

(19)



SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 863926 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **863926**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**A01N 35/02
A01N 33/12**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **29.09.1986**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.09.1986**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **31.03.1987**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

30.09.1985 US 782055

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Carbide Corporation, Old Ridgebury Road, Danbury, Conn., AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Theis, Alan Bell, Bridgewater, NJ 08807, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

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

Vesijärjestelmien käsittely synergistisillä leviä tappavilla seoksilla.

Behandling av vattensystem med synergistiska algdödande blandningar.

Vesijärjestelmien käsittely synergisti-
sillä levien torjunta-aineseoksilla
Behandling av vattensystem med synergistiska
algacidblandningar

Tämä keksintö koskee parannettujen algasidien (levientorjunta-aineiden) käyttöä ja erityisesti menetelmää, jolla voidaan torjua levien kasvua auringonvalolle alttiina olevissa vesijärjestelmissä käyttämällä synergistisesti vaikuttavia glutaraldehydin ja kvaternääristen ammoniumyhdisteiden seoksia.

Ympäristölle ja etenkin auringonvalolle alttiina olevissa vesijärjestelmissä tapahtuu levien aiheuttamaa likaantumista, eli järjestelmään ilmaantuu ei-toivottua leväkasvua. Tällaisia järjestelmiä ovat esimerkiksi lauhdutusvesijärjestelmät, uima-altaat ja muut samankaltaiset järjestelmät, joissa vesi on alttiina leväkasvua edistävälle tekijöille.

Levien aiheuttama likaantuminen ei ole suotavaa monien esteettisten ja taloudellisten seikkojen vuoksi. Jäähdytysveden kierrätykseen perustuvissa järjestelmissä levien aiheuttama likaantuminen aiheuttaa tyypillisesti lämmönvaihtajien tehon laskua, vastapaineen lisääntymistä, huoltokustannusten nousua, koska puhdistus on suoritettava käsin, veden huonoa levittäytymistä pinnoille sekä syöpymistä.

Toisin kuin monet muut eliöt, levät ovat eukaroyttisiä eli tumallisia, yhteyttäviä eliöitä. Levät ovat suhteellisen suu-
risoluisia, joskus liikuntakykyisiä ja tavallisesti värillisiä. Vesijärjestelmien levälikaantumista aiheuttavat tavallisesti viher- ja/tai sinilevät, dinoflagellaatit sekä piilevät, jotka ovat yksisoluisia, vaikkakin saattavat muodostaa rihmoja tai yhdyskuntia. Yleensä levät kykenevät sietämään valaistusta, joka vaihtelee hyvin voimakkaasta hyvin alhaiseen, ja pystyvät kasvamaan varsin laajassa pH-alueessa eli pH:n ollessa noin 5,5...9,0 ja ylikin. Levät säilyvät hengissä alle 0

°C:sta yli 40 °C:een tyypillisen kasvulämpötilan vaihdellessa 10 °C ja 35 °C välillä. Yhteyttävinä eliöinä levät tuottavat happea ollessaan alttiina valolle, joten leväsolut ovat tavallisesti varsin hapekkaassa elinympäristössä. Levät sietävät suolaisuutta tislatusista vedestä kyllästettyyn meriveteen asti. Levien kasvuvaatimukset ovat yleensä yksinkertaiset: valoa, vettä, ilmaa ja vähäisiä määriä epäorgaanisia ravinteita.

Levien aiheuttama likaantuminen saattaa olla syynä syöpymisongelmiin, jotka johtuvat happi- ja ionipitoisuuden muutoksista vesijärjestelmissä, joissa on metallipintoja, koska diffuusio tapahtuu tavallisesti erilaisella nopeudella levän muodostaman eloperäisen kalvon lävitse kuin levästä vapaaseen metallipintaan. Levät voivat aktiivisesti väkevöidä tiettyjä aineita eloperäiseen kalvoon tai pidättää ne kokonaan ulkopuolella. Tällaiset vaihtelut voivat johtaa nopeaan leväsolujen kehittymiseen eloperäiseen kalvoon tai sen ympärille sekä estää biosidien tai syöpymistä estävien aineiden diffuusion metallipinnalle. Monet levät erittävät kuona-aineina orgaanisia happoja, jotka saattavat kasaantua ja aiheuttaa syöpymistä alentaessaan pH:n paikallisesti, jolloin syöpymisessä muodostunut passivoiva tai suojaava kerros heikkenee ja metalliaines joutuu alttiiksi nopeutuvalla syöpymisellä.

