

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 940205 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **940205**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**A01N 43/80**  
**A01N 25/22**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **14.01.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **14.01.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **16.07.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

15.01.1993 US 006021

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 •Rohm and Haas Company**, 100 Independence Mall West, Philadelphia Pa. 19106-2399, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •Mattox, John Robert**, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Berggren Oy Ab**, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**3-isotiatsoloneille tarkoitettuja rautastabilisaattoreita**

**Järnstabilisatorer för 3-isothiazoloner**

3-isotiatsoloneille tarkoitettuja rautastabilisaattoreita -  
Järnstabilisatorer för 3-isothiazoloner

5 Tämä keksintö koskee 3-isotiatsolonyhdisteiden stabilointia, jotka yhdisteet ovat läsnä laimeiden vesiliuosten muodossa.

3-isotiatsolonyhdisteet (jäljempänä "aktiivinen aineosa" tai AI) ovat erittäin tärkeä mikrobimyrkköjen luokka. Useita lajeja on kaupallistettu ja niitä käytetään yleisesti bakteerien, sienten ja levien kasvun ehkäisemiseen. Kaikkein tärkeimpiä lajeja ovat 2-metyyli-3-isotiatsoloni ("MI"), 5-kloori-2-metyyli-3-isotiatsoloni ("CMI") ja erityisesti niiden seokset. CMI:n ja MI:n seosta painosuhteessa 3/1 käytetään lukuisissa eri kaupallisissa sovellutuksissa ympäri maailmaa. CMI on luonnostaan epästabiili ja paljon tutkimusta on omistettu sen stabilointiin neljässä eri ympäristöluokassa: (1) itse eritstettynä yhdisteenä; (2) "konsentratteina", jotka ovat AI:n noin 1 - 5 painoprosenttisia vesiliuoksia; (3) laimeina liuoksina", jotka ovat AI:n noin 1 - 5 painoprosenttisia vesiliuoksia ja jotka on suunniteltu laimennettavaksi edelleen, kun niitä lisätään käyttökohteeseen; ja (4) "käyttölaimennuksina", jotka ovat suojattavassa käyttökohteessa oleva loppukäyttölaimennus ja sisältävät oleellisesti alle 1 paino-% AI:a.

Eristetyn yhdisteen (1) stabiloimiseksi patentissa U.S. 4 150 026 neuvotaan tekemään isotiatsolonien metallisuolakomplekseja. Näiden kompleksien neuvotaan parantavan suuresti kiinteiden isotiatsolonien termistä stabiilisuutta verrattuna vastaaviin kompleksoimattomiin isotiatsoloneihin. Mitään mainintaa ei tehdä isotiatsolonien vesiliuosten, ts. liuosten (2) tai (3) tai käyttölaimennusten (4) stabiloinnin suhteen AI:n kemiallista hajoamista vastaan.

Patentissa U.S. 3 870 795 neuvotaan 3-isotiatsolonikonsent-  
 raattien, ts. liuosten (2) stabilointia kemiallista hajo-  
 amista vastaan lisäämällä metallinitriittiä tai metal-  
 linitraattia. Hyödyllisiksi nitraateiksi neuvotaan nat-  
 5 riumin, kaliumin, kalsiumin, magnesiumin, rauta(3):n, rau-  
 ta(2):n, nikkelin, sinkin, bariumin, mangaanin, hopean,  
 koboltin jne nitraatit ja hyödyllisiksi nitriiteiksi neuvo-  
 taan natriumin, kaliumin, kalsiumin, magnesiumin yms nit-  
 10 riitit. Patentissa '795 paljastetaan, että muut yleiset  
 anionit, kuten karbonaatit, sulfaatit, kloraatit, perklo-  
 raatit ja kloridit ovat hämmästyttävän tehottomia. Paten-  
 tissa '795 neuvotaan myös, että isotiatsoloni voi olla itse  
 yhdisteen tai sen kompleksien vesiliuos. Patentin '795 mu-  
 15 kaisesti eivät konsentraatit eivätkä kompleksit eivätkä  
 joko yhdisteiden tai kompleksien vedettömät 25 paino-  
 prosenttiset liuokset ole stabiileja, ellei niitä ole sta-  
 biloitu nitraateilla tai nitriiteillä. Tässä patentissa ei  
 neuvota laimeiden liuosten (3) stabilointia. Kaikki paten-  
 20 tin '795 esimerkit kohdistuvat yhdisteiden tai niiden komp-  
 leksien 25 %:siin liuoksiin. Konsentraatit neuvotaan näin  
 ollen aikaisemmassa tekniikassa stabiloitavaksi nitraateil-  
 la tai nitriiteillä riippumatta metallivastaionista eikä  
 esillä oleva keksintö ole ristiriidassa tämän kanssa.

