



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 143295

(51) Int. Cl.³ A 01 N 33/08

(21) Patentsøknad nr. 754143

(22) Inngitt 08.12.75

(23) Løpedag 08.12.75

(41) Alment tilgjengelig fra 24.01.77

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 06.10.80

(30) Prioritet begjært 21.07.75, USA, nr. 597602

(54) Oppfinnelsens benevnelse Anvendelse av en polymer for
å hindre algevekst i vandige systemer.

(71)(73) Søker/Patenthaver BUCKMAN LABORATORIES, INC.,
1256 North McLean Boulevard,
Memphis, TN 38108,
USA.

(72) Oppfinner STANLEY JOSEPH BUCKMAN,
GERALD DEAN MERCER,
begge: Memphis, TN,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

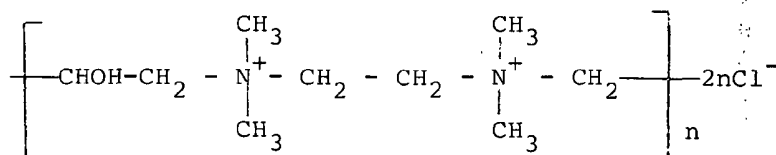
(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen vedrører anvendelse av produktet poly-[2-hydroksyetylen(dimetylimino)etylen(dimetylimino)metylendiklorid] for bekjempelse av algevekst. Den nevnte polymer er spesielt nyttig som algicid i industrielle vannsystemer og svømmebassenger hvor algicidet bør være ikke-skummende eller praktisk talt ikke-skummende og i tillegg ikke-toksisk og ikke-irriterende overfor varmblodige dyr. Betegnelsen "varmblodige dyr" angir her i sin bredeste betydning mennesket, laverestående dyr og fugler.

Som velkjent for fagmannen på området, eksisterer det nesten ideelle betingelser i kjøletårn og andre industrielle systemer, som nevnt ovenfor, som er gunstige for algevekst. Det er innlysende at hvis man ikke tar forholdsregler for å hindre algevekst i slike systemer vil effektiviteten av dem bli sterkt redusert. I andre systemer, f.eks. svømmebassenger, er algevekst plagsomt, ikke bare av estetiske grunner, men dessuten vil den, hvis den får lov å fortsette, resultere i usanitære tilstander.

Det er i den kjemiske litteratur foreslått at mange preparater, inklusive visse kvaternære ammoniumforbindelser, kunne anvendes som algicider. Selv om de er mer eller mindre effektive som algicider, er disse forbindelser ikke fullt ut tilfredsstillende. Spesifikt er de kvaternære ammoniumforbindelser kationisk overflateaktive midler, og når de tilsettes vann i små mengder, frembringer de et system som har tendens til å skumme, noe som er uønsket for de fleste formål. En annen innvending mot anvendelse av kvaternære ammoniumforbindelser beror på det faktum at fremstillingen av dem er ganske komplisert og vanskelig. Videre er disse kvaternære forbindelser generelt irriterende for huden til varmblodige dyr.

I henhold til oppfinnelsen kan man hindre algevekst ved å anvende som algicid en sterkt vannløselig, kationisk polymer polyelektrolytt. Polymeren har betegnelsen poly[2-hydroxyetylen(dimetylimino)etylen(dimetylimino)metylendiklorid] med formelen:



hvor n er et helt tall på 4-40.

Polymeren er fremstilt ved omsetning av epiklorhydrin og saltsyre med N,N,N',N'-tetrametyletylendiamin i et vandig miljø. Generelt har de polymerer som fremstilles ved denne reaksjon, molekylvekter som varierer fra 800 til 10 000.

Når disse polymerer anvendes som algicider varierer egnede mengder fra 0,1 til 100 ppm regnet på vann. Foretrukne mengder varierer fra 0,2 til 20 ppm regnet på vann. Det vil naturligvis forstås at større mengder av polymeren kan anvendes uten noen skadelig effekt, men slike større mengder øker omkostningene ved operasjonen med begrenset materialfordel.

Siden de polymere polyelektrolytter som her er åpenbart, ikke bare er meget effektive algicider, men dessuten er i alt vesentlig ikke-skummende og ikke-irriterende, er de spesielt nyttige for slike forskjelligartede anvendelser som regulering av alger i kjøletårn, forrådsbassenger, svømmebassenger og lignende anvendelser hvor et algicid med slike egenskaper er nødvendig eller i det minste ønskelig.

Eksempel 1Fremstilling av poly[2-hydroksyetylen(dimetylimino)etylen(dimetylimino)metylendiklorid]

En 12 liter kolbe, utstyrt med mekanisk rører, kjøler, termometer og dryppetrakt, ble fylt med 965 g av 60% N,N,N',N'-tetrametyletylendiamin. Løsningen ble avkjølt i et isvannbad, og 975 g av 37,5% saltsyre ble tilsatt dråpevis i løpet av 1,5 timer ved en temperatur under 45°C. Til løsningen av N,N,N',N'-tetrametyletylen-diamindihydroklorid ble det tilsatt 925 g epiklorhydrin ved 20-35°C i løpet av 3 timer. Reaksjonsblandingen ble omrørt ved romtemperatur inntil det ble oppnådd en homogen løsning - ca. 3 timer. Til denne løsning ble det tilsatt 965 g av 60% N,N,N',N'-tetrametyletylendiamin i en slik hastighet at reaksjonstemperaturen ikke oversteg 70°C. Løsningens temperatur ble holdt på 70°C i 0,5 time, og løsningen ble så oppvarmet til tilbakeløpskjøling og holdt slik i 1 time. Det resulterende produkt viste en viskositet på 720 centipoise. Den således fremstilte polymer hadde en molekylvekt på ca. 3.000.

