



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLAGNINGSSKRIFT

92640

(45) Patentti julkaisu
Patent - Utlagt Off. Bl. 1994

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

A 01N 43/26, 37/12, D 21H 21/04, C 02F 1/50
C 09D 5/14

(21) Patentihakemus - Patentansökning	891812
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	17.04.89
(24) Alkuperä - Löpdag	17.04.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	19.10.89
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.09.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
18.04.88 JP 63-96523 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Katayama Chemical, Inc., 2-10-15, Higashiawaji, Higashiyodogawa-ku, Osaka, Japan, (JP)
2. Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd., 2-6-9, Hirano-machi, Chuo-ku, Osaka, Japan, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Katayama, Sakae, 2-10-15, Higashiawaji, Higashiyodogawa-ku, Osaka, Japan, (JP)
2. Ito, Yosuke, 8-9, Hanazono-cho, Ohtsu-shi, Shiga-ken, Japan, (JP)
3. Hirashima, Hidenori, 2-1-7-912, Toyosato, Higashiyodogawa-ku, Osaka, Japan, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Mikro-organismeja tappava/mikro-organismien kasvua estävä koostumus ja menetelmä sellaisen valmistamiseksi
Sammansättning som dödar mikro-organismer/hindrar tillväxten av mikroorganismer och förfarande för framställning av en sådan

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Mikro-organismeja tappava ja/tai mikro-organismien kasvua estävä koostumus teollista käyttöä varten, joka käsittää erityistä nitrobromipropaanijohdannaisista ja 4,5-dikloori-1,2-ditiol-3-onia, sekä teollinen menetelmä mikro-organismien tappamiseksi tai niiden kasvun estämiseksi käyttäen näitä samoja yhdisteitä, joita voidaan käyttää erilaisten teollisten materiaalien käsittelymiseen mikro-organismien tappamiseksi/niiden kasvun estämiseksi.

Mikrobermotverkande/tillväxthindrande synergistisk sammansättning för industriell användning som innefattar ett specifikt nitrobrompropanderivat och 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on och ett industriellt förfarande för att döda eller inhibera tillväxten av mikroorganismer genom att använda sig av samma föreningar som kan användas för bakteriemotverkande/tillväxtförhindrande behandling i olika industriella media.

Mikro-organismeja tappava/mikro-organismien kasvua estävä
koostumus ja menetelmä sellaisen valmistamiseksi
Sammansättning som dödar mikro-organismer/hindrar till-
växten av mikroorganismer och förfarande för framställning
5 av en sådan

Oheinen keksintö kohdistuu mikro-organismeja tappavaan/mikro-organismien
10 kasvua estävään koostumukseen teollista käyttöä varten sekä menetelmään
tämän koostumuksen käyttöön.

Keksintö kohdistuu erityisemmin mikro-organismeja tappavaan/mikro-or-
ganismien kasvua estävään koostumukseen teollista käyttöä varten sekä
15 menetelmään mikro-organismien tappamiseksi tai niiden kasvun estämiseksi,
jolla menetelmällä monia materiaaleja voidaan käsitellä mikro-organismien
tappamiseksi/mikro-organismien kasvun estämiseksi, joista materiaaleista
mainittakoon paperi- ja selluteollisuudessa paperinvalmistuksen prosessi-
vesi, jäähdytysvesi tai pesuvesi eri teollisuuden aloilla, raskaat öljy-
20 liejut, leikkausöljyt, tekstiiliöljyt, maalit, kasvua estävät pinnoit-
teet, paperin pinnoitusnesteet, lateksit, liimat ja muut vastaavat.

Tunnettua on, että paperi- ja selluteollisuudessa paperinvalmistuksen
prosessivedessä ja eri teollisuuden aloilla jäähdytysvedessä kehittyy
25 limaa bakteerien ja/tai sienten kasvun seurauksena, mikä johtaa esimer-
kiksi tuotteiden laadun ja tuotannon tehokkuuden heikkenemiseen. Lisäksi
monissa teollisissa tuotteissa, esimerkiksi raskaissa öljyliejuissa,
leikkausöljyissä, tekstiiliöljyissä, maaleissa, erilaisissa latekseissa
ja liimoissa esiintyy mätänemistä ja kontaminaatiota bakteerien ja
30 sienten kasvun seurauksena, mikä alentaa niiden arvoa.

Näin ollen monia mikro-organismeja tappavia aineita ollaan käytetty
mikro-organismien aiheuttamien ongelmien välttämiseksi. Aikaisemmin tähän
tarkoitukseen käytettiin orgaanisia elohopeayhdisteitä, kloorattuja
35 fenoliyhdisteitä ja muita vastaavia. Nämä yhdisteet ovat kuitenkin
yleensä hyvin toksisia ihmiselle, kaloille ja äyriäisille ja ne aiheutta-
vat ympäristön likaantumista. Näin ollen niiden käyttöä tulisi rajoittaa.
Viime aikoina teollisuudessa ollaan käytetty yleisesti mikro-organismeja

tappavina yhdisteinä suhteellisen lievästi toksisia yhdisteitä, esimerkiksi orgaanisia typpi-rikkiyhdisteitä kuten metyleeni-bistiosyanaattia, 1,2-bentsoisotiatsoliini-3onia ja 5-kloori-2-metyyli-4-isotiatsoliini-3onia; orgaanisia bromiyhdisteitä kuten 2,2-dibromi-2-nitroetanolia, 2,2-dibromi-3-nitrilopropionamidia, 1,2-bis(bromiasetoksi)etaanina, 1,4-bis(bromiasetoksi)-2-buteenia ja bistribromimetyylisulfonia ja muita vastaavia; sekä orgaanisia rikkiyhdisteitä kuten 4,5-dikloori-1,2-ditiol-3-onia.

- 10 Näiden tunnettujen yhdisteden mikro-organismeja tappava vaikutusspektri ja vaikutukset vaihtelevat ja niiden käyttö riippuu tavoitteista. Esimerkiksi 4,5-dikloori-1,2-ditiol-3-onin, 2,2-dibromi-2-nitroetanolin, 2,2-dibromi-3-nitrilopropionamidin, bistribromimetyylisulfonin ja muiden vastaavien vaikutus on sellainen, että niiden lisääminen pieninäkin
- 15 määrinä pienentää huomattavasti elävien bakteerien lukumäärää, jota vaikutusta kutsutaan seuraavassa "mikro-organismeja tappavaksi (mikrobisidiseksi) vaikutukseksi", mutta ne eivät kykene estämään elävien bakteereiden kasvua pitkien ajanjaksojen ajan, jollaista vaikutusta kutsutaan "mikro-organismeja torjuvaksi tai mikro-organismien kasvua
- 20 estäväksi (mikrobistaattiseksi) vaikutukseksi". Edelleen, metyleeni-bistiosyanaatilla, 1,2-bis(bromiasetoksi)etaanilla, 1,4-bis(bromiasetoksi)-2-buteenilla ja muilla vastaavilla on mikro-organismien kasvua estävää vaikutusta, mutta niiden pitoisuus on säilytettävä suurena pitkien ajanjaksojen ajan tämän mikro-organismien kasvua estävän vaikutuksen saavuttamiseksi.
- 25 :

Näin ollen edellä mainittuja yhdisteitä käytetään usein sopivina yhdistelminä, jotka voivat joskus aiheuttaa synergistisen vaikutuksen. Tehokkaiden yhdistelmien lukumäärä on kuitenkin rajallinen. Tunnettua on

30 lisäksi se, että käytettäessä jatkuvasti vain yhtä komponenttia sisältävää koostumusta vastustuskykyisiä bakteereja ilmaantuu koostumuksen tehokkuutta heikentäen.

