



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 57153
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10.06.1930
Patent meddelat

(51) Kv.lk.²/Int.Cl.⁸ D 21 H 5/22

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	750616
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	04.03.75
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	04.03.75
(41) Tulnut julkiseksi — Blivit offentlig	07.09.75
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.02.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	06.03.74
Saksan Liittotasavalta—Förbundsrepubliken Tyskland(DE) P 2410667.0	

- (71) Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen, Saksan Liittotasavalta—Förbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Wilfried Paulus, Krefeld, Saksan Liittotasavalta—Förbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä paperin käsittelymiseksi pieneliöitä vastaan — Förfarande för behandling av papper mot mikrober

Keksintö koskee menetelmää paperin käsittelymiseksi pieneliöitä vastaan.

Paperiaineksen, esim. käsipyyhkeiden, nenäliinojen, kapaloiden ja märkätavaran käärepaperin käsittely pieneliöitä vastaan on suuren mielenkiinnon kohteena. Monikertakäyttöisen tekstiilikäsipyyhkeen korvaaminen esim. kertakäyttöisellä paperikäsipyyhkeellä on tarkoituksenmukaista vain, jos tämä paperikäsipyyhke on hygieenisesti moitteeton. Kuitenkin paperinvalmistuksen lähtöaines, esim. käytetty paperi sisältää yleensä runsaasti taudinaiheuttajia ja lisäksi aineksen vesipitoinen syöttöjärjestelmä, jossa vesi nykyään suuressa määrin kierrätetään uudelleen, tarjoaa hyvän ravinnealustan pieneliöille. Toisin paperin kuivaus pakostakin vähentää taudinaiheuttajien määrää, mutta viimeistely saattaa lisätä niitä.

Märkätavaran pakkaus, esim. saippuapaperipakkaus saattavat lisätä ongelmia, koska märkä paperi erittäin helposti homehtuu. Siksi paperin mikrobisidinen ja erityisesti fungisidinen käsittely on edullista ja toivottavaa.

Tunnetuista, hyvin tutkituista mikrobisideista ovat käytettävissä

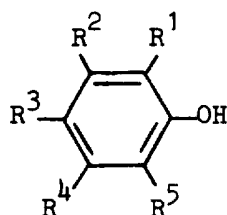
fenolijohdannaiset kuten diklooratut, tetraklooratut ja heksaklooratut 2,2'-dihydroksidifenyylimetaani, 2-fenyylim-fenoli, 3-metyyli-4-kloorifenoli ja penta-kloorifenoli. Niillä on jo käyttöä selluloosapitoisen aineksen, esim. tekstiilien ja paperin käsittelyssä. Veteen niukkaliukoisina ne on siirrettävä ainekseen orgaanisista liuottimista. Mutta tämä menetelmä on vaivalloinen ja siksi sitä on parannettava.

Tosin tällaiset fenolijohdannaiset muodostavat veteen hyvin liukenevia alkalisuoloja, mutta alkaliliuokset värjäytyvät voimakkaasti. Lisäksi vesiliuosten siirtäminen paperille edellyttää lisäkuivauskapasiteettia tai konenopeuden hidastusta. Tämän ohella määrättyjä papereita, esim. silkkipapereita ei voida vaurioitta käsitellä vesiliuoksilla.

Tällaisten fenolijohdannaisten alkalivesiliuosten lisääminen neutraaleihin tai happamiin paperimassalaimennuksiin johtaa tosin vaikuttavien fenolijohdannaisten saostumiseen, mutta paperin tehoainepitoisuus ei kuitenkaan ole tasaista eikä täydellistä. Lisäksi yhdisteiden vesiliukoisuus ja haihtuvuus aiheuttavat ympäristösuojeluongelmia jätevesissä ja erityisesti paperikuivauksen poisto-ilmassa.

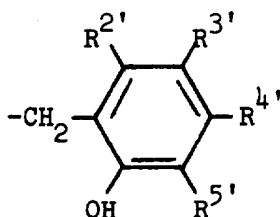
Tähän saakka on myös ollut ratkaisemattomana ongelmana tällaisten klooratujen fenolijohdannaisten siirtäminen paperiin ilman lisälaitteita. Tällöin on erittäin toivottavaa lisätä johdannaiset paperimassavesisuspensioihin sellaisessa muodossa, että ne ovat paperissa mahdollisimman tasaisesti ja täydellisesti.

