



C (45) Patentti- ja rekisterihallitus
Tullut julkiseksi 10.12.88

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

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus – Patentansökning 843357
(22) Hakemispäivä – Ansökningsdag 24.08.84
(23) Alkupaivä – Giltighetsdag 24.08.84
(41) Tullut julkiseksi – Blivit offentlig 27.02.85
(44) Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun 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 $[HORPR' \frac{0}{n} \frac{m}{m}]_y X_x$, 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 alkyyl- tai alkenyyli-ryhmää, 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-organism-tillväxten i industriella vattensystem eller i vattenhaltiga produkter genom att i desamma tillförs en fosforförening med formeln $[HORPR' \frac{0}{n} \frac{m}{m}]_y X_x$, 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 alkyl-, 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

5 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, öljytissä, 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 kvaternaarisiiin 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 heikompia 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 hydroalkyyli-ryhmää 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 alkyyli-ryhmien puuttuessa, jotka alkyyli-ryhmät aiheuttavat vaahdotusongelmia aikaisemmissa biosideissa. Lisäksi on havaittu, että ainakin sellaisissa olosuhteissa, joissa pH on hapan, hydroksialkyylifosfori-ryhdyhdisteillä 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 määrää, 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 hiiliatomiä sisältävä alkyleeniryhmä, R' on enintään 4 hiiliatomiä sisältävä alkyyli-ryhmä tai ryhmä HOR-, jossa R on edellä määritelly, 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-hydroksialkyyli-ryhmä, esim. hydroksimetyyli, 1- tai 2-hydroksietyyli, 1- tai 2-hydroksipropyli tai 1- tai 2-hydroksibutyyliryhmä. R' on edullisesti ROH, mutta voi olla esimerkiksi metyyli, etyyli, 5 propyyli, isopropyli tai n-, sek-, iso- tai tert-butyyliryhmä. X voi olla yhdenarvoinen anioni, kuten kloridi tai bromidi tai orgaaninen karboksylaatti, esim. alkaani- karboksylaatti, jossa on edullisesti 2-5 hiiliatomia, kuten asetaatti, bisulfiitti tai bisulfaatti tai orgaaninen 10 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 15 karboksyyli-ryhmiä, 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 20 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 25 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 alkyyli-ryhmä, tehdään vastaavista alkyyli-substituoiduista fosfiineista reaktiolla aldehydin tai ketonin kanssa. 30

Edullisia esimerkkejä keksinnön mukaisesti käytettävistä biosideista ovat tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumsulfaatti, tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumkloridi 35 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 hydroksialkyyli-ryhmiä (erityisesti hydroksimetyyli-ryhmiä) 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 sinkki-suoloja, nitriittiä tai sulfaattia, tai orgaanisia korroosioinhibiittoreita kuten bentsoaattia, fosfonaattia, tanniinia, ligniiniä, bentsotriatsoleja tai merkaptobentsotriatoleja, kaikkia jälleen tavanomaisina määrinä. On suositeltavaa, että keksinnön mukaisesti käytettäviä fosfiinijohdannaista ei käytetä kromaattien yhteydessä. Kattilakiven ja/tai korroosion estoaineita voidaan lisätä veteen erillään tai fosfiinijohdannaisten kanssa. Käsiteltävään veteen voidaan lisätä hapen puhdistusflokkuilanteja, kuten polyakryyliamidia, vaahtoamisenestoaineita kuten sili-koneja tai polyetyleenioksyloituja vaahtoamisenestoaineita tai muita biosideja, kuten tinayhdisteitä tai isotiat-soloneja.

Keksinnön kohteena on myös koostumus mikro-organismeja sisältävän veden käsittelemiseksi, ja se käsittää edellä määritellyn hydroksialkyylifosfiinijohdannaisten 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, sieniiä, 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 tehtais-
sa 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. Öljy-
kenttien injektiovettä tai vettä, jota käytetään käänteis-
osmoosilaitoksissa, esim. teollisiin prosesseihin tai kat-
tiloiden syöttövesiin, voidaan myös käsitellä keksinnön mukaisella menetelmällä.