Edelleen, teollisten prosessivesien tai teollisten tuotteiden, jotka on

35 tarkoitus käsitellä mikro-organismien tappamiseksi ja/tai niiden kasvun estämiseksi, lämpötila vaihtelee suuresti vuodenajasta tai työskentelyte-

:

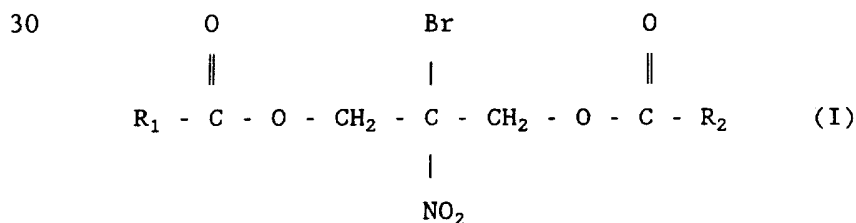
kijöistä riippuen. Esimerkiksi paperinvalmistuksessa prosessiveden lämpötila on noin 40 °C kesällä, mutta se laskee talvella 15 °C:een tai sen alle. Tiedetään, että tällainen lämpötilan pieneneminen heikentää huomattavasti bakteereja tappavien yhdisteiden tappavaa ja/tai kasvua estävää vaikutusta.

Oheinen keksintö tehtiin edellä esitetyissä oloissa ja sen tarkoituksena on saada aikaan koostumus, jolla on riittävästi mikro-organismeja tappavaa ja/tai niiden kasvua estävää vaikutusta pienenä määränä käytettynä, ja jonka vaikutus säilyy jopa alhaisissakin lämpötiloissa.

Japanilaisen julkaistun ja tarkastetun patenttihakemuksen 16460/1968 sekä julkaisujen EPA 36055 ja EPA 34684 perusteella on tunnettua, että jäljempänä esitetyn kaavan (I) mukaisilla nitrobromipropaanijohdannaisilla on pelkästään mikro-organismeja tappavaa aktiivisuutta, mutta niiden ei tiedetä aiheuttavan synergististä vaikutusta muuhun aineeseen (muihin aineisiin) yhdistettynä, ja tämä aktiivisuus säilyy alhaisissakin lämpötiloissa.

Toisaalta tiedetään, että mm. esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 4 334 957 ja 4 647 577 kuvatulla 4,5-dikloori-1,2-ditiol-3-onilla itsellään on mikro-organismeja tappavaa vaikutusta, ja että se aiheuttaa myös synergistisen vaikutuksen eräisiin muihin erityisiin aineisiin yhdistettynä. Edellä mainitun yhdisteen ja kaavan (I) mukaisten nitrobromipropaanijohdannaisten käyttöä yhdessä ei kuitenkaan tunneta.

Oheisen keksinnön mukaisesti aikaan saadaan mikro-organismeja tappava ja/tai mikro-organismien kasvua estävä koostumus teollista käyttöä varten, joka käsittää aktiivisina aineosinaan kaavan (I)



missä R_1 ja R_2 ovat samanlaisia ja ne ovat vetyatomi tai metyyli-ryhmä, mukaista nitrobromipropaanijohdannaisista ja 4,5-dikloori-1,2-ditiol-3-onia painosuhteessa 200:1 - 1:10.

- 5 Aikaan saadaan edelleen menetelmä mikro-organismien tappamiseksi tai niiden kasvun estämiseksi käyttämällä edellä mainittuja aktiivisia aineosia teollisessa materiaalissa.

Kuviot 1-4 ja 6-13 ovat graafisia esityksiä, joista nähdään oheisen
10 keksinnön mukaisten mikro-organismeja tappavien ja/tai niiden kasvua estävien koostumusten synergistiset vaikutukset.

Kuvio 5 on graafinen esitys synergistisen vaikutuksen kriteereistä.

- 15 Oheisessa keksinnössä kaavan (I) mukaisia yhdisteitä ovat mm. 2-bromi-2-nitro-1,3-diasetyylioksi-*propani* (josta käytetään seuraavassa lyhennettä BNDAP) ja 2-bromi-2-nitro-1,3-diformyylioksi-*propani* (josta käytetään seuraavassa lyhennettä BNDFB). Kaavan (I) mukaisen yhdisteen ja 4,5-dikloori-1,2-ditiol-3-onin (josta käytetään seuraavassa lyhennettä DCDT)
20 välinen painosuhte on sopivasti 200:1 - 1:10, edullisesti 100:1 - 1:5, edullisemmin 50:1 - 1:2 ajatellen mikro-organismeja tapavaa synergististä vaikutusta. Tämä suhde on edullisesti 100:1 - 1:5 ajatellen mikro-organismien kasvua estävää synergististä vaikutusta.

- 25 Oheisessa keksinnössä näitä kahta erilaista aktiivista aineosaa käytetään tavallisesti yhteenpakattuna valmisteena sellaista teollista materiaalia varten, joka materiaali on käsiteltävä mikro-organismien tappamiseksi ja/tai niiden kasvun torjumiseksi. Ne voidaan kuitenkin lisätä teolliseen materiaaliin myös toisistaan erillään (joko sellaisenaan tai erillisinä
30 valmisteina). Yhteenpakattu valmiste on yleensä edullinen.