Levien erikoisluonteen vuoksi niiden kasvun torjunta eroaa merkittävästi muista torjunta-aineiden käytöstä. Yhteyttävänä soluseinällisenä kasvina, joka kehittyy ympäristölle alttiina olevissa vesijärjestelmissä, levät ovat sellaisia, että niiden torjunnassa voidaan tehokkaasti käyttää vain varsin rajoitettua määrää torjunta-aineita. Vaikka jokin torjunta-aine tehoaakin bakteereihin, ei tämä yleensä edellytä tai anna aiheutta olettamaa, että sama aine tehoaa myös leviin. Niiden erilaisten ominaisuuksien vuoksi, jotka erottavat levät bakteereista ja niiden kaltaisista eliöistä, torjunta-aineiden seokset eivät yleensä ole levien suhteen samalla tavoin tehokkaita kuin tavallisessa steriloinnissa ja desinfioinnissa.

Levien aiheuttamaa likaantumista vastaan käytetään yleensä klooria, joka on melko halpaa. Kloori aiheuttaa kuitenkin varsin merkittävän ympäristöongelman, kun ajatellaan, minne klooripitoiset vedet tai vesiliuokset voidaan juoksuttaa. Vesistöihin johdettaessa kloorilla käsiteltyt liuokset vaativat laimennuksen hyvin alhaisiin väkevyyksiin, koska kloori on erittäin myrkyllinen nisäkkäille ja kaloille, ja sen hajoaminen luonnossa on rajoittunutta. Edelleen kloorin käyttäminen on tehokasta vain rajoitetulla pH-alueella, mihin eivät kuulu korkeat pH-arvot.

Erilaisia kationiyhdisteitä on käytetty levien kasvua torjuvina aineina vesijärjestelmissä, mukaanlukien kvaternääriset ammoniumyhdisteet. Erityisesti n-alkyyli(di)metyyli-bentsyyli-ammoniumklorideja on käytetty leväntorjunta-aineina seuraavasti: KARACIDETM, valmistaja Pargil Inc., ONYXTM 10 & BTC 776 Industrial Water Cooling Tower Algaecide ja ONYXTM 10 & BTC 2125M Industrial Water Cooling Tower Algaecide valmistaja Onyx Chemical Co., MAQUATTM TC76-50%, valmistaja Mason Chemical Co. ja LONZATM Water Treatment Microbiocide, valmistaja Lonza Inc. Tällaisen käsittelyn rajoitteena on kuitenkin se, että se saa aikaan ei-toivottua vaahtoamista vesijärjestelmissä, joissa virtaus on pyörteinen, kuten jäähdytysvettä kierrättävissä torneissa. Edelleen kvaternääriset ammoniumyhdisteet eivät yleensä sovi yhteen muiden vesijärjestelmissä käytettävien, kuten tyypillisten syöpymistä hillitsevien aineiden, kanssa. Tästä seuraa, että tällaisilla aineilla on rajoitettu käyttö vesijärjestelmissä, joissa on metallipintoja, jotta välttyttäisiin syöpymis- tai muilta yhteensopivuusongelmilta.

Glutaraldehydin vesiliuokset torjuvat kohtuullisen tehokkaasti levien aiheuttamaa vesijärjestelmien likaantumista. Tällainen käsittelytapa on kuvailtu torjunta-aineiden tuote-esitteissä, Kuten "AQUACARTM Water Treatment Microbiocides", jonka Union Carbide Corp. julkaisi v. 1981. Kuitenkin eräissä olosuhteissa, erityisesti alhaisella kiertonopeudella toimivissa hyvin suurissa jäähdytysjärjestelmissä, käsittelyliuokset saattavat

vaatia rajoittavan kalliita, suuria glutaraldehydin väkevyyksiä.