25 Kaupalliset konsentraatit (2) sisältävät aktiivisena aine-  
 osana CMI:n ja MI:n seoksia suhteessa 3:1 ja magnesiumnit-  
 raattistabilisaattoria stabilisaattorin ja AI:n välisessä  
 painosuhteessa noin 1:1. Magnesiumkloridia on myös läsnä  
 isotiatsolonin valmistuksessa käytetyn neutralointivaiheen  
 30 sivutuotteena.

Käyttölaimennuksissa (4) olevan AI:n stabiloimiseksi Law et  
 al. ehdottavat patentissa U.S. 5 160 527 vähintään kuusi  
 hiiliatomia sisältävän orgaanisen karboksyylihapon metalli-  
 35 suoloja (Cu, rauta(2), rauta(3), sinkki, mangaani, magne-  
 sium) (jotka ovat veteen liukenemattomia) tai kelatoivia

anioneja, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluvat EDTA; 8-hydorksikinolinaatti, glukonaatti, 8-fenantroliini, kinolinaatti, N,N-bis(2-hydroksi-5-sulfobentsyyli)glysiini, lignosulfonaattipolymeerit ja polyakrylaatit. Käyttölaimennukset, joita Law et al. ehdottivat, sisältävät kohteita, joissa on destabiloivia komponentteja, kuten amiineja, pelkistäviä aineita (esim. bisulfiitteja) ja polttoainetta. Nämä "destabiloivat komponentit" reagoivat AI:n kanssa. Law et al. eivät neuvo mitään menetelmää laimeiden liuosten stabiloimiseksi, jotka koostuvat AI:sta ja vesipitoisesta liuottimesta ilman edellä mainittuja destabiloivia komponentteja.

Willingham et al. neuvovat patentissa U.S. 5 118 699 hydratsidiyhdisteiden stabiloivaa vaikutusta metallintyöstönesteissä oleviin isotiatsoloneihin ja vastaaviin kohteisiin, jotka sisältävät AI:a vastustavia komponentteja. Willingham et al. neuvovat patentissa U.S. 5 142 058 alkyylihalohydantoinien ja vastaavien stabiloivaa vaikutusta samantapaisissa vastustavissa kohteissa, ts. käyttölaimennuksissa. Nämä Willinghamin et al. patentit eivät koske stabiilisuutta laimeissa vesiliuoksissa.

Laimeille liuoksille (3) on olemassa kaksi tavanomaista stabilointimenetelmää. Ensimmäinen on käyttää suuria  $Mg(NO_3)_2$ :n ja AI:n välisiä suhteita (esim. noin 15:1).  $Mg(NO_3)_2$  ei ole tehokas pienemmillä suhteilla, ts. suhteella noin 1:1. Toinen menetelmä on käyttää kuprisuolaa stabilisaattorina. Kuprisuolaa käytetään tavanomaisesti AI:iin nähden suhteessa noin 1:10, sillä vain hyvin pienet määrät kupri-onia ovat välttämättömiä tehokkaaseen stabilointiin. Syynä siihen, että kupri-ioni on etusijalla teollisissa tilanteissa on, että liian suuri määrä nitraattisuolaa on haitallinen tietyissä sovellutuksissa ja kohteissa. Kuitenkin kuprisuola on tullut viime aikoina kysymyksenalaiseksi johtuen viranomaisten ohjeellisista rajoista tietyissä mai-

ssa koskien vesipoistovirroissa sallittua määrää.

5 Koska laimeilla liuoksilla on tiettyjä etuja verrattuna konsentraatteihin (käsittelyn helppous, pienentynyt työntekijöiden herkistymismahdollisuus ja koostumusten suurempi joustavuus), kävi välttämättömäksi löytää vaihtoehtoinen stabilointimenetelmä kupri-ionille tai suurille nitraattimäärille.

10 Tämän keksinnön tavoitteena on saada aikaan stabilointisysteemi kloorattujen 3-isotiatsoloniyhdisteiden laimeille liuoksille, joka systeemi on tehokas ja jolla silti vältetään kuparin ja nitraattien suurten määrien tarve.