Nyt on havaittu, että mikrobisidisesti vaikuttavia fenolijohdannaisia, joiden kaava on



(I)

jossa R^1 , R^2 , R^3 , R^4 ja R^5 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat vety- tai halogeeni-atomia tai alempaa alkyyliryhmää, jolloin R^1 voi myös olla ryhmä



(II)

jossa $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ ja $R^{5'}$, jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat vety- tai halogeeniatomia tai alempaa alkyyliryhmää, R^3 voi myös olla karboksyyli-ryymä ($-\text{COOH}$) ja R^5 voi myös olla fenyyli-ryhmä, voidaan saattaa paperimassasuspensiosta paperille lähes kvantitatiivisin saannoin ja tasaisesti lisäämällä niitä paperimassasuspensioon kvaternääristen ammoniumionien kanssa muodostettuina fenolaattisuoloina edullisesti veteen sekoittuvassa liuottimessa.

Halogeneista mainittakoon kloori, bromi ja jodi ja erityisesti bromi.

Alempina alkyylitähteinä mainittakoon suorat ja haarautuneet, kahdeksaan saakka, mieluiten neljään saakka ja erityisesti yksi tai kaksi hiiliatomia sisältävät alkyylitähteet. Esimerkkeinä sellaisista mainittakoon butyyli, isobutyyli, tert.-butyyli, propyyli, isopropyyli, etyyli ja erityisesti metyyli.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käyttökelpoisista liuottimista tulevat kysymykseen alkoholit, mainittujen alkoholien esterit, esim. etikkahappoesterit ja glykoli-
happoesterit, ketonit, esim. asetonit, metyylietyyliketoni, eetterit, esim. asetonit, metyylietyyliketoni, eetterit, esim. glykolieetteri, dioksaani ja mieluiten sellaiset, jotka osaksi tai kokonaan sekoittuvat veteen. Esimerkkeinä alkoholeista mainittakoon metanoli, etanoli, propanoli, isopropanoli, butanoli, isobutanoli, tert.-butanoli ja amyylialkoholi, erityisesti kuitenkin etanoli ja isopropanoli.

Yleisen kaavan I fenolijohdannaisen kvaternäärisen ammoniumsuolan pitoisuus keksinnön mukaisesti käytetyssä liuoksessa yhdessä mainituista liuottimista tai niiden seoksessa ei keksinnön kannalta ole merkittävää. Sopiva pitoisuus voidaan helposti määrittää yhden tai useamman esikokeen avulla. Yleensä se on n. 10 - n. 70, mieluiten 15-40 ja erityisesti n. 15-25 paino-%.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävät yleisen kaavan I fenolijohdannaisten kvaternääriset ammoniumsuolat ovat tunnettuja tai voidaan yksinkertaisella tavalla valmistaa antamalla yleisen kaavan I fenolijohdannaisten reagoida vastaavien ammoniumsuolojen kanssa orgaanisessa liuottimessa. Tällöin saattaa olla sopivaa käyttää samaa liuotinta, jota tullaan käyttämään valmistettaessa keksinnön mukaisesti paperimassasuspensioon lisättävää yleisen kaavan I fenolijohdannaisen kvaternäärisen ammoniumsuolan liuosta.

Yleisen kaavan I fenolijohdannaisen ja vastaavan ammoniumsuolan reaktio voi tapahtua n. 20°C :sta liuottimen palautuslämpötilaan, mutta yleensä lämpötila ei ole oleellinen. Kuitenkin se voi vaikuttaa reaktioaikaan. Yleensä reaktio suoritetaan normaalipaineessa, mutta voidaan myös käyttää ali- tai ylipainetta.

Yleensä annetaan yhden moolin yleisen kaavan I fenolijohdannaista

reagoida yhden moolin kanssa vastaavaa ammoniumsuolaa. Voidaan kuitenkin käyttää yleisen kaavan I fenolijohdannaisen tai kvaternaarisen ammoniumsuolan ylimäärää.

Reaktion jälkeen tätä ylimäärää ei tarvitse poistaa, vaan se voi jäädä yleisen kaavan I fenolijohdannaisen kvaternaarisen ammoniumsuolan keksinnönmukaisesti käytettävään liuokseen. Fenolijohdannaisen tai ammoniumsuolan ylimäärä voi jopa olla eduksi, koska kuten seuraavassa kuvataan yleisen kaavan I fenolijohdannaisilla ja mieluiten käytetyillä ammoniumsuoloillakin on mikrobisidinen vaikutus, joten niiden mukanaolo paperimassasuspensiossa on toivottavaa. Mahdollinen ylimäärä ei kuitenkaan keksinnön kannalta ole merkitystä, koska vain yleisen kaavan I fenolijohdannaisten kvaternaariset ammoniumsuolat jäävät paperiin keksinnönmukaisesti suurin saannoin ja tasaisesti.

