



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGKNINGSSKRIFT 66721

C (45) Patentti myönnetty 13 12 1981
Patent meddelat

(51) Kv.Kl./Int.Cl.³ A 01 N 43/26 // A 01 N 37/02

(21) Patentihakemus — Patentansökaning	802073
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	27.06.80
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	27.06.80
(41) Taltut julkiseksi — Blivt offentlig	03.01.81.
(44) Nähtävillipanan ja kuuljulkaisuun pvm. — Ansökan utgård och utläsningen publicerad	31.08.84
(32)(33)(31) Fyrdattat esooikassa — Begärd prioritet	02.07.79
	31.07.79 Japani-Japan(JP) 84128/79, 98299/79

(71) Katayama Chemical Works Co., Ltd., 10-15, Higashiawaji 2-chome, Higashiyodogawa-ku, Osaka, Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd., 35, Hiranomachi 3-chome, Higashi-ku, Osaka, Japani-Japan(JP)

(72) Osamu Umekawa, Kaizuka-shi, Osaka, Sakae Katayama, Higashinada-ku, Kobe, Japani-Japan(JP)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Mikrobisidiset/mikrobistaattiset stabiilit koostumukset teollisuuskäyttöä varten - Mikrobicida/mikrobistatiska stabila kompositioner för industriellt ändamål

Keksinnön kohteina ovat teollisuuskäyttöön tarkoitettut stabiilit mikrobisidiset/mikrobistaattiset koostumukset sekä teollinen menetelmä mikrobien tuhoamiseksi ja/tai niiden kasvun ehkäisemiseksi edellämainittuja koostumuksia käyttäen.

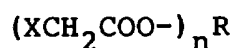
4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni on tunnetusti voimakas mikrobisidinen aktiivisuus, erikoisesti gram-negatiivisia bakteereja vastaan. Kuitenkin on vaikea valmistaa tätä yhdistettä sisältäviä mikrobisidisiä preparaatteja käytettäväksi teollisuusvesissä ja paperinvalmistuksen prosessivedessä, koska se on vähäisessä määrin veteen liukeneva. Eräänä tunnettuna esimerkkinä niiden koostumuksesta on esitetty vesipitoinen preparaatti, joka sisältää tietyn pinta-aktiivisen aineen (japanilainen hakemusjulkaisu 82723/1976). Yllämainittu yhdiste on kuitenkin altis hydrolysoitumaan vesipitoisissa väliaineissa, ja siitä johtuen pitkäaikaisia vaikutuksia ei voida odottaa.

Halogeenietikkahappesterillä on yleisesti tunnettu mikrobinvastainen aktiivisuus gram-positiivisten bakteerien suhteen.

Tämä keksintö perustuu siihen, että on keksitty komponentti-systeemejä, joissa kahta tyyppiä olevat aktiiviset aineosat on yhdistetty siihen, että ne ovat tehokkaita useimmissa väliaineissa ja mikrobisidisesti käsiteltävissä materiaaleissa. Lisäksi systeemit aikaansaavat synergistisiä sekä pitkäaikaisia vaikutuksia. Sen vuoksi ei ole enää tarpeen identifioida mikrobit ja valita sopiva mikrobisidi. Koostumusten muut edut ilmenevät seuraavasta selityksestä ja keksinnön pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät oheisesta patenttivaatimuksesta 1.

Keksinnön mukaiset stabiilit seokset ovat erikoisen hyödyllisiä käsiteltäessä mikrobisidisesti/mikrobistaattisesti erilaisia teollisuuden väliaineita ja materiaaleja, kuten paperinvalmistuksen prosessivettä, teollisuuden jäädytysvettä, raskasöljyemulsiolietteitä, leikkuuöljyjä ja tekstiiliöljyjä. Keksinnön mukaiset koostumukset aikaansaavat huomattavan vaikutuksen edellä mainituissa teollisuuden väliaineissa ja materiaaleissa esiintyviä monia erilaisia mikrobeja vastaan. Lisäksi mainittujen kahden aktiivisen aineosan yhteiskäyttö keksinnön mukaisessa koostumuksessa aikaansaa synergistisesti tehostetun mikrobinvastaisen aktiivisuuden. Tästä synergistisestä vaikutuksesta johtuen keksinnön mukainen menetelmä edellä mainittujen erilaisten teollisuuden väliaineiden ja materiaalien käsittelemiseksi aikaansaa sen edun, että erittäin suuri vaikutus monia erilaisia mikrobeja vastaan voidaan saavuttaa hyvin pienellä määrällä kumpaakin aktiivista aineosaa.

Niinpä keksinnön mukaan aikaansaadaan teollista käyttöä varten ennen tuntemattomia nestemäisiä stabiileja mikrobisidijä/mikrobistaattisia koostumuksia, jotka muodostuvat 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-onin liuoksesta halogeenietikkahappesterissä, jolla on kaava



(I)

Taulukko 1

Yhdiste n:o	Kemiallinen nimi	Kiehuma- piste °C/mm Hg	Ominais- paino d_4^{20}	Taite- kerroin n_D^{25}	Liukoisuus (28°C)
1	n-heksyylimono- bromiasetaatti	124/25	1,2465	1,4542	> 22 %
2	n-lauryylimono- bromiasetaatti	151-153/3	1,0480	1,4605	> 22 %
3	2-nitro-3-bromi- n-butyylimono- bromiasetaatti	130/0,3	1,7876	1,5060	32 %
4	bentsyylimono- bromiasetaatti	145/4	1,432	-	32 %
5	2-n-butoksietyy- limonoklooriase- taatti	120-123/5	1,3530	1,4378	> 22 %
6	2-n-butoksietyyli- monobromiasetaatti	123-124/3	1,6450	1,4570	> 22 %
7	2-fenoksietyyli- monoklooriasetaatti	156/2	1,5233	1,5377	41 %
8	2-fenoksietyyli- monobromiasetaatti	172/3	1,8079	1,5378	35 %
9	2-fenoksietyyli- monojodiasetaatti	175/3	2,0306	1,5643	32 %
10	2-(2-kloorietok- si)-etyylimono- bromiasetaatti	123-124/2	1,9320	1,4840	40 %
11	1,2-bis(kloori- asetoksi) etaani	122-125/2	1,408	1,4694	> 22 %
12	1,2-bis(bromi- asetoksi) etaani	144-145/2	1,833	1,5077	> 22 %
13	1,2-bis(jodi- asetoksi) etaani	-	2,223	1,5725	> 22 %
14	1,4-bis(klooriase- toksi)-2-buteeni	-	1,346	1,4860	> 22 %
15	1,4-bis(bromiase- toksi)-2-buteeni	197- 198/0,5	1,761	1,5233	> 22 %
16	1,2,3-tris(bromiase- toksi) propaani	230-235/2	1,9886	1,5270	> 22 %