15 Nyt on havaittu, että ferrisuolat ovat hämmästyttävän tehokkaita stabilisaattoreita laimeissa liuoksissa olevalle CMI:lle. Näin ollen ensimmäisessä kohdassaan tämä keksintö kohdistuu menetelmään 5-kloori-2-metyyli-3-isotiatsolonin stabiloimiseksi vesipitoisessa liuotuksessa hajoamista vastaan, koko isotiatsolonin väkevyyden vesiliuoksessa ollessa  
20 0,5 - 5 %, edullisesti 1,4 - 1,6 paino-% mainitusta liuoksesta laskettuna, jossa menetelmässä syötetään mainittuun liuokseen 0,1 - 5 %, edullisesti 0,1 - 2,5 paino-% vesiliukoista, kelatoimatonta ferrisuolaa mainitusta liuoksesta  
25 laskettuna.

Toisessa kohdassaan tämä keksintö kohdistuu koostumukseen, joka sisältää 0,5 - 5 % edullisesti 1,4 - 1,6 paino-% vähintään yhtä 3-isotiatsoli on yhdistettä, joka sisältää 5-  
30 kloori-2-metyyli-3-isotiatsolonia; 0,1 - 5 %, edullisesti 0,1 - 2,5 paino-% vesiliukoista, kelatoimatonta ferrisuolaa; ja 90 -99,6 paino-% vesipitoista liuotinta, edullisesti vettä.

35 Tämän keksinnön lisäkohta käsittää ferrisuolan, edullisesti ferrikloridin, ferrisulfaatin, ferrinitraatin, ferriasetaa-

tin, ferriiodidin tai ferribromidin käytön stabilisaattori-  
na 5-kloori-2-metyyli-3-isotiatsolonille vesiliuoksissa,  
jotka sisältävät kaikkiaan 0,5 - 5 paino-% isotiatsolonia.

5 Edulliset koostumukset sisältävät noin 1,4 - 1,6 paino-%,  
aivan erityisesti 1,5 paino-% yhtä tai useampia isotiatso-  
loneja liuotettuna vesiliuokseen ja stabiloivan määrän fer-  
risuolaa välillä noin 0,1 - 2,5 paino-% liuoksesta lasket-  
tuna.

10 Tämän keksinnön laimeissa vesipitoisissa liuoksissa liuotin  
on yleensä yksinomaan vesi; kuitenkin tiettyjä orgaanisia  
liuottimia voidaan käyttää veden lisäksi, vaikka vain suh-  
teellisen pieniä määriä. Tällaisista liuoksista käytetään  
15 tässä myös nimitystä "vesipitoiset". Sopivia orgaanisia  
liuottimia ovat etyleeniglykoli, dietyleeniglykoli, diety-  
leeniglykolibutyylieetteri, propyleeniglykoli, dipropy-  
leeniglykoli, dipropyleeniglykolibutyylieetteri, polypropy-  
leeniglykoli, polyetyleeniglykoli, metoksietanoli yms, ja  
20 käytetyt määrät voivat olla jopa 30 paino-% laimeasta li-  
uoksesta laskettuna. Edullinen liuotinsysteemi on kokonaan  
vettä eikä lainkaan orgaanista liuotinta.

Tässä keksinnössä hyödyllisiä ferrisuoloja ovat ne, jotka  
25 ovat liukoisia käytettyyn vesipitoiseen liuottimeen, ja  
toimivat stabiloiden laimeissa vesiliuoksissa olevan AI:n.  
Edullisia ferrisuoloja ovat ferrikloridi, ferrinitraatti,  
ferrisulfaatti, ferribromidi, ferriasettaatti ja ferriiodi-  
di. Käsittely- ja taloudellisuussyistä ferrisulfaatti on  
30 etusijalla.

Yllättäen on myös havaittu, että on mahdollista laajentaa  
ferri-ionin pienten määrien stabiloivaa vaikutusta lisää-  
mällä pieniä määriä hapetinta. Sopivia hapettimia ovat nat-  
riumkloraaatti (joka on etusijalla) ja N-bromisukkinimidi.  
35 Käytetyn hapettimen määrä on edullisesti noin 0,1 - 5 pai-

no-%, edullisemmin noin 0,5 - 1,5 paino-% laskettuna laimeasta vesiliuoksesta. Kun käytetään hieman suurempia määriä ferriusolaa, hapettimen käyttö ei ole välttämätöntä.