Yhteenpakatun nestemäisen valmisteen valmistamiseksi käytetään yleensä orgaanisia liuottimia ja dispergoivia aineita. Kun valmistetta on tarkoitus käyttää vesijärjestelmään kuuluvassa teollisessa materiaalissa kuten
35 paperinvalmistuksen prosessivedessä, teollisuuden jäähdytysvedessä tai muussa vastaavassa, niin se voidaan valmistaa käyttämällä hydrofiilisiä

orgaanisia liuottimia ja dispergoivia aineita, mikä on edullista ajattel-
len aineosien liukoisuutta tai dispergoituvuutta veteen. Esimerkkeinä
hydrofiilisisistä orgaanisista liuottimista voidaan mainita amidit kuten
dimetyyliformamidi; glykolit kuten etyleeniglykoli, propyleeniglykoli,
5 dietyleeniglykoli ja dipropyleeniglykoli; glykolieetterit kuten metyy-
lisellosolvi, fenyylisellosolvi, dietyleeniglykoli-monometyylieetteri,
dipropyleeniglykoli-monometyylieetteri ja tripropyleeniglykoli-monometyy-
lieetteri; korkeintaan 8 hiiliatomia sisältävät alkoholit kuten metanoli,
etanoli, propanoli, butanoli ja oktanoli; sekä esterit kuten metyy-
10 liasetaatti, etyyliasetaatti, 3-metoksibutyylisasetaatti, 2-etoksimetyy-
liasetaatti, 2-etoksietyylisasetaatti ja propyleenikarbonaatti. Näitä
hydrofiilisiä orgaanisia liuottimia voidaan käyttää toisistaan erillään
tai seoksinaan ja ne voivat myös sisältää pienen määrän vettä.

15 Varastointistabiilisuuden kannalta on edullista käyttää dimetyyliformami-
dia tai estereitä kuten metyyliasetaattia, etyyliasetaattia, propyy-
liasetaattia, 3-metoksibutyylisasetaattia, 2-etoksimetyyliasetaattia, 2-
etoksietyylisasetaattia ja propyleenikarbonaattia, ja edullisempaa on
käyttää dimetyyliformamidia, propyleenikarbonaattia tai 3-metoksibuty-
20 liasetaattia.

Esimerkkeinä dispergoivista aineista voidaan mainita kationiset, anioni-
set, ei-ioniset ja amfoteeriset pinta-aktiiviset aineet, ei-ionisten
pinta-aktiivisten aineiden ollessa edullisia valmisteiden stabiilisuuden
25 kannalta. Ei-ionisia pinta-aktiivisia aineita ovat erityisesti korkeampi-
en alkoholien ja etyleenioksidin (EO) väliset additiotuotteet, alkyyli-
fenolin ja EO:n väliset additiotuotteet, rasvahapon ja EO:n väliset
additiotuotteet, rasvahapon polyhydroalkoholiesterin ja EO:n väliset
additiotuotteet, korkeamman alkyyliamiinin ja EO:n väliset additiotuot-
30 teet, rasvahappoamidin ja EO:n väliset additiotuotteet, rasvan ja EO:n
väliset additiotuotteet, propyleenioksidin (PO) ja EO:n väliset kopoly-
meerit, alkyyliamiinin ja PO-EO-kopolymeerin väliset additiotuotteet,
rasvahapon glyseroliesterit, rasva-hapon pentaerytritoliesterit, rasvaha-
pon sorbitoliesterit, rasvahapon sorbitaaniesterit, rasvahapon sakka-
35 roosiesterit, polyhydroalkoholien alkyyliesterit ja alkyloliamidit.

Yhteenpakattu nestemäinen valmiste käsittää edullisesti 1-50 paino-osaa, koko määrästä laskien, aktiivisia aineosia ja vähintään 0,01 paino-osaa dispergoivaa ainetta aktiivisten aineiden yhtä osaa kohden, lopun ollessa hydrofiilista orgaanista liuotinta.

5

Valmistetta voidaan lisätä edullisesti öljyjärjestelmän materiaaliin kuten raskaaseen öljyliejuun, leikkausöljyyn tai öljymaaliin yhteen pakattuna nestemäisenä valmisteena käyttäen hydrofobista orgaanista liuotinta kuten hiilivetyliuotinta, esimerkiksi paloöljyä, raskasta öljyä
10 tai väärttinäöljyä, tämän valmisteen sisältäessä valinnaisesti sopivaa pinta-aktiivista ainetta.

Keksinnön mukaiset aktiiviset aineosat voidaan lisätä suoraan tai yhteenpakattuna jauhemaisena valmisteena sellaiseen materiaaliin, johon nämä
15 aktiiviset aineosat voidaan liuottaa tai dispergoida suoraan. Tämä valmiste on laimennettu kiinteällä laimentimella (esimerkiksi kaoliinilla, savella, bentoniitilla tai karboksimeetyyliselluloosalla) ja se sisältää valinnaisesti erilaisia pinta-aktiivisia aineita. Tämä jauhemainen valmiste voidaan valmistaa sekoittamalla aktiiviset aineosat ja
20 kiinteä laimennin toisiinsa ilman liuottimia, riippuen aktiivisten aineosien yhdistelmästä.

Keksinnön mukaisen, mikro-organismeja tappavan ja/tai niiden kasvua estävän valmisteen sopiva lisättävä määrä riippuu teollisen materiaalin
25 tilasta ja tavoitteista. Erityisesti paperinvalmistuksen prosessiveden tai teollisen jäähdytysveden tapauksessa riittää, että aktiivisia aineita lisätään yhteensä veteen noin pitoisuudeksi 0,05-200 mg/l mikrobien kasvun estämiseksi (mikrobistaattinen vaikutus), ja alueella 0,5-50 mg/l olevalla lisäyksellä päästään mikrobeja tappavaan vaikutukseen.

30

Mikrobeja tappava vaikutus

Aktiivisten aineosien BNDAP ja DCDT tai BNDFP ja DCDT yhdistelmän tapauksessa määritettiin aineosien se pienin pitoisuus (mg/l), joka tarvitaan
35 vähentämään elävien Pseudomonas aeruginosa- tai Staphylococcus aureus-bakteereiden alkuperäinen lukumäärä, 10^6 tai enemmän millilitraa kohden,

määräksi 10^3 tai sitä vähemmän millilitraa kohden (mikrobeja tappavan vaikutuksen ollessa 99,9 % ta enemmän).

Menetelmä tämän pienimmän pitoisuuden mittaamiseksi on seuraava:

5

Elatusalustaan siirrostettiin bakteereita ja sitä inkuboitiin. Saatua viljelmää lisättiin steriloituun fysiologiseen suolaliuokseen siten, että elävien bakteereiden lukumääräksi seoksessa saatiin 10^6 tai enemmän/ml. Tähän lisättiin edellä mainittuja aineosia ja seosta ravisteltiin tunnin ajan $37\text{ }^{\circ}\text{C}$:n lämpötilassa. Eloonjääneiden bakteereiden lukumäärä selvitettiin pienimmän tarvitun pitoisuuden määrittämiseksi.

Pseudomonas aeruginosa-bakteerilla saadut tulokset on esitetty kuvioissa 1 ja 2 ja Staphylococcus aureus-bakteerilla saadut tulokset on esitetty 15 kuvioissa 3 ja 4.