Menetelmää voidaan soveltaa myös geotermisen veden, kotitalousveden, teollisen ja laitosten keskuslämmitysveden ja ilmastointisysteemien veden käsittelyyn ja putkisto-
tojen 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 emulsiokoostuksiin, 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 käyttökel-
poinen, ovat sellaisia, joissa kierrätetään tai varastoi-
daan oleellisia määriä vettä olosuhteissa, jotka suosivat
bakteerien kuten esimerkiksi *P. Aeruginosa* lisääntymistä,
5 esim. olosuhteissa, joissa pidetään tai ajoittain noste-
taan veden lämpötila yli ympäröivän lämpötilan, mikä suo-
sii bakteerien kasvua, tai joissa ylläpidetään bakteerien
ravintoaineita vesisysteemissä.

Keksintöä kuvataan seuraavissa esimerkeissä, joissa
10 hydroksialkyyli fosfiinijohdannaisen aktiivisuutta verra-
taan formaldehydiin ja kontrollinäytteeseen. Hydroksial-
kyyli fosfiinijohdannainen oli, ellei toisin ole mainittu,
tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumsulfaatti, jota käytet-
tiin 75 paino-%:isena vesiliuoksena, johon liuokseen vii-
15 tataan tässä nimellä THPS ja joka sisälsi 0,4 % vapaata
formaldehydiä ja jonka pH oli 4. Formaldehydi käytettiin
vertailussa 40 %:isena vesiliuoksena. Kaikki annokset esi-
tetään miljoonaosina, jotka tarkoittavat biosidin vesiliu-
oksen paino-osien suhdettä käsiteltävän veden paino-osiiin,
20 ellei toisin ole mainittu.

Esimerkki 1 - aktiivisuus *Pseudomonas Aeruginosa* vastaan

Pakastuskuivattua *Pseudomonas Aeruginosa* monokult-
tuuria (NCLB 8295, jota toimittaa Torrey tutkimusasema)
inkuboitiin ravintoliemessä noin 24 tuntia 30°C:ssa, kun-
25 nes se ole sameaa. Sitten suoritettiin kaksi peräkkäistä
alaviljelyä sen varmistamiseksi, että bakteerit olivat
aktiivisen kasvun tilassa. 2 ml lopullista lientä lisät-
tiin 500 ml:aan steriiliä, 0,25-vahvuista Ringer-liuosta
ja dispergoitiin tasaiseksi. Ympättyä liuosta inkuboitiin
30 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 lisät-
tiin erilaisia määriä THPS-liuosta ja vertailuarvoja var-
35 ten sopivaa isotiatolonipohjaista biosidia. 16 tunnin in-
kuboinnin jälkeen huoneen lämpötilassa kunkin annoksen bak-
terimäärät mitattiin normaalilla levylaskentamenetelmällä.
Tulokset olivat seuraavanlaiset:

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

10

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

Esimerkki 2 - aktiivisuus jäähdytysveden bakteereja vastaan

15

Uudelleenkierrätysvedestä, joka oli voimakkaasti infektioituneesta 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.

20

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

25

Koelios 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.

30

Tulokset olivat seuraavat:

THPS-annostaso (ppm)	eloon jääneet bakteerit ml:ssa
-------------------------	--------------------------------

	0	10^7
5	10	10^6
	20	2×10^3
	30	150
	50	20
	100	0

10

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 kuvatus menetelmän kanssa samanaikaisesti suoritettiin samanlaiset kokeet formaldehydillä käyttäen samaa koelihuosta. Tulokset olivat seuraavat:

20

Formaldehydin annostaso (ppm)	eloon jääneet bakteerit ml:ssa
----------------------------------	--------------------------------

25	0	10^7
	0,1	10^7
	0,5	10^6
	1,0	10^6
	5,0	10^6

30

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)

35

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

5 Esimerkki 3 - pH:n vaikutus

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

10 Kierrätysvesinäytettä vahvasti infektoituneesta teollisuuden jäähdytysvesisysteemistä käytettiin mikro-organismien lähteenä tässä testissä. Mikrobiologinen populaatio havaittiin seokseksi, mutta valitseva organismi identifi-
oitiin *Bacillus Cereus*iksi.