Glutaraldehydin ja kvaternääristen ammoniumyhdisteiden seoksia on käytetty erityisissä torjuntasovellutuksissa. US-patenttijulkaisussa 3 282 775 (Stonehill) on esitetty tällaisia seoksia itiöiden torjunta-aineina. US-patenttijulkaisussa 4 107 312 (Wegner et al.) tällaisia seoksia on esitetty wc-desinfiointiliuosten aineosina. CA-patenttijulkaisussa 1 154 555 (Letartre) tällaisia seoksia on esitelty ravinteollisuuden käyttäminä bakteerien torjunta-aineina. JP-patenttihakemuksessa 30902/81 (Kosakai) tällaisia seoksia on esitelty suoja-aineena, jolla silkkiperhostoukkien viljelmiä steriloidaan Aspergillus-tartuntaa vastaan. Tietääkseni ei tällaisten seosten käyttöä algasideina ole tähän mennessä esitelty tai ehdotettu.

Kuitenkin ympäristölle alttiina olevien vesijärjestelmien käsittelyyn kaivataan käyttökelpoista levien torjunta-aineseosta, joka käytössä ja jätteenä aiheuttaa vain vähäisen vaaratekijän ympäristölle, joka on käyttökelpoinen varsin laajan pH-alueen puitteissa, ja joka aiheuttaa vain vähäistä vaahdonmuodostusta sekä soveltuu hyvin käytettäväksi yhdessä tyyppillisten tehoaineiden, kuten syöpymistä hillitsevien aineiden kanssa. Tällaisten seosten tulee myös olla ei-syövyttäviä sekä lähes hajuttomia. On toivottavaa, että nämä levien torjunta-aineseokset sisältävät erittäin tehokkaita vaikuttaja-aineosia, jotka ovat tehokkaita alhaisina pitoisuuksina ja alentavat kustannuksia.

Tämä keksintö koskee menetelmää, jolla torjutaan levien kasvua vesijärjestelmissä. Menetelmän mukaisesti vesijärjestelmään lisätään leväntorjunta-aineseosta tarvittavan tehokkuuden vaatima määrä. Leväntorjunta-aineseoksen vaikuttavina aineosina ovat glutaraldehydi ja kvaternäärinen ammoniumyhdiste.

Tässä keksinnössä käytetyn leväntorjunta-aineseoksen on todettu olevan myrkyllisyydeltään mieto, ympäristövaaraltaan

vähäinen, käyttökelpoinen laajan pH alueen puitteissa, vain vähäistä vaahtoamista aiheuttava ja ympäristölle alttiina olevissa vesijärjestelmissä tyypillisesti käytettävien lisäaineiden kanssa yhteensopiva. Tällaiset leväntorjunta-aineseokset ovat luonnossa hajaantuvia sekä niiden haju vähäinen, mikä helpottaa niiden käsittelyä ja käyttöä. Tällaisten leväntorjunta-aineseosten tehokkuuden on todettu kasvaneen synergistisesti, mikä mahdollistaa vaikuttavien aineosien käytön alhaisina väkevyyksinä ja edelleen alhaisemmat kustannukset.

Tässä keksinnössä käytetty leväntorjunta-aineseos sisältää kaksi pääasiallista rakenneosaa: glutaraldehydi ja kvaternäärinen ammoniumyhdiste, mukaanlukien tällaisten yhdisteiden seokset.

Glutaraldehydi eli 1,5-pentaanidiali, jota tässä keksinnössä on käytetty, voi olla mitä tahansa kaupallista laatua ja sitä on yleensä saatavilla vesiliuoksena tavallisesti aina 50-painoprosenttiseen vesiliuokseen asti. Glutaraldehydin määrä leväntorjunta-aineseoksessa ei ole niinkään kriittinen, kunhan käytetään levien torjuntaan tehokasta määrää vaikuttavien aineosien seosta. Yleensä leväntorjunta-aineseoksen glutaraldehydipitoisuus on noin 10 ja noin 50 painoprosentin välillä.