Valmistettaessa yleisen kaavan I fenolijohdannaisen kvaternaarista ammoniumsuolaa voidaan ammoniumsuoloina käyttää mitä tahansa kvaternaarisia ammoniumsuoloja minkä tahansa anionin kanssa. Koska kuitenkin anioni reagoi fenolisen hydroksyyli-ryhmän protonin kanssa vastaavaksi hapoksi on sopivinta käyttää kvaternaarisia ammoniumsuoloja yksinkertaisen anionin kanssa, jollaisia muodostuu kvaternisoitaessa vastaavia aineita. Siksi suositeltava anioni on kloridi tai bromidi.

Suosittelavaa on käyttää kvaternaarisia ammoniumsuoloja, jotka ovat tavallisia kationogeenisiä mikrobisideja. Esimerkkeinä mainittakoon bentsyyli-dimetyylidodesyyliammoniumkloridi, 3,4-diklooribentsyyli-dimetyylidodesyyliammoniumkloridi, bentsyyli-dimetyylitetradessyyliammoniumkloridi, bentsyyli-di-(β -oksietyyli)-dodesyyliammoniumkloridi, setyyli-pyridiniumkloridi, (di-isobutyylifenoksetoksietyyli)-dimetyyli-bentsyyliammoniumkloridi, dodesyyli-trimetyyliammoniumkloridi, setyyli-trimetyyliammoniumbromidi, lauryyli-trimetyyli- ja myristyyli-trimetyyliammoniumkloridi.

Käyttämällä näitä kationogeenisiä mikrobisideja saavutetaan samalla yleisen kaavan I fenolijohdannaisten pieneliöiden vastustuskyvyn paraneminen ja erityisesti vaikutusspektrin laajeneminen.

Yleensä keksinnönmukainen menetelmä toteutetaan seuraavasti:

Valitun fenolijohdannaisen ja valitun kvaternaarisen ammoniumsuolan reaktiossa valmistettuna fenolijohdannaisen kvaternaarisen ammoniumsuolan liuosta lisätään panoksittain tai jatkuvasti paperimassasuspensioon sellainen määrä, että se vastaa fenolijohdannaisen kvaternaarisen ammoniumsuolan valittua määrää absoluuttikuivaa massaa kohti.

Tässä tarkoitetaan massalla lähinnä paperimassaa ja absoluuttikuivalla massalla massaa, joka muodostuu kuivattaessa valmistuksen yhteydessä.

Yleisen kaavan I fenolijohdannaisen lisätyn kvaternaarisen ammoniumsuolan määrä on 0,01 - 1, mieluiten 0,05 - 0,5 ja erityisesti 0,1 - 0,3 paino-% absoluuttikuivaa massaa kohti. Siten massavesisuspensioon lisätyn yleisen kaavan I fenolijohdannaisen kvaternaarisen ammoniumsuolan esim. 20 %:sen keksinnön mukaisen liuoksen pitoisuus voi olla 0,05 - 5, mieluiten 0,25 - 2,5 ja erityisesti 0,5 - 1,5 % (tilavuus/paino) edellyttäen, että liuoksen tiheys on yksi.

Lisättäessä yleisen kaavan I fenolijohdannaisen kvaternaarisen ammoniumsuolan liuosta massasuspensioon tämä liuos voi käytetyn liuottimen veteen sekoittuvuudesta riippuen muodostaa massasuspension kanssa emulsion tai massasuspensiossa voi muodostua yleisen kaavan I fenolijohdannaisen kvaternaarisen ammoniumsuolan suspensio. Kaikissa tapauksissa yleisen kaavan I fenolijohdannaisen kvaternaarinen ammoniumsuola siirtyy muodostuneesta emulsiosta tai suspensiosta lähes kvantitatiivisesti ja tasaisesti massaan.

Alla olevissa esimerkeissä kuvataan pieneliötä vastustavan käsipyyhepaperin valmistusta, mutta vastaavasti voidaan valmistaa erilaiseen käyttöön pieneliöitä vastustavia paperilaatuja.