5 On myös edullista lisätä pieni määrä happoa sakan muodostumisen estämiseksi, mikä saattaa olla ongelma tietyissä tapauksissa (vaikka sakka ei vaikuta systeemin stabiilisuteen). Hapon lisäys ei vaikuta negatiivisesti ferrisuolan stabiloivaan vaikutukseen ja se on yhteensopiva isotiatsolonin kanssa. Mitä tahansa happoa, joka laskee tehokkaasti stabiloidun isotiatsoloniliuoksen pH-arvoa, voidaan käyttää. Edullisia happoja ovat kloorivetyhappo, typpihappo ja rikkihappo. Vaadittu happomäärä vaihtelee riippuen mm. stabiloidun isotiatsoloniliuoksen alku-pH-arvosta ja isotiatsolonin ehdotetusta loppukäytöstä, mutta yleensä sitä käytetään määrä, joka riittää alentamaan stabiloidun isotiatsoloniliuoksen alku-pH-arvon (ts. pH arvon liuoksen valmistushetkellä) vähintään tasolle noin 1,5 ja edullisesti välille 1,0 - 1,4. Edullinen happo on kloorivetyhappo.

20 Tämän keksinnön laimeat liuokset voidaan valmistaa konsentraateista lisäämällä vettä ja ferrisuolaa. Tyypilliset konsentraatit sisältävät noin 14 % AI:a ja 14 - 15 %  $Mg(NO_3)_2$ :a vesiliuoksessa. Tällaisista konsentraateista valmistetut laimeat liuokset sisältävät yleensä 0,5 - 6 paino-%  $Mg(NO_3)_2$ :a. Laimennukset voidaan myös valmistaa laimentamalla AI:n suolavapaata, ts.  $Mg(NO_3)_2$ -vapaata glykoliliuosta. Laimeat liuokset voidaan myös valmistaa suoraan suolavapaasta teknillisestä AI:sta, vesipitoisesta liuottimesta (esim. vedestä ) ja ferrisuolasta.

35 Tämän keksinnön koostumukset ovat sopivia lukuisiin erilaisiin sovellutuksiin monissa teollisuuksissa. Tämän keksinnön lisäkohta on menetelmä bakteerien, sienten tai levien kasvun estämiseksi tai hidastamiseksi kohteessa, joka on arka niiden saastuttavalle vaikutukselle tai sen alainen,

jossa menetelmässä syötetään mainittuun kohteeseen edellä määriteltäviä koostumusta määrää, joka on tehokas hidastamaan mainittua kasvua.

5 Laimeita liuoksia laimennetaan edelleen, kun niitä syöte-  
tään suojattavaan kohteeseen. Kohteita, joissa laimennusten  
käyttö on erityisen hyödyllistä, ovat vedenkäsittely, eri-  
tyisesti massan- ja paperivalmistuksessa ja jäähdytystor-  
neissa. Muita esimerkkejä kohteista ovat liimat, tiivis-  
10 teet, maanviljelyn apuaineiden säilytys, rakennustuotteet,  
kosmetiikka- ja hygieniatuotteet, desinfiointiaineet ja  
antiseptiset aineet, emulsiot ja dispersiot, kokoonpannut  
kuluttaja- ja teollisuustuotteet, teollinen prosessointi,  
pyykinpesu, nahka ja nahkatuotteet, voiteluaineet ja hyd-  
15 rauliikka-apuaineet, lääketieteelliset välineet, metallin-  
työstö- ja sen tapaiset sovellutukset, hajunesto, maalit ja  
pinnoitteet, maaöljyn jalostus ja polttoaineet, valokuvaus-  
kemikaalit, painotyö, terveydenhoitoaineet, saippuat ja  
pesuaineet, tekstiilit ja tekstiilituotteet ja tekstiilin  
20 prosessointi, vedenpuhdistus ja puusovellutukset. Ferri-  
ioni ei toimi stabiloiden AI:a kohteissa, kun ne laimenne-  
taan ja syötetään näihin kohteisiin (ts. käyttölaimennuk-  
sella eikä laimean liuoksen muodossa). Muita stabilisaatto-  
reita tarvitaan tietyissä näistä kohteista, erityisesti  
25 metallintyöstönesteissä, shampoissa, tilkitysaineissa, maa-  
leissa, muissa latekseissa yms.

Tekniikassa tiedetään, että mikrobimyrkkyjen suorituskykyä  
voidaan parantaa yhdistämällä niitä yhteen tai useampiin  
30 muihin mikrobimyrkkyihin. Näin ollen muita tunnettuja mik-  
robimyrkkyjä voidaan edullisesti yhdistää tämän keksinnön  
koostumukseen.