Mikrobien kasvua estävä vaikutus

(1) Arviointimenetelmä

20 Näitä kahta erityyppistä aineosaa sisältävän yhdistelmän synergististä vaikutusta tutkittiin kaksikulotteisen laimennosmenetelmän mukaisesti. Kummatkin näistä kahdesta aineosasta laimennettiin ennalta määrättyyn pitoisuuteen ja ennalta määrätty määrä saatua laimennosta lisättiin elatusalustaan. Elatusalustaan siirrostettiin mikro-organismeja ja viljel-

25 mää inkuboitiin vakio-olosuhteissa. Aineosien se pitoisuus, joilla ei havaittu lainkaan mikro-organismien kasvua, määriteltiin kaksikulotteisen laimennosmenetelmän mukaiseksi pienimmäksi estäväksi pitoisuudeksi (josta käytetään seuraavassa lyhennystä TDMIC).

30 Kuvio 5 on esimerkki käyrästä, jossa vastaavien, yksinään käytettyjen aineosien pienimmät estävät pitoisuudet (MIC, mg/l) esitetään pystysuoran ja vaakasuoran akselin samannpituisena osana. Tässä kuviossa käyrän eli TDMIC-käyrän yläpuolella oleva alue esittää kasvun estoaluetta ja käyrän alapuolelle jäävä alue on kasvualue. Halkaisijan yläpuolella sijaitseva 35 käyrä esittää antagonistista vaikutusta ja halkaisijan alapuolella sijaitseva käyrä esittää synergististä vaikutusta.

(2) Synergistinen vaikutus bakteereita vastaan

Yhdistelmien BNDAP ja DCDP sekä BNDFP ja DCDP synergististä vaikutusta
tyypillistä Gram-negatiivista, limasta erotettua bakteeria Pseudomonas
5 aeruginosa vastaan tutkittiin. Bakteereita inkuboitiin edeltäkäsän yön
yli. Elatusalustaan siirrostettiin ennalta määrätty määrä tuloksena
ollutta viljelmää ja sitä ravisteltiin 24 tuntia 37 °C:n lämpötilassa.
Aineosien se pitoisuus, jolla elatusalustassa ei esiintynyt sameutta,
määritettiin. Tulokset on esitetty kuvioissa 6 ja 7.

10

(3) Synergistinen vaikutus sieniä vastaan

Tässä esimerkissä tarkasteltiin aineosien synergististä vaikutusta
homeisiin kuuluvia mikro-organismeja Aspergillus niger ja Gliocladium
15 virens vastaan, joita mikro-organismeja esiintyy usein märässä massassa,
tärkkelysliimassa ja pinnoiteväreissä. Kannasta, jota oli viljelty
edeltäkäsän vinopinnalla käyttäen Czapek-alustaa, otettiin silmukallinen
itiöitä ja ne suspendoitiin steriiliin veteen. Czapek-alustaan siirros-
tettiin ennalta määrätty määrä tätä suspensiota ja sitä ravisteltiin 7
20 vuorokautta 27 °C:n lämpötilassa. Aineosien se pitoisuus, jolla ei voitu
todeta myseelin kasvua, määritettiin. Aspergillus niger-homeella saadut
tulokset on esitetty kuvioissa 8 ja 9 ja Gliocladium virens-homeella
saadut tulokset on esitetty kuvioissa 10 ja 11.

25 (4) Synergistinen vaikutus hiivaa vastaan

Tässä esimerkissä tarkasteltiin synergististä vaikutusta tyypillistä
hiivaa, Rhodotorula rubula, vastaan, jota hiivaa esiintyy usein tärke-
lysnesteessä ja nestemäisessä pinnoiteväriässä.

30

Hiivaa inkuboitiin edeltä käsän yön yli YM-alustassa. YM-alustaan siir-
rostettiin ennalta määrätty määrä tuloksena ollutta viljelmää ja sitä
inkuboitiin ravistellen 24 tuntia 30 °C:n lämpötilassa. Aineosien se
pitoisuus, jolla alustassa ei voitu todeta sameutta, määritettiin.
35 Tulokset on esitetty kuvioissa 12 ja 13.

Mikrobeja tappava vaikutus paperinvalmistusprosessin nollavedessä

Erään paperitehtaan hienopaperikoneen (neutraalipaperi) nollavedestä otettiin näytteitä. Nollaveden pH oli 7,4 ja se sisälsi 8 ppm SO_3^{2-} -ioneja ja elävät mikrobit olivat pääasiassa Flavobacterium-, Micrococcus-, Pseudomonas- ja Bacillus-lajeja. Edellä mainittuja aineosia lisättiin nollaveteen. Tuloksena ollutta nollavettä ravisteltiin 60 minuuttia 37 °C:n lämpötilassa ja elävien bakteereiden lukumäärä määritettiin. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

5	Aineosa		Aineosan pitoisuus (mg/l)	Elävien bakteereiden lkm./ml
	Ei lisätty		0	$1,5 \times 10^7$
10	Vertailu- esimerkki	BNDAP	7,5	$5,6 \times 10^6$
			15	$9,2 \times 10^5$
		BNDFP	7,5	$4,5 \times 10^6$
			15	$8,1 \times 10^5$
		DCDT	7,5	$8,3 \times 10^6$
			15	$6,1 \times 10^6$
20	Esimerkki	BNDAP+PCDT (1:1)	7,5	$8,7 \times 10^5$
			15	$3,1 \times 10^5$
		BNDAP+DCDT (4:1)	7,5	$6,5 \times 10^4$
			15	$9,5 \times 10^3$
		BNDAP+DCDT (19:1)	7,5	$7,1 \times 10^5$
			15	$4,8 \times 10^4$
25		BNDFP+DCDT (1:1)	7,5	$6,1 \times 10^5$
			15	$9,7 \times 10^4$
		BNDFP+DCDT (4:1)	7,5	$5,5 \times 10^4$
			15	$8,1 \times 10^3$
30		BDDFP+DCDT (19:1)	7,5	$3,9 \times 10^5$
			15	$2,3 \times 10^4$
35	Vrt. esim.	DBNE*+DCDT (1:1)	7,5	$9,7 \times 10^6$
			15	$8,1 \times 10^6$

* DBNE tarkoittaa 2,2-dibromi-2-nitro-1-etanolia.

Tulosten tarkastelu

Näistä tuloksista nähdään selvästi, että mikä tahansa aineosa yksinään sekä yhdistelmä DBNE + DCDT pienentivät vain hieman elävien bakteereiden lukumäärää, joten niillä ei katsota olevan mikrobeja tappavaa vaikutusta. Yhdistelmillä BNDAP + DCDT ja BNDFP + DCDT on kuitenkin hyvin voimakasta synergististä vaikutusta mikrobeja tappavaan tehoonsa.