Esimerkki 1

Paperikoneessa valmistettiin käsipyyhepaperia käyttäen 25 % puoli-valkaistua selluloosaa ja 75 % jät-paperia (käytettyä paperia ja rotaatiopainopaperia). massalaimennuksen pH-arvo oli 4,2 ja paperin paino 60 g/m². Lisättiin 2 %:een massalaimennukseen reaktiotuotteen 22 %:sta isopropanoliliuosta (2,2-dihydroksi-5,5'-dikloori)-difenyylimetaanista ja bentsyylidimetyyлідode-syyliammoniumkloridista moolisuhteessa 1:0,6) Pitoisuus oli siis 2 til.-% absoluuttikuivasta massasta. Massasyötteen pitoisuus oli 0,4 %. Tehoainekoostumuksen lisäys ei mitenkään vaikuttanut paperivalmistukseen. Valmiissa paperissa tehoainesaanto oli 80-100 %. Viiranalusvedessä tehoainepitoisuudet olivat vastaavasti pienempiä.

Lisäämällä 2 til.-% yllä kuvattua tehoainekoostumusta voitiin kokeilla seuraavaa pieneliöiden vastaista vaikutusta:

a) Paperinäytekiekkoja (halkaisija 2 cm) asetettiin petrimaljassa steriilille agarvinnealustalle ja päälle kaadettiin *Staphylococcus aureus* saastutettua agarvinnealustaa. Kahden päivän kuluttua 37°C:ssa koepieneliöt peittivät täysin tehoaineettomat paperinäytteet. Tehoainepitoisissa paperinäytteissä oli 6-10 mm estoalue, jota pieneliökasvu ei ollut samentanut.

b) Yllä kuvatulla tavalla asetettiin pieneliöiden vastaisesti käsitellyjä paperinäytteitä (15 mg) 20 ml:aan steriiliä ravinnelihalientä.

Ravinneliukset ovat vielä nelipäiväisen varastoinnin jälkeen 37°C:ssa kirkkaita. Sen sijaan ravinneliuksiin, jotka sisältävät vastaavan määrän tehoaineetonta paperia, on samassa ajassa muodostunut pieneliökasvun aiheuttama samennus.

Esimerkki 2

Valmistettiin esimerkissä 1 kuvattu käsipyyhepaperi. Esimerkissä 1 mainittua tehoainekoostumusta lisättiin kuitenkin konsentraationa 4 til.-% absoluuttikuivasta paperista laskettuna. Tämäkään annos ei häirinnyt paperin valmistusta.

Paperia kokeiltiin esimerkin 1 kohdassa a) kuvatulla tavalla pieneliöiden vastaista tehoa käyttäen kuitenkin koepieneliöinä *Bacterium colia* ja *Trichoplyton* pedista. Saatiin 2 mm estoalue.

Paperikoneen viiranalusvedessä laskettiin 1×10^2 pieneliötä/ml. Limaa ei muodostunut. Jos paperia valmistettiin ilman tehoainelisäystä, pieneliöarvo viiranalusvedessä kohosi lyhyessä ajassa arvoon $1 \times 10^7 \dots 1 \times 10^8$ pieneliötä/ml. Valmistusprosessissa pieneliöiden kasvuun liittyi haittava limamuodostus.

Esimerkki 3

(Vertailuesimerkki)

Valmistettaessa käärepaperia pulpperiin lisättiin homesienien torjumiseksi 1 paino-% natriumpentakloorifenolaattia absoluuttikuivasta paperista laskettuna. Tuotannon aikana haihtuva pentakloorifenoli aiheutti kuivausosassa haitallisia oireita. Valmis paperi sisälsi vain 50 % käytetystä tehoainemäärästä Kokonaistehoaainehukka 50 % jakautui seuraavasti:

27 % viiranalusvedessä (analyysin mukaan) ja siten

23 % hukkana kuivausvaiheessa.

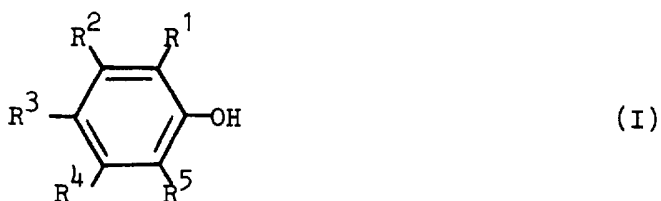
Siten paperikoneen jätevesi voitiin päästää biologiseen puhdistuslaitokseen vasta huomattavan laimennuksen jälkeen. Ilman biologista puhdistusta oli jäteveden lasku ympäristösuojelun kannalta mahdotonta.