Tässä keksinnössä käytettäviin kvaternäärisiin ammoniumyhdisteisiin kuuluvat seuraavan rakennekaavan mukaiset yhdisteet:



jossa

R_1 ja R_2 tarkoittavat kumpikin toisistaan riippumatta vetyä, C_{1-4} -alkyyliä, mieluiten metyyliä, tai ne muodostavat yhdessä sykloalkyylin tai aromaattisen renkaan

R_3 tarkoittaa alkyyliä, mieluiten metyyliä, aryyliä, mieluiten bentsyyliä, alkyyliaryyliä, mieluiten etyylibentsyyliä, aral-

kyyliä, sykloalkyyliä tai muodostaa yhdessä $R_1:n$ ja $R_2:n$ kanssa heterosyklisen aromaattisen renkaan, mieluiten pyridiniumin,

R_4 tarkoittaa pitkäketjuista, vähintään 10 hiiliatomia sisältävää alkyyliä, mukaanlukien näiden seoksia, kuten C_{10} - 18 -alkyyliä ja mieluiten C_{12} - 16 -alkyylien seoksia, ja X tarkoittaa anionia, mieluiten halogenidia ja kaikkein mieluiten kloridia tai bromidia.

Tämän keksinnön kuvaamassa menetelmässä käytettäviä kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä ovat esimerkiksi seuraavat: didekyyli-dimetyyli-ammoniumkloridi, dioktyyli-dimetyyli-ammoniumkloridi, alkyyli (noin 10...16 hiiliatomia sisältävien pitkäketjuisten alkyyliyhymien seokset), dimetyyli-etyylibentsyyli-ammoniumkloridit, setyyli-trimetyyli-ammoniumkloridi, alkyyli-dimetyyli-bentsyyli-ammoniumkloridi (jolloin alkyyliyhymä on pitkien ketjujen seokset), ja muut samankaltaiset. Erityisen käyttökelpoisia kvaternäärisiä ammoniumyhdisteitä ovat alkyyliyhymässä noin 12...16 hiiliatomia sisältävät alkyyli-dimetyyli-bentsyyli-ammoniumkloridien seokset, kuten seos, jota markkinoi Lonza Inc. tuotenimellä BARQUAT MB-80.

Kvaternäärisen ammoniumyhdisteen määrä leväntorjunta-aineseoksessa ei ole niinkään kriittinen, kunhan levien torjuntaan käytetään tehokasta, levien kasvua torjuvaa määrää vaikuttavien aineosien yhdistelmää. Yleensä leväntorjunta-aineseoksessa on kvaternäärisen ammoniumyhdisteen pitoisuus noin 1...40 painoprosenttia.

Glutaraldehydin suhteellinen määrä kvaternääriseen ammoniumyhdisteeseen nähden ei ole ahtaasti kriittinen, kunhan leväntorjuntaan käytetään tehoakasta, levien kasvua torjuvaa määrää vaikuttavien aineosien yhdistelmää. Yleensä glutaraldehydin painosuhte kvaternääriseen ammoniumyhdisteeseen nähden, mikä voi aikaansaada käytössä tehokkaan leviä torjuvan määrän, on noin 0,5:1...15:1, mieluiten noin 5:1...6:1 ja kaikkein mieluiten noin 5,67:1.

Tavallisesti leväntorjunta-aineseos sisältää liuotinta, kuten vettä tai vettä, johon on lisätty valikoituja orgaanisia liuottimia, jotta saadaan helposti ja kätevästi käytettävä vesiliuos.

Tässä keksinnössä esiteltyjä leväntorjunta-aineseoksia voidaan käyttää monien tyypillisten lisäaineiden kanssa tämän tekniikan hyvin tunnettujen menetelmien mukaisesti. Näitä lisäaineita ovat esimerkiksi: syöpymistä estävät aineet, kuten polyfosfaatit, kromaatit, nitraatit, silikaatit, fosfonaatit, molybdaatit ja muut samankaltaiset; vaahtoamista vähentävät aineet, kuten silikonit ja öljypohjaiset valmisteet; dispergoivat aineet; kelatoivat aineet, hiutaloittamisaineet; muut levien tai mikrobien torjunta-aineet, ja muut samankaltaiset.