Taulukossa 1 esitetyt liukoisuusarvot (%) laskettiin käyttämällä seuraavaa kaavaa:

$$\frac{\text{Yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni paino}}{\text{Yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni ja halogeeniasetaattiesterin yhteispaino}} \times 100$$

Merkintä " >22 %" tarkoittaa, että liuote oli homogeenisesti liukeneva aina pitoisuuteen 22 % saakka, mutta mitään liukene-miskoetta ei ole tehty suuremmilla mahdollisilla pitoisuuksilla.

Yleensä keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät aktiivisia aineosia sellaisessa suhteessa, että (a) yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni määrä on 0,1-90 paino-% , ja (b) halogeenietikkahappoesterin vastaavasti 99,9-10 paino-%. Tämän keksinnön erään sovellutusmuodon mukaan (a) yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni määrä on 0,1-45 paino-% , ja (b) halogeenietikkahappoesterin vastaavasti 99,9-55 paino-%. Keksinnön erään toisen sovellutusmuodon mukaan (a) yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni määrä on 10-90 paino-% (sopivimmin 15-85 %), ja halogeenietikkahappoesterin vastaavasti 90-10 paino-% (sopivimmin 85-15 %). Edelleen keksinnön erään sovellutusmuodon mukaan (a) yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni määrä on 0,1-25 paino-% , ja (b) halogeenietikkahappoesterin vastaavasti 99,9-75 paino-%. Vielä keksinnön erään sovellutusmuodon mukaan aineosan (a) määrä on 0,1-10 paino-% ja aineosan (b) 99,9-90 paino-%.

Keksinnön mukaisten koostumusten ei tarvitse sisältää mitään orgaanista liuotinta tai pinta-aktiivista ainetta mainittujen kahden komponentin ohella. Jos niin halutaan, ne voivat kuitenkin sisältää orgaanisen liuottimen ja/tai pinta-aktiivisen aineen.

Aktiivisia aineosia käytetään keksinnön mukaan yleensä sopivimmin yhtenä preparaattina, joka sisältää kumpaakin aineosaa riittäväällä pitoisuudella, tai kahtena preparaattina, joista kumpikin sisältää oman aktiivisen aineosansa pitoisuuden ollessa riittävä. Tällainen preparaatti voidaan valmistaa liuottamalla aktiiviset aineosat sopivaan orgaaniseen liuottimeen ja lisäämällä liuokseen tarvittaessa pinta-aktiivinen

aine. Koska aktiivinen aineosa (a) on vain vähän veteen liukeneva, kuten edellä on mainittu, vedettömät preparaattit ovat edullisimpia. Kun aktiivisen aineosan (a) suhteellinen määrä on pieni, on myös mahdollista tehdä preparaattit aktiivisella aineosalla (a) ja aktiivisella aineosalla (b) yksinään. Keksinntö käsittää tietystikin ne tapaukset, joissa aktiivisia aineosia (a) ja (b) käytetään erikseen, kumpaakin omana preparaattinaan. Lisäksi halogeeniasetaattiesteriä voidaan lisätä sinänsä valmistamatta sitä preparaattiksi, tapauksesta riippuen. Sitäpaitsi, joskus liuottimen käyttö on epäedullista käsiteltäville väliaineille tai materiaaleille, ja tällaisissa tapauksissa voidaan lisätä pelkkiä aktiivisia aineosia.

Esimerkkejä liuottimista, jotka soveltuvat yllä mainittujen preparaattien valmistukseen ovat dimetyyliformamidi, dietyyli-formamidi, metyyli-sellosolvi, etyyli-sellosolvi, fenyyli-sellosolvi, dietyleeniglykoli monometyylietteri, propyleeniglykolimonometyylietteri, dipropyleeniglykolimonometyylietteri, tripropyleeniglykolimonometyylietteri, isopropyylialkoholi, dietyleeniglykoli, dipropyleeniglykoli, polypropyleeniglykoli, asetoni ja metyyli-isobutyliketoni. Sopivia pinta-aktiivisia aineita ovat esimerkiksi sellaiset ionoitumattomat aineet kuin alkyloliamidit, N,N,N',N'-polyoksi-propyleeni-polyoksietylenei-etyleenidiamiinit tai nonyyli-fenyylin reaktiotuote 9-12 etylenioksidimolekyylin kanssa.

Kuten edellä on mainittu, keksinnön mukaisia koostumuksia käytetään mikrobisidisiin/mikrobistaattisiin tarkoituksiin. Keksinnön mukaisilla koostumuksilla mikrobisidisesti/mikrobistaattisesti käsiteltävät systeemit käsittävät kaikki väliaineet ja materiaalit, joita käytetään teollisuudessa tai joita valmistetaan tai tuotetaan teollisesti ja joita vaaditaan mikrobisidisesti/mikrobistaattisesti käsiteltäväksi, kuten prosessivesi paperinvalmistuksessa, teollisuuden jäähdytysvesi, pesuvesi, raskasöljyemulsiolietteet, leikkuuöljyt, ligniiniä sisältävät jäteliuokset, vesivärit ja -maalit, lahonsuojamallit, lateksit, tekstiiliöljyt sekä muut nestemäiset tuotteet. Keksinnön mukaisia seoksia voidaan lisäksi käyttää säilytysaineina ja/tai sienenestoaineina esim. tärkkelyksessä, kuitumaisissa seinämateriaaleissa ja muissa kiinteissä aineissa.