Esimerkki 4

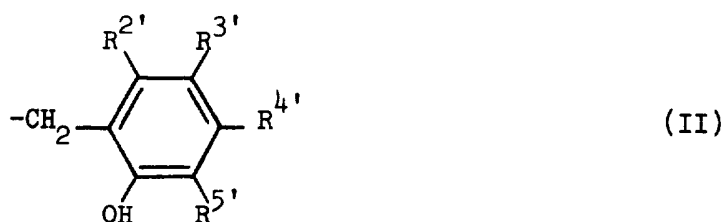
Sitä vastoin lisättäessä esimerkkiä 3 vastaavassa paperinvalmistuksessa natriumpentakloorifenolaatin asemasta pentakloorifenolin ja bentsyyli-dimetyyli-dodesyyliammoniumkloridin (moolisuhde 1:0,7) reaktioseoksen 24 %:sta isopropanoliliuosta 4 %:na ammassalaimennuksena ja siten konsentraationa 2 til.-% absoluuttikuivasta paperista laskettuna, ei kuivausosassa esiintynyt haitta-oireita. Tehoainesaanto paperissa oli 80-100 %. Näissä olosuhteissa valmistettu paperi vastusti pieneliötä ja erityisesti homesieniä, kuten ilmenee esimerkiksi 1 a) käytettäessä lisäksi koepieneliöinä *Chaetium globsumia*, *Trichoderma virideta* ja *Aspergillus nigeria*.

Patenttivaatimus:

Menetelmä sellaisten mikrobisidisesti vaikuttavien fenolijohdannaisten saattamiseksi massasuspensiosta paperille, joiden kaava on



jossa R^1 , R^2 , R^3 , R^4 ja R^5 , jotka voivat olla samoja tai erilaisia, tarkoittavat vety- tai halogeeniatomia tai alempaa alkyyliryhmää, jolloin R^1 voi myös olla ryhmä



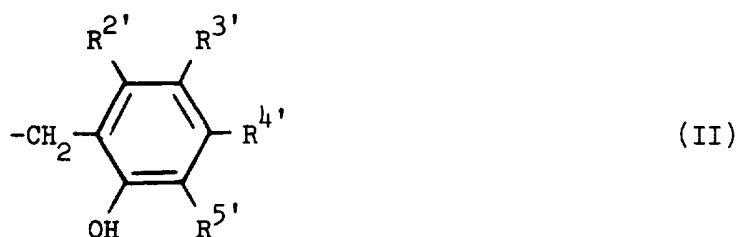
jossa $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ ja $R^{5'}$, jotka ovat samoja tai erilaisia, tarkoittavat vety- tai halogeeniatomia tai alempaa alkyyliryhmää, R^3 voi myös olla karboksyyli-ryhmä ($-\text{COOH}$) ja R^5 voi myös olla fenyyli-ryhmä, t u n n e t t u siitä, että ne lisätään paperimassan vesisuspensioon kvaternääristen ammoniumionien kanssa muodostettujen fenolaattisuolojen muodossa edullisesti veteen sekoittuvassa orgaanisessa liuot-
timessa.

Patentkrav:

Förfarande för anbringande av mikrobicidiskt verksamma fenolderivat med formeln



vari R^1 , R^2 , R^3 , R^4 och R^5 , vilka kan vara lika eller olika, betecknar en väte- eller halogenatom eller en lägre alkylgrupp, varvid R^1 också kan vara gruppen



vari $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ och $R^{5'}$, vilka kan vara lika eller olika, betecknar en väte- eller halogenatom eller en lägre alkylgrupp, R^3 kan också vara en karboxylgrupp ($-\text{COOH}$) och R^5 också en fenylgrupp, ur en pappersmassasuspension på papper, k ä n n e t e c k n a t därav, att man sätter dem till pappersmassavattensuspensionen i form av fenolatsalter med kvaternära ammoniumjoner företrädesvis i ett med vatten blandbart organiskt lösningsmedel.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 50 646 (D 21 H 5/22).
 Muita julkaisuja:-Andra publikationer: 1) Svensk Papperstidning 1958, Nr. 4, p. 104.
 Hughes, R.L.: Användning av mögelskyddande ämnen i papper och papp.
 2) Svensk Pappertidning 1958, Nr. 3, p. 74: Tillverkning av difenylimpregnerat omslagspapper.