Tässä keksinnössä kuvatussa menetelmässä tehokas levien kasvua torjuva määrä leväntorjunta-aineseosta lisätään vesijärjestelmään levien kasvun torjumiseksi niiden menetelmien mukaisesti, jotka tunnetaan tekniikassa samankaltaisten leväntorjunta-aineiden käytössä. Seurattaessa yleisesti tunnettuja menetelmiä on huolehdittava, ettei samanaikaisesti lisätä leväntorjunta-aineseosta ja muita tyypillisiä lisäaineita, jotka saattaisivat tilapäisesti ja paikallisesti aiheuttaa potentiaalisesti yhteensopimattomia kemiallisia väkevyyksiä. Leväntorjunta-aineseoksia voidaan lisätä joko ajoittain tai jatkuvasti. Mieluiten menetelmää sovelletaan niin, että leväntorjunta-aineseosta lisätään varsin harvoin, kuten kerran tai kaksi kertaa viikossa. Vaihtoehtoisesti, mikäli niin halutaan tai on välttämätöntä, leväntorjunta-aineseosta voidaan lisätä yhtäjaksoisesti.

Käsite "tehokas levien kasvua torjuva määrä" määritellään sellaisena vaikuttavien aineosien määränä, eli glutaraldehydin ja kvaternäärisen ammoniumyhdisteen yhdistelminä, jotka riittävät saamaan aikaan tässä keksinnössä esiintuodut parantuneet vaikutusominaisuudet. Vesijärjestelmään lisättävän leväntorjunta-aineen tarkka väkevyys ei ole ahtaissa rajoissa kriittinen. Leväntorjunta-aineseosta lisätään riittävästi niin,

että sitä on käytössä tehollinen määrä, painosuhteessa tyypillisesti noin 10...noin 200, mieluiten noin 20...noin 100 ja kaikkein mieluiten noin 20...30 miljoonasosaa vaikutusaineita käsiteltävää vesiliuosta kohden.

Tämän keksinnön tarkoittama menetelmä koskee leväkasvulle alttiina olevien vesijärjestelmien käsittelyä. Yleisesti ottaen tällä menetelmällä voidaan käsitellä yleisiä levälajeja, kuten Anabaena, Chlorella, Euglena, Oscillatoria, Spirogyra, Ulothrix, Volvox, ja muita samankaltaisia.

Tämän keksinnön esittelemä menetelmä saattaa olla käyttökelpoinen monenlaisissa vesijärjestelmissä, jotka ovat ainakin osaksi alttiina ympäristölle, suora tai epäsuora auringonvalo mukaanlukien, ja näin ollen myös levien aiheuttamalle likaantumiselle. Mikä vesijärjestelmä tahansa, jossa leviä tavataan ja joka halutaan käsitellä niiden torjumiseksi, voidaan käsitellä. Tällaisia järjestelmiä ovat esimerkiksi jäähdystornien vesi- tai vesiliuosjärjestelmät, uima-altaat, ilmastointijärjestelmät, alusten painolastisäiliöt, erottelujärjestelmät, ulkoiset vesisäiliöt ja -putkistot, suihkulähteet, lammit, kot tai muut luonnolliset tai keinotekoiset vesialtaat, vesijohdot, teollisuuslaitosten ilmanpuhdistajat, tai mikä tahansa vesimassa, jossa levien kasvu on mahdollista. Tämän keksinnön mukainen menetelmä soveltuu erityisesti sellaisiin vesijärjestelmiin, jotka perustuvat kierrätykseen tai muuten saavat aikaan pyörteisyyttä veden virtauksessa, kuten jäähdystornit, uima-altaat tai samankaltaiset järjestelmät.

Tyypillisessä sovellutuksessa tehokas leviä torjuva määrä leväntorjunta-aineseosta lisätään käsiteltävään vesijärjestelmään kohdassa, jossa sekoittuminen saadaan tasaiseksi, kuten kokoojasäiliöihin, kun kyseessä on kierrätysperiaatteella toimiva jäähdystorni tai ilmanpuhdistaja, tai virtaukseen välittömästi kierrätyspumpun yläpuolelle. Kun leväntorjunta-aineseos on levinnyt tasaisesti järjestelmään, mikä tavallisesti tapahtuu alle kahdessa tunnissa, muut lisäaineet voidaan lisätä noudattaen vakiintuneita menetelmiä.

