vertailussa. Nollavesikokeessa (nollaveden tarkoittaessa selluloosakuidun vesilietettä, joka on saatu paperitehtaasta ja joka sisältää useita eri mikro-organismeja, joiden tarkkaa luonnetta ei ole määritetty) käytetään 10 ppm:n (0,5 ml 1000 ppm:n liuosta) eliömyrkkyväkevyyttä. Taulukossa yhdiste I on 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidi ja yhdiste II on bis(trikloorimetyyli)sulfoni. Yhdisteiden prosentit on laskettu painon mukaan ja "täysi määrä" on mitattu mikro-organismeina/ml.

TAULUKKO

Yhdiste I (%)	Yhdiste II (%)	Aerobacter aerogenes		Bacillus subtilis		Penicillium expansum		A. aerogenes B. subtilis P. expansum		Nollavesi	
		Täysi määrä	Vähennys (%)	Täysi määrä	Vähennys (%)	Täysi määrä	Vähennys (%)	Täysi määrä	Vähennys (%)	Täysi määrä	Vähennys (%)
0	0	435,200	-	345,600	-	806,400	-	428,800	-	576,000	-
100	0	249,600	43	268,800	22	256,000	68	390,400	9,0	518,400	10
90	10	211,200	51	230,400	33	236,800	71	268,800	37	454,400	21
80	20	140,800	68	198,400	43	166,400	79	140,800	67	441,600	23
70	30	121,600	72	192,000	44	147,200	82	128,000	70	436,800	24
60	40	54,400	88	166,400	52	118,600	85	102,400	76	390,800	33
50	50	25,600	94	140,800	59	179,200	78	64,000	85	332,800	42
40	60	89,600	79	111,200	68	204,800	75	57,600	87	281,600	51
30	70	89,600	79	147,200	57	172,800	79	76,800	82	300,800	48
20	80	108,800	75	160,800	54	236,800	71	147,400	66	339,200	41
10	90	115,200	74	166,400	52	236,800	71	249,600	42	416,600	28
0	100	224,000	49	198,400	43	249,600	69	300,800	30	460,800	20

Edellä oleva taulukko osoittaa selvästi odottamatonta synergististä vaikutusta kaikilla väkevyyksillä. Yksityisten mikro-organismien (sekä bakteerien että sienien), mikro-organismien seoksen ja nollavesinäytteen torjunta, jossa näytteessä on määrittämätön mikro-organismitseos, vahvistaa tämän keksinnön seosten hyödyllisyyden useiden eri mikro-organismien torjunnassa.

Patenttivaatimus

Menetelmä mikro-organismien vedessä aiheuttaman limanmuodostuksen torjumiseksi, t u n n e t t u siitä, että dispergoidaan 0,5-100 ppm seosta veteen, joka seos koostuu olennaisesti 10-90 paino-%:sta 3,3,4,4-tetraklooritetrahydrotiofeeni-1,1-dioksidia ja 90-10 paino-%:sta bis(trikloorimetyyli)sulfonia.

Patentkrav

Förfarande för inhibering av mikroorganismförorsakad slemalstring i vatten, k ä n n e t e c k n a t därav, att 0,5-100 ppm av en komposition, som består väsentligen av 10-90 vikt% 3,3,4,4-tetraklortetrahydrotiofen-1,1-dioxid och 90-10 vikt% bis(triklorometyl)sulfon, dispergeras i vattnet.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-