Aineosat (a) ja (b) voidaan lisätä samanaikaisesti tai peräkkäin pienin väliajoin mikrobisidisesti käsiteltäviin väliaineisiin tai materiaaleihin. Peräkkäin lisättäessä on edullista lisätä ensin aineosa (a) ja sen jälkeen aineosa (b) jonkin ajan kulu-
luttua. Näin tehtäessä elinkykyisten mikrobien lukumäärä vähe-
nee ensin voimakkaasti aineosan (a) vaikutuksesta ja sen jälkeen
aineosan (b) vaikutus ehkäisee mikrobien kasvun pitkäksi ajaksi.

Keksinnön mukaisten koostumusten lisäyksen suuruus riippuu mikrobisidiseen/mikrobistaattiseen käsittelyyn alistettavien kohdemateriaalien, sellaisten kuin edellä on mainittu, laadusta. Yleensä välillä n. 0,05-1000 ppm olevat lisäykset ovat riittä-
viä mikrobisidisiä/mikrobistaattisia tarkoituksia varten, sopi-
vimpia kuitenkin välillä 1-1000 ppm olevat. Niinpä esimerkiksi
lisättäessä koostumuksia paperinvalmistuksen prosessiveteen
niitä käytetään pitoisuuksina, jotka ovat yleensä välillä
0,05-100 ppm, sopivasti välillä 1-100 ppm, sopivammin välillä
1-50 ppm ja sopivimmin välillä 5-50 ppm mikrobisidisten/mikro-
bistaattisten vaikutusten aikaansaamiseksi, vaikka tosin pitoi-
suudet tulevat riippumaan liman takertumistilasta, limaa muo-
dostavien bakteerien lajista jne. Lisäksi, raskasöljyssä esiin-
tyvän lietteen aiheuttamien vaikeuksien voittamiseksi käytetään
lisäysmääriä välillä 5-50 ppm, ja kun koostumuksia käytetään
säilytysaineina tai sienenestoaineina leikkyyöljyille, niitä
käytetään pitoisuuksina välillä 5-1000 ppm.

Keksinnön mukaiset koostumukset toimivat parhaalla mahdolli-
sella tavalla toimintamekanismin huomioonottaen. Niinpä kun
koostumuksia lisätään käsiteltäviin systeemeihin, 4,5-dikloori-
1,2-ditioli-3-oni erinomaisesta mikrobisidisestä aktiivisuudes-
taan johtuen aikaansaa heti elinkykyisten mikrobien lukumäärän
nopean vähenemisen, ja sen jälkeen halogeenietikkahappoesteri
tulee ehkäisemään mikrobien jatkuvan kasvun (mikrobistaattinen
aktiivisuus). Jos pelkästään yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-di-
tioli-3-oni lisätään, se aikaansaa ensin huomattavan elinky-
kyisten mikrobien lukumäärää vähentävän vaikutuksen, mutta ku-
luu ajan mittaan loppuun hydrolysoitumisen johdosta, niin että
elinkykyisten mikrobien määrä tulee lisääntymään jälleen alku-
peräiseksi. Toisaalta, pelkästään halogeenihappoesteriä lisät-
täessä suhteellisen suuret pitoisuudet ja melko pitkä vaikutus-
aika tarvitaan, varsinkin kun mikrobimäärä on suuri.

Keksinnön mukaisilla koostumuksilla on leveä mikrobinvastainen spektri. Ne ovat huomattavan aktiivisia sekä gramnegatiivisia bakteereja kuten sukuihin *Pseudomonas*, *Escherichia*, *Flavobacterium* ja *Achromobacter* kuuluvia bakteereja vastaan että grampositiivisia bakteereja kuten sukuihin *Bacillus*, *Staphylococcus* ja *Micrococcus* kuuluvia bakteereja vastaan. Paitsi bakteereja vastaan ne ovat aktiivisia myös sieniä vastaan ja voivat torjua sellaiset sienet, jotka kuuluvat sukuihin *Aspergillus*, *Trichoderma*, *Geotrichum*, *Penicillium* ja *Fusarium*. Siitä johtuen koostumukset voivat torjua useimmat ongelmamikrobit, ja niinpä niitä voidaan käyttää nopeana välineenä mikrobien aiheuttamia haittoja vastaan systeemeissä, joissa erilaisia bakteereja ja sieniä on läsnä, tarvitsematta sellaista ennakoivaa mikrobilajien ja niiden pitoisuuksien tutkimusta ja sitä seuraavaa kyseessä oleviin tapauksiin soveltuvien aktiivisten aineiden valintaa kuin tähän asti on ollut välttämätöntä. Niinpä, kuten edellä on mainittu, on vain tarpeen lisätä aktiivisia aineosia (a) ja (b) halutun tuloksen saavuttamiseksi.

Preparaateissa ja valmistuskaavoissa koostumusten voidaan sanoa lisäävän aktiivisen aineosan 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni käyttökelpoisuutta, joka aineosa on melko epästabiili eikä erikoisen liukeneva, muodostamalla siitä huomattavan pitoisuuden, nimittäin noin 40 % omaavia nestemäisiä preparaateja, jotka ovat stabiileja ja edullisia käytössä. Keksinnön mukaisten koostumusten stabiilisuuden selityksenä on se, että halogeenietikkahappoesterit ovat liuottimina happamia yhdisteitä ja 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni on stabiili tällaisessa happamassa väliaineessa. Yllämainitun varastointistabiilisuuden lisäksi keksinnön mukaiset nestemäiset preparaatit, lisätynä erilaisiin systeemiin, pysyvät koskemattomina ja toimivat tehokkaasti aiheuttamatta kiteiden saostumista.