Seuraavat erikoisesimerkit esitetään tämän keksinnön eri  
35 kohtien valaisemiseksi, mutta niitä ei ole pidettävä sitä  
rajoittavina. Kaikki osat ja prosentit on laskettu painos-

ta, ellei toisin mainita ja kaikki reagenssit ovat hyvää kaupallista laatua, ellei toisin mainita. Aktiivisen aineosan suhteellinen pitoisuus määritettiin käänteisfaasisella, korkean suorituskyvyn nestekromatografialla (HPLC) käyttäen ultraviolettidetektoria, ellei toisin mainita. Riittäväksi stabiloinniksi määriteltiin se, että 60 % isotiatsoloneista oli jäljellä 4 viikon kuluttua 55 °C:ssa. Kaikissa esimerkkien liuoksissa liuotin on pelkkä vesi.

#### 10 Esimerkki 1 (Vertaileva)

Tämä esimerkki valaisee vaikutusta, joka saadaan laimentamalla vedellä yhä enemmän "konsetraattia", ts. vesiliuosta, joka sisältää 25 % isotiatsolonia ja 25 % magnesiumnitraattistabilisaattoria. Isotiatsoloni oli CMI:n ja MI:n seos painosuhteessa 3:1. Taulukossa 1 esitetyt laimennukset valmistettiin ja niitä säilytettiin 55 °C:ssa 8 viikkoa ja ne analysoitiin CMI:n suhteen 1, 2, 3, 4, 6 ja 8 viikon väliajoin.

#### 20 Taulukko 1

% AI	% Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	% CMI:a jäljellä					
		Viikkoja 55 °C:ssa					
		1	2	3	4	6	8
25	25	93	86	76	61	0	-
25	12	84	74	61	45	0	-
	6	77	66	51	33	0	-
	3	55	38	21	7	0	-
	1,5	31	0	-	-	-	-

30 Nämä tulokset osoittavat, että tavanomainen magnesiumnitraattistabilisaattori, jota käytetään painosuhteessa 1/1 3-isotiatsoloniin nähden, muuttuu tehottomammaksi vesilaimennuksen kasvaessa.

#### 35 Esimerkki 2 - Eri metalli-ionien suolojen stabiloiva vaikutus

Laimeita liuoksia (1,5 % CMI/MI, 3:1), joissa oli 1 % eri metallisuoloja vedessä, valmistettiin ja arvioitiin aktiivisen aineosan stabiloinnin suhteen. Näytteitä säilytettiin 55 °C:ssa 2 viikkoa. Analyysit suoritettiin valmistushetkellä ja varastoinnin jälkeen käyttäen UV-absorptiomenetelmää. Tulokset ilmoitetaan hävinneinä AI-prosentteina.

### Taulukko 2

	<u>Stabilisaattori (%)</u>	<u>% isotiatsolonia hävinnyt</u>
10	Ei lainkaan (- tarkistus)	82
	Kuprinitraatti (+ tarkistus)	0
	Ferrisulfaatti (tämä keksintö)	0
	Ferrosulfaatti (vertailu)	74
	Sinkkisulfaatti (vertailu)	82
15	Sirkoniumsulfaatti (vertailu)	79
	Krominitraatti (vertailu)	73
	Serium(IV)sulfaatti (vertailu)	69
	Kobolttisulfaatti (vertailu)	77
	Nikkelisulfaatti (vertailu)	77
20	Mangaanisulfaatti (vertailu)	85
	Lyijynitraatti (vertailu)	64
	Lantaanisulfaatti (vertailu)	84
	Toriumsulfaatti (vertailu)	74
	Tina(II)kloridi (vertailu)	97
25	Vismuttitartraatti (vertailu)	78

Tämä esimerkki osoittaa, että ferri-ioni on poikkeuksellinen, koska se toimii laimeiden liuosten tehokkaana stabilisaattorina, kun sitä lisätään 1 % liuoksen painosta laskettuna, kun taas muut metallit kuparia lukuunottamatta eivät toimi. Tämä esimerkki osoittaa myös, että kun nitraattia lisätään 1 % liuoksen painosta laskettuna, se ei ole myöskään tehokas stabilisaattorina laimeissa liuoksissa paitsi, kun sitä käytetään vastaionina ferri- ja kuprikationien kanssa.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki kuvaa ferrikationin epätavallista tehokkuutta isotiatsolonin stabilisaattorina laimeissa vesipitoisissa liuoksissa verrattuna muihin kationeihin, jotka on paljastettu konsentraattien stabilisaattoreiksi patentissa '795. Tässä esimerkissä eri kationien nitraatteja verrattiin 1,5 %:n väkevyydellä liuoksissa, jotka sisälsivät noin 1,5 % isotiatsolonia vedessä. 1 ja 2 viikon kuluttua jäljellä oleva prosenttiosuus CMI:stä mitattiin ja ilmoitetaan taulukossa 3.