Tässä keksinnössä kuvattu menetelmä tarjoaa kokonaisuutena eräitä etuja, joita ei tähän mennessä ole alan tekniikassa saavutettu tai ehdotettu. Erityisesti tämän keksinnön mukainen menetelmä tarjoaa ympäristönsuojelullisesti hyväksyttävän, synergistisesti tehostetun tavan leväkasvun torjuntaan, joka yleisesti ottaen ylittää saatavilla olevien leväntorjunta-aineiden vastaavilla väkevyyksillä saavutetut tulokset. Tämän keksinnön kuvaamassa menetelmässä leviää tuhoava vaikutus saadaan aikaan käyttämällä huomattavasti pienempiä vaikuttaja-aineiden kokonaisväkevyyksiä, kuin mitä kukin vaikuttaja-aine yksinään käytettynä vaatisi. Lisäksi tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyyn vaikuttaja-aineiden konsentraatioon liittyy lisäksi vähäinen vaahtoaminen, vähäinen haju, vähäinen syövyttävyyys, käyttökelpoisuus varsin laajan pH-alueen puitteissa, hyvä yhteensopivuus käytössä muiden lisäaineiden kanssa, sekä pienentynyt vaarallisuus ympäristöön nähden sekä käytössä että käytön jälkeen. Tällaiset parannetut ominaisuudet mahdollistavat vaikuttavien aineosien käytön alhaisempina kokonaisväkevyyksinä, josta on seurauksena leväntorjunnan kustannusten aleneminen.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tämän keksinnön erilaisia sovellutuksia, mutta niillä ei kuitenkaan rajoiteta keksinnön suojapiiriä.

Esimerkit

Ellei toisin mainita, on näissä esimerkeissä käytetty, tämän keksinnön mukainen leväntorjunta-aineseos valmistettu sekoittamalla 9 paino-osaa 50-painoprosenttista glutaraldehydiä yhteen paino-osaan 80-painoprosenttista seosta, joka koostuu alkyyli(C_{14} - 50 %, C_{12} -40% ja C_{16} -10 %) dimetyyliammoniumklorideista (tästä eteenpäin merkitään lyhennyksellä ADBAC), jota Lonza, Inc. markkinoi tavaranimekkeellä BARQUAT MB-80. Näin saadun leväntorjunta-aineseoksen sisältämän glutaraldehydin minimiväkevyyks on 42,5 painoprosenttia ja kvaternäärisen ammoniumyhdisteen minimiväkevyyks on 7,5 painoprosent-

tia, jolloin glutaraldehydin ja kvaternäärisen ammoniumyhdisteen vastaava painosuhte on noin 5,67:1.

Esimerkit 1...5 ja vertailuesimerkit A...I: Kokeet

Näissä kokeissa leväntorjunta-aineen eri kokoonpanojen tehokkuus määritettiin seuraavasti. Leviä, erityisesti Chlorella vulgaris:ta kasvatettiin Bristol-kasvuaineessa 20 °C lämmössä seitsemän vuorokautta. Tämän jälkeen lisättiin kokeissa käytetyt torjunta-aineseokset tiettyinä väkevyyksinä. Viiden tunnin kuluttua torjunta-aineen lisäämisestä 1 ml kunkin koepullon sisällöstä siirrettiin 50 ml:aan uutta Bristol-kasvuainetta. Koesarja pidettiin seitsemän vuorokautta 20 °C lämmössä, jonka jälkeen kunkin pullon kasvuaineen adsorbanssi tutkittiin Klett-Summerson -suodinfotometrin avulla. Kukin näyte tutkittiin kahdesti, jotta saatiin adsorbanssin keskiarvo. Alhaisempi Klett-arvo ilmoittaa leviä kuolleen runsaammin ja osoittaa näin koenäytteen kasvaneen tehokkuuden.

Esimerkeissä 1...3 tämän keksinnön kuvaaman leväntorjunta-aineseoksen, joka sisältää glutaraldehydiä ja ADBAC:ia painosuhteessa 5,67:1, ja joka valmistettiin aikaisemmin kuvatulla tavalla, tehokkuutta tutkittiin ennalta määrättyinä käyttöväkevyyksinä. Vertailuesimerkissä A ei sen sijaan käytetty lainkaan leväntorjunta-ainetta, ja vertailuesimerkissä B käytettiin ainoastaan glutaraldehydiä määrättyinä väkevyyksinä. Tulokset on esitetty taulukossa I.