Koska halogeenietikkahappoestereillä, jotka toimivat aktiivisina aineosina ja samalla liuottimina, on kullakin suuri ominaispaino, keksinnön mukaiset koostumukset ovat suuren ominaispainon omaavia nesteitä. Sen vuoksi, käytettäessä niitä paperinvalmistusprosesseissa, ne eivät kellu prosessiveden pinnalla eivätkä koskaan aiheuta sellaisia ongelmia kuin niistä johtu-

vien öljytäplien tarttumista paperiin. Lisäksi koska preparaatit ovat vaikeasti veteen sekoitettavia, ne vesisysteemeihin lisättyinä laskeutuvat laitteiston tai astioitten pohjaan ja liukenevat vähitellen vesisysteemeihin, niin ettei niitä ole tarpeen lisätä jatkuvasti sellaisissakaan systeemeissä kuin paperinvalmistussysteemeissä, joissa on jatkuva vedenvirtaus. Niinpä lisäysten määrää voidaan vähentää. Ajoittaissyöttö voi myös aikaansaada tarkoitetut vaikutukset tyydyttävässä määrässä.

Lisäksi keksinnön mukaiset koostumukset eivät aiheuta vaahtoamista systeemeissä, joihin niitä on lisätty, eivätkä ole koneita tai laitteita syövyttäviä. Sitäpaitsi, kun niitä on lisätty paperinvalmistusprosesseihin, ne eivät aiheuta paperin laadun huononemista tai mitään ongelmia paperinvalmistuksessa. Edelleen, kahden aineosan, (a) yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni ja (b) halogeenietikkahappoesterin käyttö aikaansaa synergistisesti tehostetun mikrobinvastaisen aktiivisuuden. Synergismi on erikoisen ilmeinen, kun suhteen (a) : (b) arvo on esimerkiksi 8:2, 2:8, 4:6 ja 6:4. Synergistisestä vaikutuksesta johtuen keksinnön mukainen menetelmä aikaansaa sen edun, että erittäin suuri vaikutus monia erilaisia mikrobeja vastaan voidaan saavuttaa hyvin pienellä määrällä kumpaakin aineosaa.

Seuraavat kokeet ja esimerkit kuvaavat keksintöä yksityiskohdaisemmin.

Koe 1

Bakterisidien vaikutus bakteeria *Pseudomonas aeruginosa* vastaan

Lihaliemiväliaineeseen istutettiin bakteereja *Pseudomonas aeruginosa*, ja väliainetta haudottiin lämpötilassa 37°C 20 tuntia. Viljelyliuos laimennettiin 100-kertaiseksi steriloidulla vedellä, ja 10 ml:n erinä laimennetusta liuoksesta kaadettiin steriloituihin koeputkiin. Niihin lisättiin yhdisteiden (a) 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni ja (b) bis(bromiasetoksi)etaani seoksia erilaisissa suhteissa aktiivisen aineosan pitoisuuden ollessa 1 ppm. (Kumpikin yhdisteistä (a) ja (b) liuotettiin dimetyyliformamidiin (DMF) ja nämä kaksi liuosta sekoitettiin keskenään koostumusten valmistamiseksi. Huolehdittiin

siitä, että koostumuksen tilavuus ei ylittänyt arvoa 0,1 ml). Kun koeputkia oli ravistettu 1 tunnin ajan riittävän kosketuksen aineosien ja mikrobien välillä aikaansaamiseksi, eloonjääneiden mikrobien lukumäärä määritettiin levylaimennusmenetelmällä.

Erikseen mutta samanaikaisesti, eloonjääneiden mikrobien lukumäärä määritettiin samalla menetelmällä kuin edellä siinä tapauksessa, että mikrobit oli saatettu alttiiksi samoille määriille yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni kuin edellisissä kokeissa lisätyissä eri koostumuksissa. Saadut koetulokset on esitetty taulukoissa 2 ja 3.

Kun aktiivisia aineosia ei lisätty, elinkykyisten bakteerien lukumäärä oli $3,7 \times 10^7$ /ml. .

Taulukko 2

<u>Suhde (a) : (b)</u>	<u>Elinvykyisten bakteerien lukumäärä ml:aa kohti</u>
10 : 0	$1,2 \times 10^6$
8 : 2	$1,0 \times 10^3$
6 : 4	$1,6 \times 10^7$
4 : 6	$1,9 \times 10^7$
2 : 8	$2,3 \times 10^7$
0 : 10	$2,5 \times 10^7$

Taulukko 3

<u>Aineosan (a) lisäys (ppm)</u>	<u>Elinvykyisten bakteerien lukumäärä ml:aa kohti</u>
1	$1,2 \times 10^6$
0,8	$8,1 \times 10^6$
0,6	$1,7 \times 10^7$
0,4	$2,4 \times 10^7$
0,2	$2,1 \times 10^7$

Kun yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni suhde bis(bromi-asetoksi)etaaniin oli 8:2, todettiin huomattava bakteerimäärän väheneminen, ja siten synergistinen vaikutus bakteeria *Pseudomona aeruginosa* vastaan tuli osoitetuksi.

Koe 2Bakterisidien vaikutus bakteeria Bacillus subtilis vastaan

Käyttäen bakteeria Bacillus subtilis ja sekä bis(bromiasetoksi)etaania että 1,4-bis(bromiasetoksi-2-buteenia halogeenietikkahappoesterinä, bakterisidinen vaikutus tutkittiin samalla menetelmällä kuin kokeessa 1, paitsi että lisättyjen aineosien kokonaispitoisuus oli 0,1 ppm. Kun aineosia ei lisätty, elinkykyisten bakteerien lukumäärä oli $2,3 \times 10^6$ /ml. Tulokset on esitetty taulukoissa 4 ja 5.