10 Lämpötilan vaikutus mikrobeja tappavaan vaikutukseen paperinvalmistus-
prosessin nollavedessä

Erään paperitehtaan hienopaperikoneen (neutraali paperi) nollavedestä otettiin näytteitä. Nollaveden pH oli 7,0 ja se sisälsi 0 ppm SO_3^{2-} ioneja ja elävät mikrobit olivat pääasiassa Pseudomonas-, Bacillus-, 15 Alcaligenes- ja Klebsiella-lajeja. Edellä mainittuja aineosia lisättiin nollaveteen. Tuloksena ollutta nollavettä ravisteltiin 60 minuuttia 15 tai 35 °C:n lämpötilassa ja elävien bakteereiden lukumäärä määritettiin. Tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

Aineosa		Aineosan pitoisuus (mg/l)	Elävien bakteereiden lkm./ml 35°C 15°C	
Ei lisätty		0	3,5 x 10 ⁷	2,7 x 10 ⁷
Vertailuesimerkki	BNDAP	10	9,8 x 10 ⁶	1,5 x 10 ⁷
		20	6,8 x 10 ⁶	8,3 x 10 ⁶
	BNDFP	10	7,9 x 10 ⁶	8,7 x 10 ⁶
		20	5,1 x 10 ⁶	6,5 x 10 ⁶
DCDT	10	7,3 x 10 ⁶	9,1 x 10 ⁶	
	20	4,6 x 10 ⁶	8,6 x 10 ⁶	
Esimerkki	BNDAP+DCDT (5:1)	10	4,9 x 10 ⁴	7,5 x 10 ⁴
		20	6,3 x 10 ³	9,3 x 10 ³
	BNDFP+DCDT (5:1)	10	3,0 x 10 ⁴	2,2 x 10 ⁴
		20	4,3 x 10 ³	5,1 x 10 ³
Vertailuesimerkki	DBNE ¹⁾ +DCD (5:1)	10	1,3 x 10 ⁶	9,0 x 10 ⁶
		20	5,1 x 10 ⁵	7,9 x 10 ⁶
	BBAE ²⁾ +DCDT (5:1)	10	3,0 x 10 ⁵	9,1 x 10 ⁶
		20	9,8 x 10 ⁴	8,1 x 10 ⁶
	BTBNS ³⁾ +DCDT (2:1)	10	9,7 x 10 ⁴	3,3 x 10 ⁶
		20	1,9 x 10 ⁴	9,1 x 10 ⁵
	MBCT ⁴⁾ +DBNPA ⁵⁾ (1:2)	10	8,9 x 10 ⁴	7,9 x 10 ⁶
		20	2,1 x 10 ⁴	5,3 x 10 ⁶
	MIT ⁶⁾ +BBAB ⁷⁾ (1:3)	10	7,7 x 10 ⁵	8,7 x 10 ⁶
		20	6,9 x 10 ⁴	5,1 x 10 ⁶

40 1) DBNE : 2,2-dibromi-2-nitro-1-etanoli

2) BBAE : bisbromiasetoksietaani

- 3) BTBMS: bistribromimetyylisulfoni
- 4) MBTC : metyleeni-bistiosyanaatti
- 5) DBNPA: 2,2-dibromi-3-nitrilopropionamidi
- 6) MIT : 5-kloori-2-metyyli-4-isotiatsoliini-3-oni
- 5 7) BBAB : bisbromiasetoksi-2-buteeni

Tulosten tarkastelu

10 Tuloksista nähdään, että mikä tahansa aineosa yksinään pienentää vain hieman elävien bakteereiden lukumäärää, joten niillä ei katsota olevan sellaista mikrobeja tappavaa vaikutusta, joka voisi estää mikro-organismista johtuvia vaikeuksia.

15 Kullakin yhdistelmällä BBAE + DCDT, BTBMS + DCDT, MBTC + DBNPA ja MIT + BBAB todettiin synergististä vaikutusta mikrobeja tappavaan tehoonsa 35 °C:n lämpötilassa. Mutta kun lämpötila laski arvoon 15 °C, niiden mikrobeja tappava vaikutus heikkeni huomattavasti ja 35 °C:ssa todetut synergistiset vaikutukset katosivat. Toisaalta yhdistelmillä BNDAP + DCDT ja BNDFP + DCDT todettiin hyvin voimakasta synergististä vaikutusta. 20 Lisäksi tämä vaikutus säilyi jopa silloinkin, kun lämpötila putosi 35 °C:sta 15 °C:een. Näin ollen edellä olevia yhdistelmiä pidetään hyvin käyttökelpoisina mikrobeja tappavina aineina.

25 Aineosien varastointistabiilisuus yhteen pakattuna nestemäisenä valmisteena

Yhteen pakatut nestemäiset valmisteet valmistettiin liuottamalla yhdistelmää BNDAP + DCDT tai BNDFP + DCDT taulukossa 3 painoprosentteina esitettyinä määrinä erilaisiin orgaanisiin liuottimiin. Näiden liuosten 30 annettiin seisoa termostoidussa kammiassa 30 vuorokautta 50 °C:n lämpötilassa, minkä jälkeen kunkin aineosan jäljellä oleva määrä määritettiin suuripaineisella nestekromatografisella (HPLC) menetelmällä ja niiden jäljellä olevan määrän prosentuaalinen osuus laskettiin. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3 (Jäljellä ollut määrä, %)

	Aktiivinen aineosa paino-%	BNDAP	DCDT	BNDFP	DCDT
5	Liuotin	10 (paino/ paino-%)	2 (paino/ paino-%)	10 (paino/ paino-%)	2 (paino/ paino-%)
10	PC	100	100	100	100
	MBA	95	100	90	100
	MDG	49	100	41	100
	DMF	99	100	95	100
	DEG	13	98	10	97

15

PC : Propyleenikarbonaatti

MBA: 3-metoksibutyylisetaatti

MDG: dietyleeniglykolin monometyylieetteri

DMF: dimetyyliformamidi

20 DEG: dietyleeniglykoli

Esimerkki

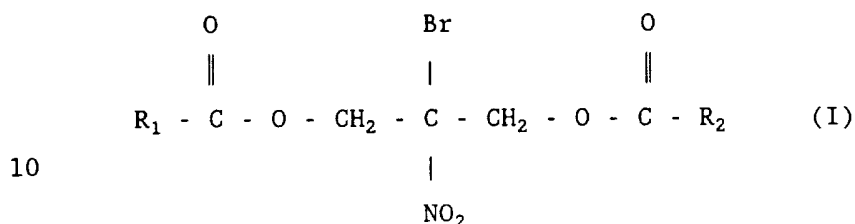
Eräässä paperitehtaassa elävien bakteereiden lukumäärä aaltopahvin
 25 pintakerrosta tuottavan (tuotanto 200 tonnia/vrk.) koneen nollavedessä
 oli 10^7 /ml ja vedessä esiintyi paljon limaa, minkä seurauksena paperi-
 tuotteeseen muodostui pienenpieniä reikiä. Kunkin paperikerroksen
 tapauksessa sulppulaatikko-osaan lisättiin kolmasti vuorokaudessa yhteen-
 pakattua nestemäistä valmistetta, joka sisälsi 15 paino-% yhdistettä
 30 BNDAP, 3 paino-% yhdistettä DCDT, 70 paino-% propyleenikarbonaattia ja 12
 paino-% dietyleeniglykolin monometyylieetteriä, kussakin tapauksessa
 yhdeksi tunniksi, 47 ppm:n pitoisuudeksi sulppulietteestä laskien. Tämän
 seurauksena elävien bakteereiden lukumäärä laski arvoon 10^3 /ml ja liman
 määrä väheni huomattavasti, jolloin reikiintymisongelma saatiin rat-
 35 kaistuksi.