Taulukko 3 - Metallinitraattisuoloja sisältävien AI:n laimeiden (1,5 %) vesiliuosten stabiilisuus

	Keksintö/	Stabilisaattori	Viikkoja	MI	CMI	% CMI:sta
	Vertailu	(1,5 %, anhydridi)	(55 °C:ssa)	%	%	jäljellä
15	Keksintö	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0,41	1,32	100
			1	0,41	1,32	100
			2	0,41	1,33	100
			4	0,42	1,34	100
20	Vertailu	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0,35	1,15	100
			1	0,34	0,73	63
			2	0,34	0,72	63
			4	0,31	0,44	38
25	Vertailu	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0,35	1,10	100
			1	0,36	0,69	63
			2	0,35	0,68	62
			4	0,33	0,44	40
30	Vertailu	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0,35	1,15	100
			1	0,35	0,67	58
			2	0,34	0,66	57
			4	0,32	0,44	38
35	Vertailu	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0,32	1,03	100
			1	0,32	0,74	72
			2	0,32	0,73	71
			4	0,28	0,46	45
	Vertailu	NaNO <sub>3</sub>	0	0,38	1,22	100

		1	0,37	0,75	61
		2	0,36	0,74	61
		4	0,33	0,46	38
	Vertailu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0	0,38	1,23	100
5		1	0,37	0,80	65
		2	0,36	0,80	65
		4	0,35	0,49	40
	Tarkistus (-) ei stabili- saattoria	0	0,35	1,14	100
		1	0,23	0,00	0
10		2	0,23	0,00	0
		4	0,17	0	0

#### Esimerkki 4

Määritettiin vaikutus, joka saadaan vaihtelemalla liukoinen ferrisuolan anionia sekä suolan väkevyyttä. Valmistettiin sarja 1,5 % isotiatsolonia (CMI:n ja MI:n seos 3:1) sisältäviä laimeita vesiliuoksia laimentamalla konsentraattia, joka perustuu 14 prosenttiseen CMI:n ja MI:n 3:1 seokseen, joka sisälsi 15 %  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -stabilisaattoria. Saadut laimeat vesiliuosnäytteet stabiloitiin lisäämällä vaihtelevia määriä taulukossa 4 lueteltuja ferrisuoloja, jossa taulukossa esitetään tulokset. Kaikki näytteet negatiivinen tarkistusnäyte mukaanluettuna sisälsivät noin 1,6 % jäännös- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ :a (lähtökonsentraatista); pelkästään tämä on riittämätön tarpeelliseen stabilointiin, kuten nähdään tarkistusnäytteen tuloksesta seuraavassa ja myös taulukosta 1.

#### Taulukko 4

		<u>CMI:stä jäljellä, %</u>			
		<u>Viikkoja</u>			
30	<u>% Stabilisaattori</u>	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>5</u>	<u>8</u>
	Tarkistus (negatiivinen)	92	59	30	-
	0,01 Ferrikloridi	100	81	48	15
	0,05 Ferrikloridi	100	96	87	75
	0,10 Ferrikloridi	100	100	100	100
35	0,15 Ferrikloridi	100	97	94	91
	0,20 Ferrikloridi	100	97	96	93

	0,25 Ferrikloridi	100	96	92	92
	0,01 Ferrinitraatti	100	78	44	13
	0,05 Ferrinitraatti	99	95	80	56
5	0,10 Ferrinitraatti	100	97	86	71
	0,15 Ferrinitraatti	100	98	90	80
	0,20 Ferrinitraatti	100	97	92	87
	0,25 Ferrinitraatti	100	100	96	95
10	0,01 Ferrisulfaatti	100	78	42	9
	0,05 Ferrisulfaatti	100	94	74	47
	0,10 Ferrisulfaatti	100	90	75	59
	0,15 Ferrisulfaatti	100	95	84	75
	0,790 Ferrisulfaatti	100	97	88	77
15	0,25 Ferrisulfaatti	100	98	96	100

Nämä tulokset osoittavat, että ferrikationi on tehokas stabilisaattori hyvin pienillä väkevyyksillä anionista riippumatta.