Taulukko 4

Suhde (a) : (b)	<u>Elinvykyisten bakteerien lukumäärä ml:aa kohti</u>	
	(b)=bis(bromiasetoksi)etaani	(b)= 1,4-bis(bromiasetoksi)-2-buteeni
10 : 2	$1,9 \times 10^4$	$1,9 \times 10^4$
8 : 2	$5,9 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$
6 : 4	$4,4 \times 10^5$	$1,9 \times 10^5$
4 : 6	$1,9 \times 10^6$	$2,1 \times 10^6$
2 : 8	$2,1 \times 10^6$	$2,1 \times 10^6$
0 : 10	$2,0 \times 10^6$	$2,1 \times 10^6$

Taulukko 5

<u>Aineosan (a) lisäys (ppm)</u>	<u>Elinvykyisten bakteerien lukumäärä ml:aa kohti</u>
0,1	$1,9 \times 10^4$
0,08	$6,8 \times 10^4$
0,06	$1,3 \times 10^5$
0,04	$1,5 \times 10^6$
0,02	$1,9 \times 10^6$

Kun yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni suhde jompaan kumpaankin halogeenietikkahappoesteriin oli 8:2, huomattava bakteerien lukumäärän väheneminen ja siten synergistinen vaikutus oli todettavissa.

Koe 3Vaikutus paperitehtaan jätevedeen

Eräessä paperitehtaassa otettiin jätevesinäyte 5-kerroksista verhoukarktonkia valmistavan sylinterikoneen toisen kerrosvaiheen kohdalta. Jäteveden pH oli 6,8 ja se sisälsi elinkykyisiä mikrobeja, jotka pääasiassa koostuivat Micrococcus-,

Flavobacterium- ja Pseudomonas-lajeista. 10 ml:n erää jätevettä kaadettiin steriloituihin koeputkiin ja niihin lisättiin (a) yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni, ja (b) bis(bromiasetoksi)etaanin koostumuksia erilaisissa suhteissa pitoisuuteen 0,5 ppm. (Kumpikin yhdisteistä (a) ja (b) liuotettiin yhdisteeseen DMF, ja nämä kaksi liuosta sekoitettiin keskenään koostumusten valmistamiseksi. Huolehdittiin siitä, että koostumuksen tilavuus ei ylittänyt arvoa 0,1 ml). Kun koeputkia oli ravistettu 1 tunnin ajan aineosien riittävän vaikutuksen aikaansaamiseksi, eloonjääneiden mikrobien lukumäärä määritettiin levylaimennusmenetelmällä. Tulokset on esitetty taulukossa 6. Kun aktiivisia aineosia ei lisätty, elinkykyisten bakteerien lukumäärä oli $4-0 \times 10^6$ /ml.

Taulukko 6

<u>Suhde</u> <u>(a) : (b)</u>	<u>Elinvykyisten bakteerien</u> <u>lukumäärä ml:aa kohti</u>
10 : 0	$4,8 \times 10^3$
8 : 2	$6,2 \times 10^2$
6 : 4	$4,5 \times 10^4$
4 : 6	$2,4 \times 10^5$
2 : 8	$3,0 \times 10^5$
0 : 10	$> 10^6$

Koe 4

Vaikutus paperitehtaan jäteveeseen

Eräessä paperitehtaassa jätevesinäyte otettiin verhoukarkonkikoneen (Fourdrinier-sylinteriyhdistelmäkoneen) toisen sylinterin kohdalta. Jäteveden pH oli 6,4 ja se sisälsi elinkykyisiä mikrobeja, jotka pääasiallisesti koostuivat Flavobacterium-, Micrococcus- ja Bacillus-lajeista. Tätä jätevettä koestettiin samoin kuin kokeessa 3. Tulokset on esitetty taulukossa 7. Kun aktiivisia aineosia ei lisätty, elinkykyisten mikrobien lukumäärä oli $2,6 \times 10^5$ /ml.

Taulukko 7

<u>Suhde (a) : (b)</u>	<u>Elinkykyisten bakteerien lukumäärä ml:aa kohti</u>
10 : 0	2,8 x 10 ⁴
8 : 2	1,9 x 10 ⁴
6 : 4	1,7 x 10 ⁴
4 : 6	7,5 x 10 ³
2 : 8	1,8 x 10 ⁴
0 : 10	2,6 x 10 ⁵

Kun suhde (a) : (b) oli 4 : 6, bakteerien lukumäärän huomattava väheneminen havaittiin ja siten synergistinen vaikutus voitiin todeta.

Koe 5Mikrobienestokoe standardiorganismia käyttäen

Lihaliemiväliaineen tasaosia kaadettiin L-muotoisiin koeputkiin, joihin lisättiin (a) yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni ja (b) bis(bromiasetoksi)etaania, kumpaakin liuoksena yhdisteessä DMF siten, että saatiin erilaisia pitoisuuksia väliaineessa.

Esiviljeltyä bakteeria *Bacillus subtilis* (standardilaji) lisättiin tietyssä määrässä kuhunkin L-muotoiseen koeputkeen, ja ravistusviljely suoritettiin optimissa kasvulämpötilassa.

Mikrobikasvu mitattiin sopivin väliajoin käyttämällä fotoelektristä kolorimetriä (570 nm) kasvukäyrän muodostamiseksi. Täydellistä ehkäisyä vastaava pitoisuus määritettiin, nimitäin se pitoisuus, jonka kohdalla käyrä, kun kontrolliviljelmä saavutti ilman aktiivisten aineiden lisäystä vakiotilaan, ei osoittanut mitään logaritmissen asteen nousua. Tämän kokeen tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8

<u>Lisätty aine*</u>	<u>Täydellistä ehkäisyä vastaava pitoisuus (ppm)</u>
(a) yksinään	0,8
(b) = bis(bromiasetoksi)- etaani yksinään	10,0
(a) : (b) = 2 : 8	1,0
(a) : (b) = 4,6	1,3

66721

- * (a) yksinään - lisättiin 0,08 ml yhdisteen (a) DMF-liuosta, jonka pitoisuus oli 100 ppm,
- (b) yksinään - lisättiin 0,1 ml yhdisteen (b) DMF-liuosta, jonka pitoisuus oli 1000 ppm,
- (a):(b)= 2:8 - lisättiin 0,1 ml DMF-liuosta, joka sisälsi yhdistettä (a) ja (b) suhteessa (a):(b) = 2:8 ja jossa yhdisteiden (a) ja (b) kokonaispitoisuus oli 100 ppm,
- (a):(b)= 4:6 - lisättiin 0,1 ml DMF-liuosta, joka sisälsi yhdisteitä (a) ja (b) suhteessa (a):(b) = 4:6 ja jonka kokonaispitoisuus oli 100 ppm.