15 Muutama ml infektoitunutta kierrätysvettä lisättiin ravintoliuokseen, 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 bakteeri-
20 suspensiota käytettiin koeliuoksena.

Koeliuos jaettiin 50 ml annoksiin, joista neljää pidettiin kontrollinäytteinä. Näiden neljän kontrollinäytteen pH-arvot säädettiin halutuiksi lisäämällä ti-
25 poitain 0,1N natriumhydroksidiliusta tai 0,1N vetyklorihap-
poa.

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

THPS annostaso liuoksen pH-arvo eloon jääneet bakteerit ml:ssa
(ppm)

5	0	6	10^7
	25	6	10^5
	50	6	10^3
	100	6	230
	200	6	0
10	0	7	10^7
	25	7	10^4
	50	7	350
	100	7	150
15	0	8	10^7
	25	8	10^5
	50	8	500
	100	8	160
20	0	9	10^7
	25	9	10^5
	50	9	500
	100	9	170
	200	9	60
25	0	9	10^7
	25	9	10^5
	50	9	500
	100	9	170
	200	9	60
30	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

- 5 Annos vesijohtovettä South Staffordshirestä, Englannista, puhdistettiin kloorista lisäämällä pieni ylimäärä natriumsulfaattia. 50 ml:n annokset vettä mitattiin kahteen kierrekorkkiseen lasiastiaan, ja kumpaankin annokseen ympätettiin sekoitettu kulttuuri yksisoluista ja rihmaista le-
- 10 vää. 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 kä-
- 15 sitellyssä astiassa ei havaittu eläviä leviä.

Esimerkki 5 - Tehdaskokeilu 1

- Täyden skaalan kokeilu suoritettiin teollisessa avoimessa haihduttavassa jäähdytysyhteemissä, jossa oli seuraavat parametrit
- 20 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°C
e) konsentraatiotekijä: 1,5
- 25 Jäähdytysyhteemi 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 vaahtoamis-
- 30 ongelmaa ei havaittu.

Tämä esimerkki kuvaa THPS:n tehokkuutta bakteerisidina laajassa teollisessa jäähdytysyhteemissä.

Esimerkki 6 - Tehdaskokeilu 2

Toinen kokeilu suoritettiin toisessa teollisessa avoimessa haihduttavassa jäähdytyssteemissä.

Systeemin parametrit ovat seuraavat:

- 5 a) systeemin kapasiteetti: 45500 l (10000 galloniaa)
- b) kierrätysnopeus: 45500 l/h (100 000 galloniaa)
- c) jäähdytystornit: 3 x pakotettu veto
- d) lämpötilan pudotus: 5°C
- e) konsentraatiotekijä: 2
- 10 Jäähdytyssteemi 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
- 15 100: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 (tetrakis(hydroksimetyylifosfonium)kloridi)
- 20 (lisättiin 80 paino-%:isena vesiliuoksena) ja THPP:n (tetrakis(hydroksimetyylifosfonium)fosfaatti) [lisättiin vesiliuoksena, joka sisälsi tetrakis(hydroksimetyyli)fosfoniumryhmiä konsentraationa, joka vastaa tri/tetrakis(hydroksimetyyli)fosfonium/fosfaatin konsentraatiota 750 g/kg liuosta]
- 25 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 x 10 ³	530	10 ³
30	600	170	920
40	60	60	30
35 50	0	20	0
100	-	0	0

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

Esimerkki 8 - Nestemäinen puhdistusainekoostumus

- 5 Nestemäinen puhdistusainekoostumus valmistettiin seuraavalla reseptillä:

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

- 20 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).