20

#### Esimerkki 5

Edellisten esimerkkien ferrisuolaa sisältävissä näytteissä havaittiin punaruskea sakka muutaman viikon säilytyksen jälkeen 55 °C:ssa. Vaikka tämä sakka edustaa pientä materiaalmäärää eikä millään tavoin häiritse ferri-ionin stabiloivaa vaikutusta, biomyrkkyykokoonpanojen käyttäjät pitävät yleensä sakan läsnäoloa epämieluisana. Sakan havaittiin johtuvan hydratoituneen ferri-ionin hydrolyysistä. Tällaisia sakkoja voidaan havaita muodostuvan säilytettäessä ferrisuolojen vesiliuoksia korkeassa lämpötilassa ilman isotiatsoloneja.

30

1,5 % isotiatsolonia sisältäviä laimeita vesiliuoksia valmistettiin laimentamalla vedellä kaupallisia 14 %:sia isotiatsolonikonsentraatteja, jotka oli stabiloitu 15 %:lla magnesiumnitraattia. Ferrikloridia (0,25 %) lisättiin näyt-

35

teiden A ja B stabiloimiseksi. Näyte (C), johon ei lisätty ferrikloridia, toimi tarkistuksena. Näytteessä A pH laskettiin HCl:lla. A (-) osoittaa, että näyte on kirkas ja vapaa sakasta. A (+) osoittaa, että näytteessä on punaruskea sakka. (A) (\*) osoittaa keltaista sakkaa AI:n hajoamisen seurauksena.

Taulukko 5 - pH:n säädön vaikutus

		Säilytys viikkoja 55 °C:ssa			
Näyte		0	2	4	8
10	A Ulkonäkö	-	-	-	-
	(pH sää- pH	1,0	0,8	0,8	0,7
	detty) %CMI:sta jäljellä	100	95	93	89
15	B Ulkonäkö	-	+	+	+
	(ei sää- pH	1,5	1,0	1,2	1,2
	detty) %CMI:sta jäljellä	100	97	96	94
20	C Ulkonäkö	-	*	*	*
	(tar- pH	1,5	1,3	1,5	1,4
	kistus) %CMI:sta jäljellä	100	79	60	0

Nämä tulokset osoittavat, että punaruskean sakan muodostuminen estetään hapottamalla ferri-ionistabilisaattoria sisältävät laimeat vesiliuokset.

Esimerkki 6

Tämä esimerkki valaisee hapettimen pienten määrien käyttöä ferri-ionin stabiloivan vaikutuksen parantamiseksi, mikä tekee mahdolliseksi käyttää erittäin pieniä ferrisuolan määriä.

Peräkkäisiin 1,5 % isotiatsolonia sisältäviin laimeisiin liuoksiin (CMI/MI, 3:1 seos) lisättiin 1 % natriumkloraatia; 0,1 % ferrisulfaattia; ja 0,1 % ferrisulfaattia ynnä 1 % natriumkloraatia. Positiivinen tarkistusnäyte oli kau-

pallisesti saatava 1,5 % isotiatsolonia sisältävä laimea liuos, johon oli lisätty kuparia stabilisaattoriksi. Negatiivinen tarkistusnäyte oli 1,5 % AI:a sisältävä laimea liuos, johon ei ollut lisätty stabilisaattoria. Tulokset ilmoitetaan taulukossa 6 jäljellä olevana prosenttiosuutena CMI:sta.

Taulukko 6

	<u>% CMI:sta jäljellä</u>			
	<u>Viikkoja</u>			
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Tarkistus (positiivinen, stabiloitu)	100	97	86	88
Tarkistus (negatiivinen, ei stabilisaattoria)	0	-	-	-
1 % NaClO <sub>3</sub>	0	-	-	-
0,1 % Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	99	39	-	-
0,1 % Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +1 % NaClO <sub>3</sub>	98	96	71	72

Tämä esimerkki osoittaa, että ferrisuoloja voidaan käyttää erittäin pieniä määriä AI:n stabilointiin, kun käytetään hapetinta.

Yhteenvetona edellä olevista tuloksista ferrisuolojen on havaittu olevan tehokkaita stabilisaattoreita isotiatsoloinin laimeille vesiliuoksille. Stabilointi on riippumaton valitusta anionista, mikäli ferrisuola on liukoinen systeemi.