Vertailukoe

Kummankin yksinään käytetyn aineen mikrobisidiset pitoisuudet

Lihaliemiväliaineeseen istutettiin kutakin standardilajia olevaa mikrobia, ja väliainetta haudottiin optimissa kasvulämpötilassa. Viljelyliuos laimennettiin 100-kertaiseksi steriloidulla vedellä ja 10 ml:n erinä liuosta kaadettiin steriloituihin koeputkiin. Aktiivista aineosaa lisättiin erilaisina pitoisuuksina. Koostumuksia ravistettiin optimissa kasvulämpötilassa 1 tunnin ajan riittävän kosketuksen aikaansaamiseksi aineen ja mikrobien välillä, minkä jälkeen eloonjääneiden mikrobien lukumäärä määritettiin levylaimennusmenetelmällä. Aktiiviset aineet lisättiin DMF-liuoksina ja allamainituissa määrissä.

Taulukko 9

Mikrobisidinen pitoisuus (ppm)	Pitoisuus DMF-liuoksessa (ppm)	Lisätty määrä (ml)
0,1	100	0,01
0,15	100	0,015
0,3	100	0,03
2	1000	0,02
10	1000	0,1
100	10000	0,1
200	100000	0,02
300	100000	0,03

Tämän mikrobisidi-aktiivisuuskokeen tulokset on esitetty taulukossa 10. Taulukossa 10 (ja myös taulukoissa 11 ja 12) esitettyjen kokeiden tarkempi suoritus on esitetty kokeessa 8 ja erityisesti kokeen 8 toisessa kappaleessa.

Taulukko 10

	Bacillus subtilis	Pseudomonas aeruginosa	Flavobacterium aquatile	Micrococcus lysodeikticus
4,5-dikloori- 1,2-ditioli- 3-oni	(ppm) 0,1	0,3-2	2	0,15
bis(kloori- asetoksi)- etaani	> 10	> 200	-	-
1,4-bis(kloo- riasetoksi)- 2-buteeni	> 10	> 200	-	-
Bis(bromi- asetoksi)- etaani	> 10	> 200	> 300	100
1,4-bis(bro- miasetoksi)- 2-buteeni	> 10	> 200	-	-
bis(jodiase- toksi)etaani	> 10	> 200	-	-

Koe 6Synergistinen vaikutus

Synergistisen vaikutuksen koestus suoritettiin samalla tavalla kuin yllä oleva vertailukoe, ja saavutettiin taulukoissa 11 ja 12 esitetyt tulokset.

Vaikutus bakteeria Bacillus subtilis vastaanTaulukko 11

Halogeeniasetaattiesteri	(a) : (b)	Mikrobisidinen pitoisuus (ppm)
1,4-bis(klooriasetoksi)- 2-buteeni	4 : 6	0,1
1,4-bis(bromiasetoksi)- 2-buteeni	8 : 2	0,1

Vaikutus bakteeria Pseudomonas aeruginosa vastaan

Taulukko 12

Halogeeniasetaattiesteri	(a) : (b)	Mikrobisidinen pitoisuus (ppm)
bis(bromiasetoksi)etaani	4 : 6	2
bis(jodiasetoksi)etaani	8 : 2	2
1,4-bis(bromiasetoksi)-2-buteeni	4 : 6	2

Koe 7

Preparaatti valmistettiin liuottamalla yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni pitoisuudella 10 % 1,4-bis(bromiasetoksi)-2-buteeniin.

Lihaliemiväliaineeseen istutettiin bakteereja *Pseudomonas aeruginosa*, ja väliainetta haudottiin lämpötilassa 37°C 20 tuntia. Viljelyliuos laimennettiin 100-kertaiseksi steriloidulla vedellä ja 10 ml:n erää laimennettua liuosta kaadettiin steriloituihin koeputkiin. Tätä preparaattia lisättiin tietynä pitoisuutena suspension tasaosiin, joita sen jälkeen ravisteltiin lämpötilassa 37°C. Tiettyinä ajankohtina kustakin väliaine-erästä otettiin näyte, ja elinkykyisten bakteerien lukumäärä määritettiin.

Kumpaakin aktiivista aineosaa käytettiin myös erikseen preparaattiin sisällyttäen, ja niiden vaikutus määritettiin samalla menetelmällä.

Tulokset on esitetty taulukossa 13.

Aine	Yhdistelmä- preparaatti	4,5-dikloori- 1,2-ditioli- 3-oni	1,4-bis(bromi- asetoksi)-2- buteeni
Pitoisuus	5 ppm	0,5 ppm	4,5 ppm
Koestusaika			
Ennen kosketusta	$9,5 \times 10^8$	$9,5 \times 10^8$	$9,5 \times 10^8$
0,5 tuntia	$1,6 \times 10^5$	$5,2 \times 10^5$	$9,5 \times 10^8$
1 tunti	$3,7 \times 10^4$	$3,3 \times 10^4$	$9,5 \times 10^8$
2 tuntia	$1,7 \times 10^3$	$4,6 \times 10^3$	$9,0 \times 10^8$
4 "	$< 10^3$	$< 10^3$	$8,5 \times 10^8$
8 "	$< 10^3$	$< 10^3$	$7,6 \times 10^8$
16 tuntia	$< 10^3$	$2,4 \times 10^4$	$5,1 \times 10^8$
24 "	$< 10^3$	$1,5 \times 10^8$	$4,3 \times 10^8$
36 "	$2,4 \times 10^3$	$3,9 \times 10^8$	$4,0 \times 10^8$
48 "	$5,3 \times 10^4$	$8,4 \times 10^8$	$3,2 \times 10^8$

(kukin lukuarvo ilmoittaa elinkykyisten bakteerien lukumäärän ml:aa kohti).