Taulukko

Koe-esimerkit 1...3 ja vertailuesimerkit A ja B

Esi- merkki	Leväätorjunta- aine	Käyttöväke- vyys (ppm)	Klett- arvo
A	Ei käytetty	0	138
1	Glut./ADBAC	25	25
2	Glut./ADBAC	50	7
3	Glut./ADBAC	100	1
B	Glutaraldehydi	50	32

Tulokset osoittavat, että tämän keksinnön mukaiset glutaraldehydin ja kvaternäärisen ammoniumyhdisteen yhdistelmät ovat leväätorjunta-aineina ylivoimaisia samoina tai alhaisempina käyttöväkevyyksinä kuin glutaraldehydi yksinään käytettynä.

Esimerkissä 4 ja vertailuesimerkeissä C...E leväätorjunta-aineseoksien tehokuutta kokeiltiin ja vertailtiin, kuten edellä on esitelty. Esimerkissä 4 kokeiltiin aikaisemmin kuvattua glutaraldehydin ja kvaternäärisestä ammoniumyhdisteen yhdistelmää sisältävää leväätorjunta-aineseosta. Vertailuesimerkissä C ei käytetty leväätorjunta-ainetta ja vertailuesimerkeissä käytettiin vastaavasti vain kvaternääristä ammoniumyhdistettä ja glutaraldehydiä yksinään määrättyinä väkevyyksinä. Tulokset on esitetty taulukossa II.

Taulukko II

Esi- merkki	Leväätorjunta- aine	Käyttöväke- vyys (ppm)	Klett- arvo
C	Ei käytetty	0	138
4	Glut./ADBAC	25	41
D	Adbac	4	104
E	Glutaraldehydi	21	81

Tulokset osoittavat, että tässä keksinnössä kuvattu glutaraldehydin ja kvaternäärisen ammoniumyhdisteen yhdistelmä

toimii synergistisesti tehostuneena leväntorjunta-aineena, kuin sitä verrataan kummankin aineosan vastaavien väkevyyksien tehokkuuksiin.

Esimerkissä 5 ja vertailuesimerkeissä F...I käytetty leväntorjunta-aineseos valmistettiin ja kokeiltiin kuten edellä on esitetty. Käytetyt määräväkevyydet on esitetty taulukossa III.

Taulukko III

Esi- merkki	Leväntorjunta- aine	Käyttöväke- vyys (ppm)	Klett- arvo
F	ei käytetty	0	157
5	glut./ADBAC	25	23
G	glutaraldehydi	25	46
H	ADBAC	25	16
I	ADBAC	10	79

Tulokset osoittavat, että tässä keksinnössä kuvatut glutaraldehydin ja kvaternäärisen ammoniumyhdisteen seokset ovat tehokkaampia leväntorjunta-aineita, kun niitä verrataan leviä tuhoaviin ainekoostumuksiin, joissa kvaternäärisen ammoniumyhdisteen pitoisuus on merkittävästi suurempi, kuten 10 milj.osaa ADBAC:ia esimerkissä I verrattuna 3,75 milj.osaan ADBAC:ia esimerkissä 5. Glutaraldehydin ja kvaternäärisen ammoniumyhdisteen yhdistelmien sekä pelkän kvaternäärisen ammoniumyhdisteen väkevyyksien ollessa samansuuruiset, kuten vertailuesimerkissä H, todettu tehokkaampi leväntorjunta saadaan aikaan vain runsaan vaahtoamisen sekä samanaikaisesti käytettävien syöpymistä estävien ja leväntorjunta-aineen yhteensopimattomuuden kustannuksella. Vaikuttaja-aineiden eli tässä keksinnössä esitetyn glutaraldehydin ja kvaternäärisen ammoniumyhdisteiden yhdistelmien yhtä suuret kokonaisväkevyydet, kuten esimerkissä 5, eivät aiheuta edellä mainittuja haittoja.