Ytterligere poly[2-hydroksyetylen(dimetylimino)etylen(dimetylimino)metylendiklorid] ble fremstilt med molekylvekter som varierte fra ca. 800 til ca. 10.000 ved variering av de forsøksbetingelser som ble anvendt i eksempel 1.

I eksempel 2 ble effektiviteten av polymeren fra eksempel 1, i det følgende betegnet forbindelse A, bestemt mot forskjellige alger. For sammenligningsformål ble effektiviteten av polymeren poly[oksyetylen(dimetylimino)etylen(dimetylimino)etylendiklorid] som er åpenbart og beskyttet ved US-patent 3,771,989, i det

følgende betegnet forbindelse B, bestemt på samme tid under identiske betingelser.

Eksempel 2

Effektiviteten av forbindelsene A og B overfor de tre alger *Chlorella pyrenoidosa*, *Chlorococcum hypnosporum* og *Phormidium inundatum*.

Under anvendelse av den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempel 2 i US-patentskrift 3,771,989, ble det gjort vekst-observasjoner på basis av følgende skala:

4 = utmerket

3 = god

2 = dårlig

1 = meget dårlig, utilstrekkelig, tvilsom

0 = ingen vekst.

Resultatene er oppsummert i tabell 1.

Tabell 1

Inhibering av *Chlorella pyrenoidosa*, *Chlorococcum hypnosporum*, og *Phormidium inundatum* ved hjelp av forbindelsene A og B i "Difco" algebuljong etter 21 dagers inkubering.

<u>Test organisme</u>	<u>Konsentrasjon</u> ppm	<u>Undersøkte forbindelser</u>	
		<u>Forbindelse A</u>	<u>Forbindelse B</u>
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	0,1	4	4
	0,3	4	4
	0,5	4	4
	1,0	4	0
	2,0	0	0
	4,0	0	0
	8,0	0	0
<i>Chlorococcum hypnosporum</i>	0,1	2	2
	0,3	2	0
	0,5	0	0
	1,0	0	0
	2,0	0	0
	4,0	0	0
	8,0	0	0

forts.

Tabell 1 (forts.)

<u>Test organisme</u>	<u>Konsen- trasjon</u> ppm	<u>Undersøkte forbindelser</u>	
		<u>Forbindelse A</u>	<u>Forbindelse B</u>
Phormidium inundatum	0,1	4	4
	0,3	4	4
	0,5	4	4
	1,0	4	4
	2,0	4	4
	4,0	4	4
	8,0	0	0

Eksempel 3

I dette eksempel ble det utført en flekktest for å bestemme om polymeren fra eksempel 1 var irriterende for menneskehud. 2 dråper av en 64% vandig løsning av polymeren ble påført et lite område på underarmen til 19 mannlige og 11 kvinnelige voksne personer. Det behandlede område ble dekket i et tidsrom av 24 timer med en 2,54 cm "Band-Aid". Ingen av personene som var med i testen, viste noen indikasjon på hudirritasjon umiddelbart etter fjerning av bandasjen eller på noe tidspunkt senere.

Eksempel 4

I dette forsøk ble det målt mengde skum produsert av en løsning som inneholdt 100 ppm av polymeren fra eksempel 1, betegnet løsning nr. 1, og skummengden for en løsning som inneholdt 100 ppm basert på den aktive komponent av et algicid som er kommersielt tilgjengelig under handelsbetegnelsen "Hyamine" 3500, i det følgende betegnet løsning nr. 2. Produktet "Hyamine" 3500 består av to komponenter: 50% inerte ingredienser og 50% av den aktive komponent n-alkyl (10% C₁₀, 40% C₁₂ og 50% C₁₄) dimetylbenzylammoniumklorid. Alle prosenter angir vekt.

100 ml av hver løsning ble omrørt i et tidsrom av 15 sekunder på en ryster, hvorefter skumhøyden ble målt.

Forsøkene, sammen med resultatene, er gjengitt i tabell 2.

143295

6

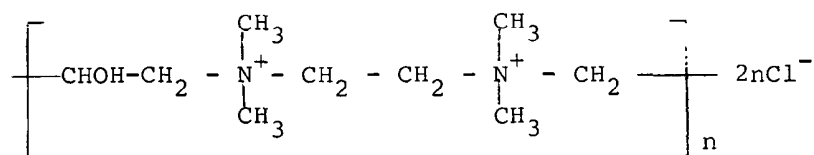
Tabell 2

Kooperative skumproduserende karakteristika
for de to algicider.

<u>Løsning</u>	<u>Skumhøyde, mm</u>
1	0
2	35

P a t e n t k r a v

1. Anvendelse av et poly[2-hydroksyetylen(dimetylimino)-etylen(dimetylimino)metylendiklorid] med formelen:



hvor n er et helt tall på 4-40, i en mengde på 0,1-100 ppm,
for bekjempelse av alger i et vandig system, spesielt i kjøletårn,
forrådsbassenger og svømmebassenger.

2. Anvendelse som angitt i krav 1, av en polymer med
molekylvekt 800-10 000.