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

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

Esimerkki 9 - Pesuainekoostumus

Valmistettiin pesuainekoostumus seuraavalla reseptillä:

<u>Aineosa</u>	<u>paino-%</u>
Nonyylifenolietoksilaatti	
5 (Empilan NP9 [®] , Albright & Wilson, Englanti)	10
Vesi	90

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

10	THPS-75-konsentraatio (ppm)	Eloon jäävien bakteerien määrä ml:ssa
	0	10 ⁸
	500	0
15	1000	0

Esimerkki 10 - Liimakoostumus

Valmistettiin liimakoostumus seuraavalla reseptillä:

	<u>Aineosa</u>	<u>paino-%</u>
20	Natriumkarboksimeetyyliselluloosa (Courlose [®] , Courtaulds Ltd, Englanti)	3
	Vesi	97

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

25	THPS-75-konsentraatio (ppm)	Eloon jäävien bakteerien määrä ml:ssa
	0	1500
	500	0
30	1000	0

Esimerkki 11 - Dispergointiainekoostumus

Dispergointiainekoostumus valmistettiin seuraavan reseptin mukaisesti.

	<u>Aineosa</u>	<u>paino-%</u>
5	Natriumligniinisulfonaatti (Borresperse NA ^R , Borregaard, Norja)	5
	Vesi	95

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

10	THPS-75-konsentraatio (ppm)	Eloon jäävien bakteerien määrä ml:ssa
	0	10 ⁸
	500	5 x 10 ³
	1000	10
15	1500	0

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

Esimerkki 12 - Hapenpoistoaktiivisuus

- 20 Keksinnön mukaisesti käytettävillä yhdisteillä on kyky reagoida liuenneen hapen kanssa, kuten seuraavat ko-
keet osoittavat:

- 1 litra deionisoitua, ilmastoitua vettä pantiin sul-
jettuun, sekoittajalla ja happielektrodilla (malli 1511,
25 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°C:ssa. Veteen lisättiin 0,1-n
NaOH-liuosta sellainen määrä, että liuoksen pH-arvo
30 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,
35 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).

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

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

- 10 Näistä tuloksista ja esimerkin 2 tuloksista nähdään, että THPS on tehokkaampi kuin LTBPC jäähdytysveden bakteerien hävittämisessä, kun vertailu suoritetaan painoja vertaamalla.
- 15 Vertailuesimerkki C - Muiden alkyylifosfoniumsuolojen aktiivisuus

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

trifenyyylimetyylifosfoniumkloridi
tributyylibentsyylifosfoniumkloridi
tributyyli-3,4-diklooribentsyylifosfoniumkloridi
tributyyylimetyylifosfoniumkloridi

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

- Nämä kokeet osoittavat, että lyhytketjuiset fosfoniumsuolat ovat tehottomia bakterisideja jäähdytysvesi-bakteereja vastaan, jos keskus-P-atomiin ei ole liittynyt
- 30 hydroksialkyyli-ryhmää.

Esimerkki 13 - Aktiivisuus sieniä vastaan

- Tässä kokeessa käytettiin teollisuuslaitoksen jäähdytys-
vesisysteemistä eristettyjä sieni-itiöitä. Sienilajia ei erikseen identifioitu, mutta sen oletettiin kuuluvan Aspergillus-
- 35 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 5 levylaskentamenetelmällä. Tulokset olivat seuraavat:

	THPS-75 konsentraatio (ppm)	Eloon jääneiden sieni-itiöiden määrä ml:ssa
	0	500
	100	500
10	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, lannoite- 15 tehtaat, öljynjalostamot, metallisulatot kuten kupari- ja terästehtaat, petrokemiallinen, kumi-, tekstiili- ja kutomo- teollisuus, kaasulaitokset, mineraalitehtaat, lasi- ja keraami- nen teollisuus, elintarviketeollisuus, nahkatehtaat, kevyt ja 20 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 $[(\text{HOR})_3\text{PR}']_y\text{X}$, 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 alkyyli-ryhmä tai ryhmä HOR-, jossa R on edellä määriteltä, 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)fosfoniumfosfaatti.