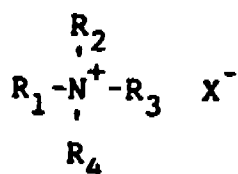
Esimerkki 6: Kenttäkokeet

Kaksi avointa, vettä kierrättävää jäähdytysjärjestelmää käsiteltiin tässä keksinnössä esitetyllä glutaraldehydin ja kvaternäärisen ammoniumyhdisteen yhdistelmällä yli kuuden kuukauden ajan. Ennen tätä käsittelyä kyseiset jäähdytysjärjestelmät oli käsitelty viikottain niin, että glutaraldehydin pitoisuus pysyi rajoissa 50...75 milj.osaa. Käytettäessä tämän keksinnön esittelemää glutaraldehydin ja kvaternäärisen ammoniumyhdisteen seosta, viikottain tapahtuvan käsittelyn tasoa laskettiin niin, että vaikuttaja-aineiden kokonaisväkevyyks oli 30...40 milj.osaa, ja samalla leväntorjunnan tehokkuus kasvoi. Jäähdytystornin sisäosat, jotka tarkastettiin normaalin huollon yhteydessä järjestelmän ollessa pysäytettynä, olivat huomattavasti puhtaammat verrattuna aikaisempaan jaksoon, jolloin oli käytetty ainoastaan glutaraldehydiä. Lisäksi, välittömästi sen jälkeen, kun oli alettu käyttää glutaraldehydin ja kvaternäärisen ammoniumyhdisteen yhdistelmäävoitiin tarkastuksessa todeta levien vähentyneen merkittävästi. Tällainen väheneminen ei ollut niinkään selvästi havaittavissa käytettäessä pelkästään glutaraldehydiä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä levien torjumiseksi vesijärjestelmässä, t u n n e t t u siitä, että vesijärjestelmään lisätään tehokas leviä torjuva määrä torjunta -aineseosta, jossa vaikuttavina aineosina ovat glutaraldehydi ja kvaternäärinen ammoniumyhdiste.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kvaternäärisen ammoniumyhdisteen rakennekaava on



jossa:

R_1 ja R_2 tarkoittavat kumpikin toisistaan riippumatta vetyä tai C_{1-4} -alkyyliä, tai muodostavat yhdessä sykloalkyylin tai aromaattisen renkaan;

R_3 tarkoittaa alkyyliä, aryyliä, alkyyliaryyliä, aralkyyliä, sykloalkyyliä tai muodostaa yhdessä R_1 :n ja R_2 :n kanssa heterosyklisen aromaattisen renkaan;

R_4 tarkoittaa pitkäketjuista alkyyliä, jossa on vähintään 10 hiiliatomia ja

X tarkoittaa anionia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että R_1 ja R_2 tarkoittavat metyyliä, R_3 on metyyli, bentsyyli tai etyylibentsyyli, R_4 tarkoittaa C_{10-18} -alkyyliä ja X tarkoittaa halogenidia.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kvaternäärinen ammoniumyhdiste on C_{12-16} -alkyyli-dimetyylibentsyyli-ammoniumkloridien seos.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että leväntorjunta-aineseos tuottaa vesijärjestelmään vaikuttavien aineosien määrän, joka on noin 10...200 miljoonaa.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että leväntorjunta-aineseos tuottaa vesijärjestelmään vaikuttavien aineosien määrän, joka on noin 20...50 miljoonasosaa.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että glutaraldehydin paianosuhte kvaternääriseen ammoniumyhdisteeseen on noin 0,5:1...noin 15:1.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu suhde on noin 5:1...6:1.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että leväntorjunta-aineseos sisältää vettä ja noin 10...50 painoprosenttia glutaraldehydiä ja noin 1...40 painoprosenttia kvaternääristä ammoniumyhdistettä.

10. Menetelmä vesijärjestelmissä ilmenevän levänkasvun torjumiseksi, t u n n e t t u siitä, että vesijärjestelmään lisätään leväntorjunta-aineseosta, joka sisältää glutaraldehydiä ja C₁₂-16-alkyyli-dimetyyli-bentsyyli-ammoniumkloridien seosta painosuhteessa 5:1...6:1, siten että vaikuttavien aineosien pitoisuudet vesijärjestelmässä ovat noin 20...50 miljoonasosaa.