Samalla kun tätä keksintöä on kuvattu riittävän yksityiskohtaisesti, jotta tekniikkaan perehtyneet kykenevät tekemään sen ja käyttämään sitä, erilaisten vaihtoehtojen, muunnosten ja parannusten pitäisi käydä ilmi edellä esitetystä selostuksesta.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä 5-kloori-2-metyyli-3-isotiatsolonin stabiloimiseksi vesipitoisessa liuottimessa hajoamista vastaan, koko isotiatsolonin väkevyyden vesipitoisessa liuoksessa ollessa 0,5 - 5 %, edullisesti 1,4 - 1,6 paino-% laskettuna mainitusta liuoksesta, t u n n e t t u siitä, että syötetään mainittuun liuokseen 0,1 - 5 %, edullisesti 0,1 - 2,5 paino-% vesiliukoista, kelatoimatonta ferrisuolaa mainitusta liuoksesta laskettuna.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syötetään riittävästi happoa, edullisesti kloorivetyhappoa, rikkihappoa tai typpihappoa mainitun liuoksen säätämiseksi alku-pH-arvoon alle 1,5, edullisesti välille 1,0 - 1,4.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syötetään mainittuun liuokseen hapetinta, edullisesti N-bromisukkinimidiä tai natriumklooraattia, edullisesti 0,1 - 5 painoprosentin ja edullisemmin 0,1 - 1,5 painoprosentin määrä.
4. Koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,5 - 5 %, edullisesti 1,4 - 1,6 paino-% vähintään yhtä 3-isotiatsoloniyhdistettä, joka sisältää 5-kloori-2-metyyli-3-isotiatsolonia; 0,1 - 5 %, edullisesti 0,1 - 2,5 paino-% vesiliukoista, kelatoimatonta ferrisuolaa; ja 90 - 99,6 paino-% vesipitoista liuotinta, edullisesti vettä.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainitun koostumuksen alku-pH-arvo on alle 1,5, edullisesti välillä 1,0 - 1,4.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu alku-pH-arvo on saavutettu lisätyn hapon, edullisesti kloorivetyhapon, typpihapon tai rikkiha-

pon läsnäololla.

7. Patenttivaatimuksen 4, 5 tai 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi hapetinta, edullisesti N-bromisukkinimidiä tai natriumkloraattia.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että läsnä olevan hapettimen määrä on 0,1 - 5 paino-%, edullisesti 0,5 - 1,5 paino-%.

9. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä tai koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu ferrisuola on ferrikloridi, ferrisulfaatti, ferrinitraatti, ferriasettaatti, ferrijodidi tai ferribromidi, edullisesti ferrisulfaatti.

10. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä tai koostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu 5-kloori-2-metyyli-3-isotiatsoloni on osa 5-kloori-2-metyyli-3-isotiatsolonin ja 2-metyyli-3-isotiatsolonin seoksesta painosuhteessa 3:1.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä ja laitteisto, t u n n e t t u siitä, että mainittu vesiliuos tai koostumus sisältää lisäksi magnesiumnitraattia, edullisesti 0,5 - 6 paino-% siitä.

12. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä tai koostumus, t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen liuotin sisältää vettä ja korkeintaan 30 paino-% orgaanista liuotinta vesipitoisesta liuoksesta lasketuna.

13. Ferrisuolan, edullisesti ferrikloridin, ferrisulfaatin, ferrinitraatin, ferriasettaatin, ferrijodidin tai ferribromidin käyttö, t u n n e t t u siitä, että se tapahtuu

stabilisaattorina 5-kloori-2-metyyli-3-isotiatsolonille vesipitoisissa liuoksissa, jotka sisältävät kaikkiaan 0,5 - 5 paino-% isotiatsolonia.

- 5 14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että se käsittää lisäksi hapettimen, edullisesti N-bromisukkinimidin tai natriumkloraatin käytön lisätabilisaattorina.
- 10 15. Menetelmä bakteerien, sienten tai levien kasvun estämiseksi tai hidastamiseksi kohteessa, joka on arka sen aiheuttamalle saastumiselle tai sen alainen, t u n n e t t u siitä, että syötetään mainittuun kohteeseen minkä tahansa patenttivaatimuksen 4 - 12 mukaista koostumusta määrä, joka
- 15 on tehokas hidastamaan mainittua kasvua.