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

5. 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.

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

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

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että käsitellään öljykenttien injektio-
vettä.

15 10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-6 mukainen
menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käsitellään maaläm-
pövettä tai keskuslämmityssysteemien tai ilmastointilaittei-
den vettä tai hydrostaattisessa koestuksessa, uima-altais-
sa tai laivojen ja laivakoneiden jäähdytykseen käytettävää
20 vettä.

11. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen
mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että veteen li-
sätään koostumusta, joka koostuu sanotusta fosfiinijohdan-
naisesta ja vähintään yhdestä vedenkäsittelyyn käytetystä
25 lisäaineesta, joka on valittu kerrostumien muodostumista
ja syöpymistä estävistä aineista, flokkulanteista, disper-
gointiaineista, vaahdonestoaineista, hapenpoistajista ja
biosideista.

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

13. Patenttivaatimuksessa 1 määritellyn fosfiini-
johdannaisen käyttö vesipitoisena suspensiona, liuoksena
tai emulsiona mikro-organismien kasvun estämiseen vesipoh-
jaisessa tuotteessa, joka ilman biosidilisäystä on herkkä
5 mikrobiologiselle kontaminaatiolle.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen käyttö, t u n -
n e t t u siitä, että vesipohjainen tuote on maali, leik-
kausöljy, bitumi- tai tervaemulsio, liima, rikkaruohomyrk-
ky tai insektisidi.

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

Patentkrav

1. Förfarande för hämning av tillväxten av mikro-
organismer i vattensystem genom att i vattensystemet till-
5 sätta åtminstone ett vattenlösligt hydroxialkylfosfinderi-
vat 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 $[(\text{HOR})_3\text{PR}']_y\text{X}$,
vari y är lika med valensen hos X, vardera R är oberoende
10 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 åstad-
kommer vattenlösligheten hos fosfinderivatet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
15 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(hyd-
20 roximetyl)fosfoniumsulfat, tetrakis(hydroximetyl)fosfonium-
klorid eller tetrakis(hydroximetyl)fosfoniumfosfat.

5. Förfarande enligt något av de föregående patent-
kraven, 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 vikt-
25 delar 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 fosfinderivat-
et i vattensystemet hålls i området 5-150 viktdelar per
miljon viktdelar.

7. Förfarande enligt något av föregående patent-
kraven, 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, ke-
35 miska anläggningar, stål- eller pappersbruk eller bryggeri-
er 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,
5 k ä n n e t e c k n a t därav, att geotermala vatten eller
vatten i centralvärmesystem eller luftkonditioneringssystem
eller vatten för användning i hydrostatisk testning, sim-
bassänger eller som kylvatten för fartyg och marinmotorer
behandlas.

10 11. Förfarande enligt något av de föregående patent-
kraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att i vattnet till-
sätts en komposition, vilken består av nämnda fosfinderivat
och åtminstone en vattenbehandlingstillsats, vilken valts
bland pannstens- och korrosionsinhibitorer, flockningsmedel,
15 dispergermedel, antiskummedel, syreavlägsningsmedel och bio-
cider.

12. Komposition för användning i ett förfarande en-
ligt 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 patentkra-
20 vet 1 definierat fosfinderivat och åtminstone en vattenbe-
handlingstillsats, vilken valts bland pannstens- och korro-
sionsinhibitorer, flockningsmedel, dispergermedel, antiskum-
medel, syreavlägsningsmedel och biocider.

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

14. Användning enligt patentkravet 13, k ä n n e -
30 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
35 en fast eller koncentrerad vattenhaltig blandning, vilken
innehåller minst en aktiv ingrediens.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Iso-Britannia-Storbritan-
nien(GB) 2 112 370 (C 23 F 11/16).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: EP 66544 (C 02 F 1/50).

USA,US) 4 089 893 (C 07 F 9/38).