Vaikka yhdisteellä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni on suuri bakterisidinen aktiivisuus varhaisissa vaiheissa, sen vaikutus yksinään käytettynä kestää vain 8 tuntia lisäyksen jälkeen. Toisaalta 1,4-bis(bromiasetoksi)-2-buteeni yksinään käytettynä ei muuta elinkykyisten bakteerien lukumäärää merkittävästi, vaikka pieni suuntaus vähenemiseen päin on havaittavissa. Näihin verrattuna molempia aineosia sisältävä yhdistelmäpreparaatti aikaansaa välittömän ja selvän vähenemisen elinkykyisten bakteerien lukumäärässä ja pysyy sen jälkeen tehokkaana pitkän ajan.

Koe 8

Erilaisten yhdistelmäpreparaattien vaikutus bakteereita vastaan
Yhdistelmäpreparaatteja valmistettiin liuottamalla yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni pitoisuudella 5 % erilaisiin halogeenietikkahappestereihin.

Koeviljelyliuoksia valmistettiin suspendoimalla kutakin tyyppillistä bakteerilajia pitoisuuden ollessa suuruusluokkaa 10^6 /ml, ja kutakin preparaattia lisättiin erilaisina pitoisuuksina. Viljelyliuoksia ravistettiin lämpötilassa 37°C 1 tunnin

ajan, minkä jälkeen elinkykyisten bakteerien lukumäärä määritettiin. Pitoisuutta, jonka kohdalla elinkykyisten bakteerien lukumäärä oli suuruusluokkaa 10^3 /ml tai pienempi, nimitetään "tehokkaaksi pitoisuudeksi".

Taulukossa 14 on esitetty tehokkaat pitoisuudet yllämainituille yhdistelmäpreparaateille. Taulukon yhdisteet n:o 1-16 ovat samat kuin vastaavilla numeroilla merkityt yhdisteet taulukossa 1.

Taulukko 14

<u>Mikro-organismi</u> <u>Yhdiste n:o</u>	<u>Pseudomonas</u> <u>aeruginosa</u>	<u>Bacillus</u> <u>subtilis</u>	<u>Escherichia</u> <u>coli</u>
1	5 ppm	3 ppm	6 ppm
2	6	4	6
3	5	4	6
4	5	3	5
5	6	4	6
6	6	4	6
8	6	4	6
9	5	3	4
10	6	3	5
11	6	4	6
12	5	3	5
13	4	2	4
14	6	4	6
15	5	3	5
16	6	4	6
4,5-dikloori-1,2- ditioli-3-oni	0,3	0,2	0,3

Taulukossa 1 esitettyjen yhdisteiden 1-16 tehokkaat konsentraatiot ovat yli 200 ppm *Pseudomonas aeruginosa*a vastaan, yli 10 ppm *Bacillus subtilis*tä vastaan ja yli 100 ppm *Escherichia colia* vastaan. Taulukossa 14 esitetyt arvot tarkoittavat yhdistelmävalmisteen pitoisuuksia, joissa 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni on liuotettu 5 %:n pitoisuudessa kuhunkin halogeenietikkahappesteriin, joskin arvot 0,3, 0,2 ja 0,3 taulukon 14 viimeisellä rivillä tarkoittavat pelkästään 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-onin pitoisuuksia.

66721

4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-onin tarpeellinen konsentraatio *Pseudomonas aeruginosa*a vastaan alenee selvästi 0,3 ppm:sta 0,25 tai 0,2 ppm:aan (vastaa 5 tai 4 ppm:aa valmistetta taulukossa 14) käytettynä yhdessä yhdisteiden 1, 3, 4, 9, 12, 13 ja 15 kanssa kuten myös *Bacillus subtilis* ja *E. coli*a vastaan.

Yllä olevien vaikutusten uskotaan olevan synergistisiä, koska halogeenietikkahapoesteri yksinään on olennaisesti tehoton näin alhaisessa pitoisuudessa.

Koe 9

Nestemäisiä preparaatteja valmistettiin liuottamalla yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni pitoisuudella 5 % sekä 1,2-bis(bromiasetoksi)etaaniin että 1,4-bis(bromiasetoksi)-2-buteeniin, ja liuoksia säilytettiin termostaatissa lämpötilassa 40°C tai 20°C kuukauden ajan, minkä jälkeen fysikaalisten ominaisuuksien ja mikrobinvastaisen aktiivisuuden mahdolliset muutokset ajan mukana tutkittiin.

Kuukauden säilytyksen jälkeen preparaateissa ei ilmennyt mitään ulkonäön muutoksia. Myöskään kiteiden saostumista ei todettu. Kaasukromatograafinen analyysi ei osoittanut mitään kemiallisen luonteen muutoksia.

Molempien preparaattien tehokkaat pitoisuudet, jotka tarvitaan vähentämään elinkykyisten bakteerien lukumäärä arvosta 10⁶/ml arvoon 10³/ml tai pienemmäksi, määritettiin kokeen 8 mukaisella menetelmällä käyttäen bakteeria *Pseudomonas aeruginosa* koeorganismina. Ne on esitetty taulukossa 15.