Oheisen keksinnön mukaisilla, teolliseen käyttöön tarkoitetuilla, mikro-
 organismeja tappavilla/mikro-organismien kasvua estävillä koostumuksilla

sekä mikro-organismeja tappavalla/mikro-organismien kasvua estävällä menetelmällä on erinomaisia mikro-organismeja tappavia/niiden kasvua estäviä vaikutuksia, ja niillä voidaan toteuttaa tavoiteltavat käsittelyt mikro-organismien tappamiseksi/niiden kasvun estämiseksi aineosien
5 pienempiä pitoisuuksia käyttäen. Lisäksi keksinnön mukaiset, mikro-organismeja tappavat/niiden kasvua estävät koostumukset ovat myös hyvin käyttökelpoisia, koska lämpötilan vaihtelevuus (erityisesti sen aleneminen) ei vaikuta niiden mikro-organismeja tappavaan ja niiden kasvua estävään tehoon.

Patenttivaatimukset

1. Mikro-organismeja tappava ja/tai mikro-organismien kasvua estävä koostumus teollista käyttöä varten, tunnettu siitä, että se
5 käsittää aktiivisina aineosinaan kaavan (I)



- missä R₁ ja R₂ ovat samanlaisia ja ne ovat vetyatomi tai metyyli-ryhmä, mukaista nitrobromipropaanijohdannaista ja 4,5-dikloori-1,2-ditio-1,3-onia
15 painosuhteessa 200 : 1 - 1 : 10

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että kaavan (I) mukainen yhdiste on 2-bromi-2-nitro-1,3-diasetyylioksi-
20 propaani tai 2-bromi-2-nitro-1,3-diformyylioksi-
propaani.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainittu painosuhte on 100:1 - 1:5.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä,
25 että mainittu painosuhte on 50:1 - 1:2.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että se on orgaanista liuotinta ja dispergoivaa ainetta sisältävänä, yhteenpakattuna nestemäisenä valmisteena.

- 30 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainittu orgaaninen liuotin on hydrofiilinen orgaaninen liuotin kuten jokin amidi, glykoli, glykolieetteri, alkoholi ja esteri.

- 35 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainittu hydrofiilinen orgaaninen liuotin on dimetyyli-formamidi,

metyyliasettaatti, etyyliasettaatti, propyyliasettaatti, 3-metoksibutyliasettaatti, 2-etoksimetyyliasettaatti, 2-etoksietyyliasettaatti tai propyleenikarbonaatti.

5 8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainittu orgaaninen liuotin on hydrofobinen orgaaninen liuotin kuten paloöljy, raskas öljy tai värttinäöljy.

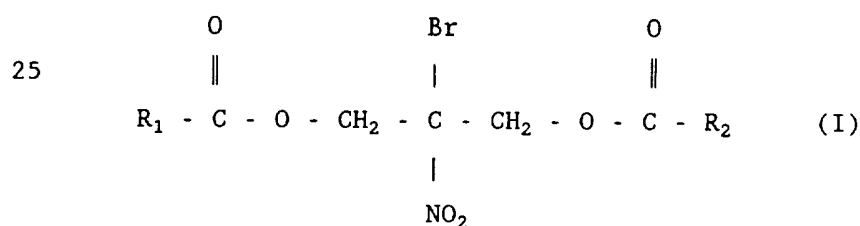
9. Patenttivaatimuksen 5 mukainen koostumus, tunnettu siitä,
10 että mainittu dispergoiva aine on ei-ioninen pinta-aktiivinen aine.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että se on kiinteätä laimenninta sisältävänä yhteenpakattuna jauhemaisena valmisteena.

15

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainittu kiinteä laimennin on kaoliini, savi, bentoniitti tai karboksimeetyliselluloosa.

20 12. Menetelmä mikro-organismien tappamiseksi tai niiden kasvun estämiseksi, tunnettu siitä, että teolliseen materiaaliin lisätään nitrobromipropaanijohdannaisista, jolla on kaava (I)



30 missä R_1 ja R_2 ovat samanlaisia ja ne ovat vetyatomi tai metyyli-ryhmä, sekä 4,5-dikloori-1,2-ditiol-3-onia joko toisistaan erillään tai samanaikaisesti, jolloin kaavan (I) mukaisen yhdisteen ja 4,5-dikloori-1,2-ditiol-3-onin välinen painosuhde on 200:1 - 1:10.

35 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu painosuhde on 100:1 - 1:5.

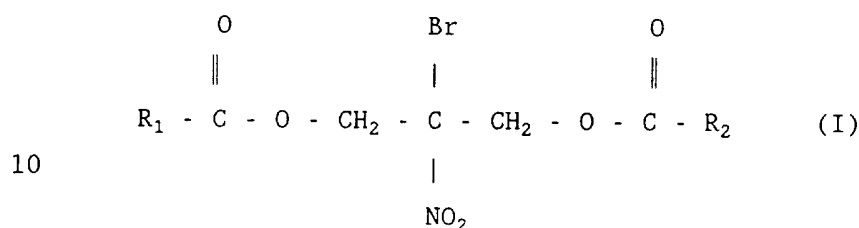
14. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu painosuhde on 50:1 - 1:2.

15. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, 5 että kaavan (I) mukaisen yhdisteen ja 4,5-dikloori-1,2-ditiol-3-onin se kokonaismäärä, joka lisätään käsiteltävään teolliseen materiaaliin, on 0,05-200 mg/l.

16. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, 10 että mainittu teollinen materiaali on paperinvalmistuksen prosessivesi, erilaisten teollisuusalojen jäähdytysvesi ja pesuvesi, raskas öljylieju, leikkausöljy, tekstiiliöljy, maali, kasvua estävä pinnoite, paperin pinnoiteneste, lateksi tai liima.

Patentkrav

1. Sammansättning som motverkar bakterier/hindrar deras tillväxt för industriell användning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller som aktiva ingredienser nitrobrompropanderivat med formeln (I):



där R_1 och R_2 är likadana och avser en väteatom eller en metylgrupp, och 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on, varvid viktförhållandet mellan föreningen med formeln (I) och 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on är 200:1 - 1:10.

2. Sammansättning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att föreningen med formeln (I) är 2-brom-2-nitro-1,3-diacetyloxipropan eller 2-brom-2-nitro-1,3-diformyloxipropan.

3. Sammansättning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att förhållandet är 100:1 - 1:5 räknat på vikten.

4. Sammansättning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att förhållandet är 50:1 - 1:2 räknat på vikten.

5. Sammansättning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är i form av ett vätskepreparat i samförpackning med ett organiskt lösningsmedel och en dispersant.

6. Sammansättning enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att det organiska lösningsmedlet är ett hydrofilt organiskt lösningsmedel såsom t.ex. amider, glykoler, glykoletrar, alkoholer och estrar.

7. Sammansättning enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att det hydrofila organiska lösningsmedlet är dimetylformamid, metylace-

tat, etylacetat, propylacetat, 3-metoxibutylacetat, 2-etoximetylacetat, 2-etoxietylacetat eller propylenkarbonat.

8. Sammansättning enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a d därav,
5 att det organiska lösningsmedlet är ett hydrofilt organiskt lösningsmedel såsom kerosen, tungolja eller spindelolja.

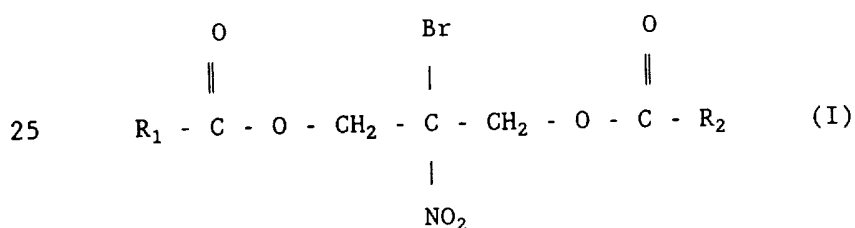
9. Sammansättning enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a d därav,
att dispersanten är ett nonjoniskt ytaktivt ämne.

10

10. Sammansättning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav,
att den är i form av ett pulverpreparat i samförpackning med ett fast utspädningsmedel.

15 11. Sammansättning enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a d därav,
att det fasta utspädningsmedlet är kaolin, lera, bentonit eller karboxi-
metylcellulosa.

12. Förfarande för att döda eller inhibera tillväxten av mikroorganismer,
20 k ä n n e t e c k n a t därav, att det innefattar att man tillsätter ett
nitrobrompropanderivat med formeln (I) i ett industriellt medium:



där R_1 och R_2 är likadana och avser en väteatom eller en metylgrupp, och
30 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on, separat eller samtidigt, varvid viktförhåll-
landet mellan föreningen med formeln (I) och 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on
är 200:1 - 1:10.

13. Förfarande enligt patentkrav 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att
35 förhållandet är 100:1 - 1:5 räknat på vikten.

14. Förfarande enligt patentkrav 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att förhållandet är 50:1 - 1:2 räknat på vikten.

15. Förfarande enligt patentkrav 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att
5 den totala mängden av föreningen med formeln (I) och 4,5-diklor-1,2-dithiol-3-on som tillsätts ett industriellt medium är 0,05 - 200 mg/l.

16. Förfarande enligt patentkrav 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att
10 det industriella mediet är vatten från en pappersframställningsprocess, avkylningsvatten eller tvättvatten för olika slags industri, slam av tungolja, skäroljor, textiloljor, målfärger, beläggningar som hindrar nedsmutsning, pappersbeläggningssvåtskor, latexer eller lim.

FIG. 1

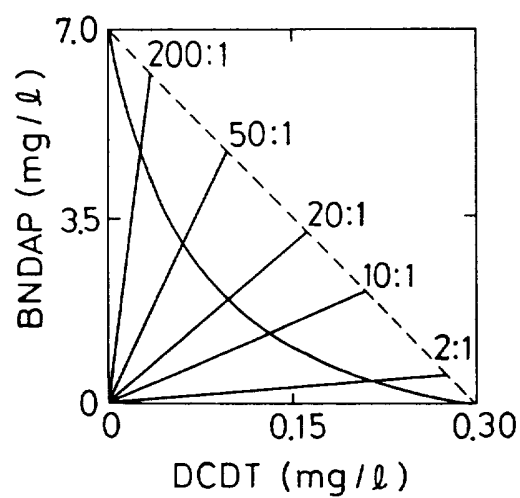


FIG. 2

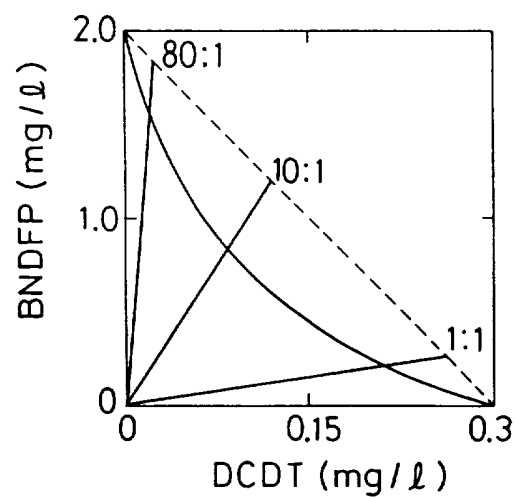


FIG. 3

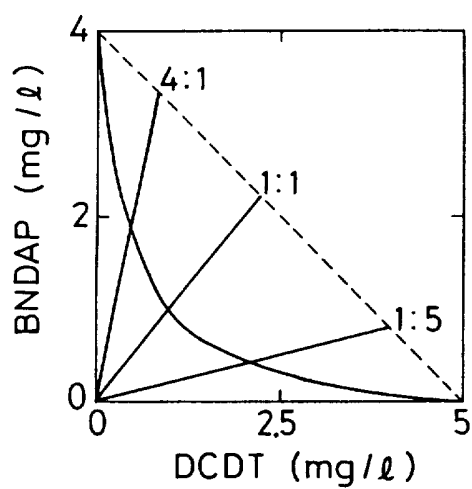


FIG. 4

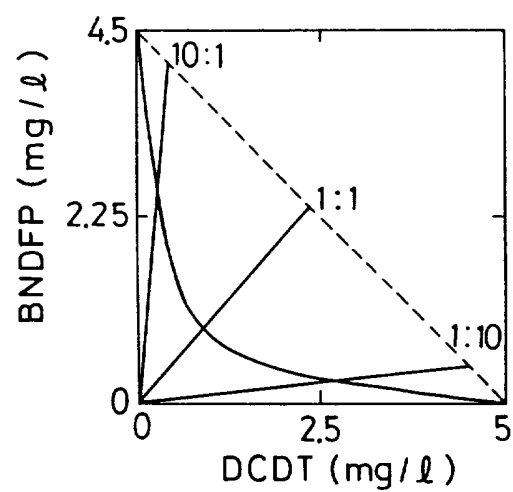


FIG. 5

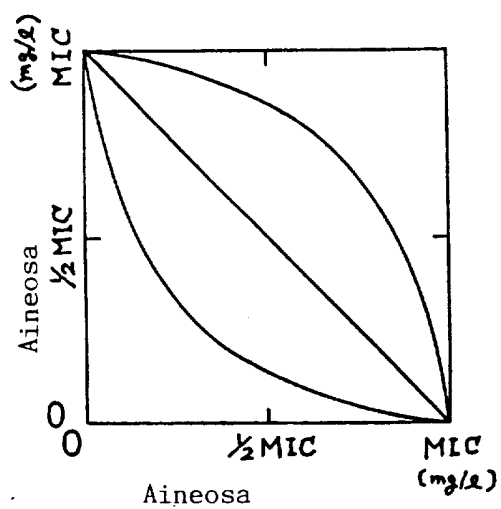


FIG. 6

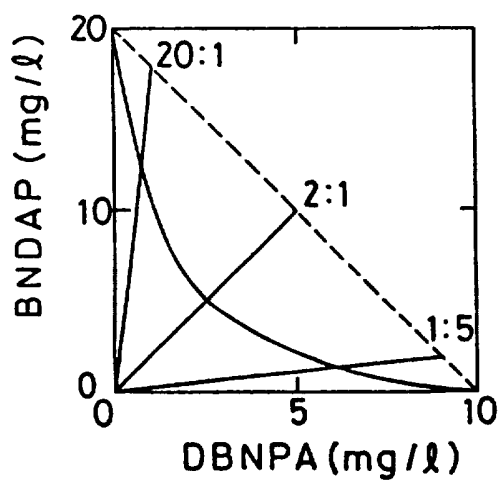


FIG. 7

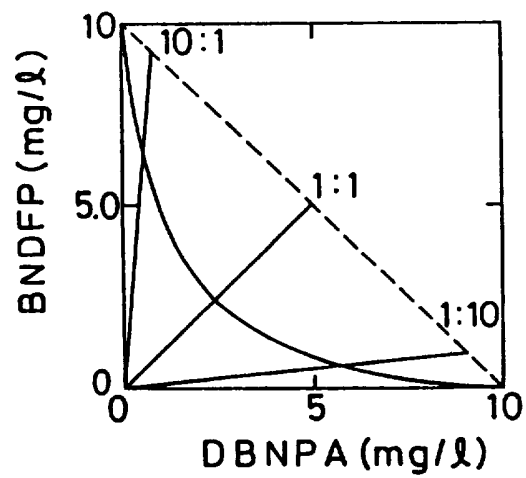


FIG. 8

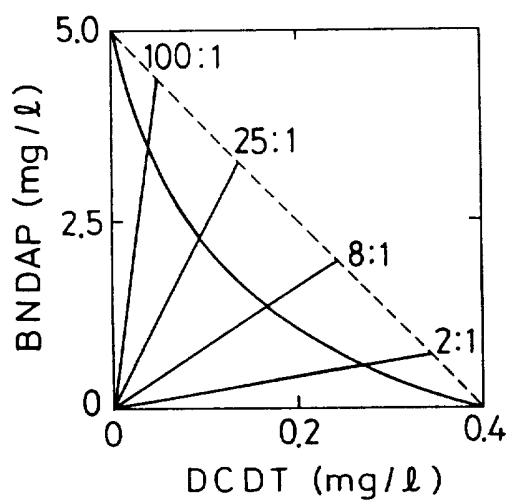


FIG. 9

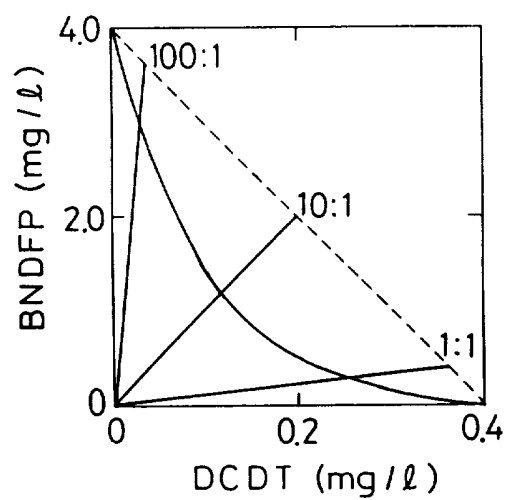


FIG. 10

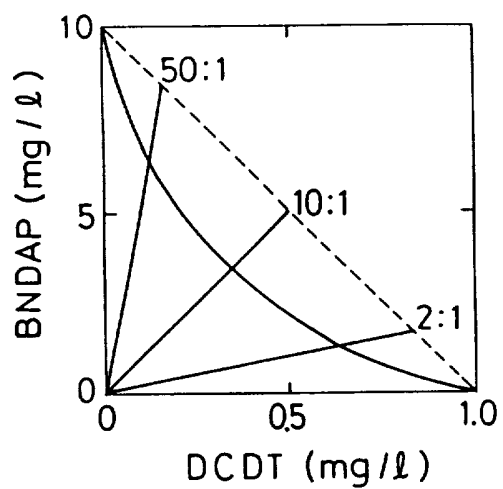


FIG. 11

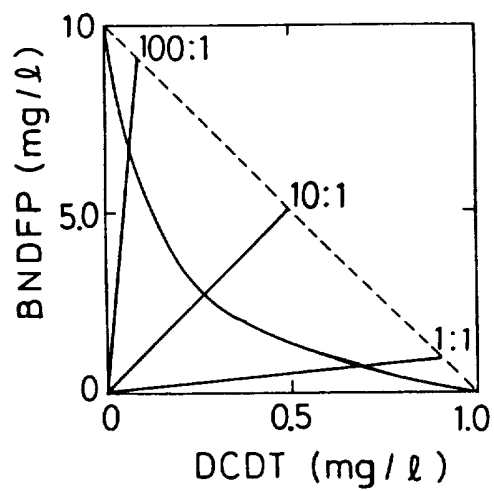


FIG. 12

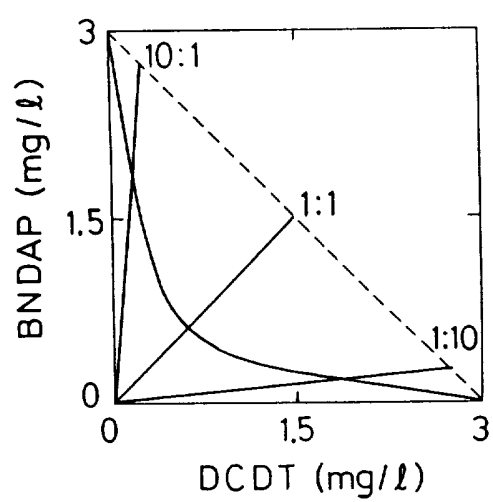


FIG. 13