Taulukko 15

Halogeeniase- taattiesteri preparaa- tissa	Säilytys- olosuhteet	Bakterisidinen aktiivisuus (tehokas pitoisuus)	
		Välittömästi val- mistuksen jälkeen	Kuukauden säily- tyksen jälkeen
1,2-bis(bromi- asetoksi)etaa- ni	20°C	5 ppm	5 ppm
	40°C	5	5
1,4-bis(bromi- asetoksi)-2- buteeni	20°C	5	5
	40°C	5	5

Stabiliteettitesti

Alla olevan taulukon 16 valmisteita varastoitiin termostaattikammiossa 37°C:ssa 20 päivää. Valmisteet saatettiin ennen ja varastoinnin jälkeen alttiiksi kaasukromatografialle. 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-onin hajoamisnopeus arvioitiin kussakin valmisteessa kromatogrammien perusteella.

Taulukko 16

koostumus valmiste n:o	4,5-dikloori- 1,2-ditioli- 3-oni	dietylenei- glycolimono- metyyliet- teri	(pinta- aktiivi- nen aine) TETRONIC® 702 *1	vesi	halogee- nietikka- happoes- teri
1	23,7 p/p %	71,0 p/p %	0,2 p/p %	5 p/p %	-
2	22,5	67,3	0,2	10	-
3	20,0	59,8	0,2	20	-
4	20	-	-	-	bis(bromi- asetoksi)- etaani 80 p/p %
5	10	-	-	-	1,4-bis- (bromiase- toksi)-2- buteeni 90
6	40	-	-	-	2-fenoksi- etyylimono- klooriase- taatti 60

* TETRONIC® 702 on N,N,N',N'-polyoksietylenei-polyoksi-propyleeni-etyleenidiamiinityyppinen non-ioninen pinta-aktiivinen aine ja saatavana kaupallisesti Asahi Denka Kogyosta K.K., Japani.

Testitulokset on esitetty allaolevassa taulukossa 17.

Taulukko 17

Valmisteen n:o	Ditiolin hajoamisnopeus	Valmisteen ulkonäkö
1	8,0 %	ei muutosta
2	12,9 %	ei muutosta
3	18,0 %	Samea koostumus ennen varastointia; sakkaa ja kaasua kehittyi varastoinnin aikana
4	0 %	ei muutosta
5	0 %	ei muutosta
6	0 %	ei muutosta

Kuten ylläolevasta taulukosta ilmenee, eivät keksinnön mukaiset valmisteet 4, 5 ja 6 osoittaneet mitään aktiivisen ainesosan, 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-onin hajoamista eikä mitään muutosta ulkonäössä.

Vertailuesimerkki

Halogeenietikkahappoesterin hajoaminen alkoholipreparaateissa

Dietyleeniglykolia ja metyyliisellosovea (etyleeniglykolimonometyylieetteriä) lisättiin erikseen pitoisuudella 20 % 1,2-bis(bromiasetoksi)etaanin, puhdistettuna tyhjötislauksella. Saatuja liuoksia säilytettiin termostaatissa lämpötilassa 37°C kuukauden ajan. Liuoksia suihkutettiin sekä ennen säilytystä että sen jälkeen kaasukromatograafiin. Liuoksilla ennen säilytystä saadut kromatogrammit osoittivat kaksi pääasiallista, liuottimesta 1,2-bis(bromiasetoksi)etaanista johtuvaa huippua sekä muutamia huippuja, jotka johtuivat jompaan kumpaan aineosaan sisältyvistä epäpuhtauksista. Säilytyksen jälkeen liuottimen huippu oli kuitenkin melkein hävinnyt ja uusi huippu todettiin. Tämä huippu johtui luultavasti liuottimen reaktiosta 1,2-bis(bromiasetoksi)etaanin kanssa.

Esimerkki 1

Eräässä petrokemiallisessa tehtaassa suoritettiin paikallinen koe käyttäen yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni ja lau-

ryylibromiasetaatin yhdistelmää avotyypisessä kiertojäähdytystornissa, joka sisälsi 600 m^3 vettä. Pääasiallisesti Zoogloea-lajin muodostamaa limaa todettiin kiinnittyneenä jäähdytystornin sprinklerilevyyn ja kylmävesiallasseinämiin, ja $5,8 \times 10^6/\text{ml}$ elinkykyisiä bakteereja todettiin kiertävässä jäähdytysvedessä. Kokeessa yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni lisättiin yhdellä kertaa lämminvesialtaaseen ja 60 minuuttia myöhemmin laurylibromiasetaattia lisättiin yhdellä kertaa lämminvesialtaaseen. Elinkykyisten mikrobien lukumäärä kylmävesialtaassa määritettiin ajoittain. Yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni lisäys oli 5 ppm jäähdytysyhteisöissä pysyvän veden suhteen ja laurylibromiasetaatin lisäys 50 ppm vastaavasti. Kumpaakin aktiivista ainetta lisättiin dimetyyliformamidin 10 %:sena liuoksena.

Elinkykyisten bakteerien lukumäärän lasketut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa. Kokeen pitkittäminen aikaansai liman poistumisen systeemistä sekä lämmönvaihdon paranemisen.

Koestettu vesi	Elinkykyisten bakteerien lukumäärä ml:aa kohti
Ennen ensimmäisen aktiivisen aineen lisäystä	$5,8 \times 10^6$
30 min ensimmäisen aktiivisen aineen lisäyksen jälkeen	$6,5 \times 10^4$
50 min ensimmäisen aktiivisen aineen lisäyksen jälkeen	$4,0 \times 10^4$
30 min toisen aktiivisen aineen lisäyksen jälkeen	$2,7 \times 10^3$
60 min toisen aktiivisen aineen lisäyksen jälkeen	$7,5 \times 10^3$
90 min toisen aktiivisen aineen lisäyksen jälkeen	$9,0 \times 10^3$
120 min toisen aktiivisen aineen lisäyksen jälkeen	$4,2 \times 10^4$
240 min toisen aktiivisen aineen lisäyksen jälkeen	$4,8 \times 10^6$

Esimerkki 2

Sienenestokoe survosmateriaalia käyttäen

Ongelma esiintyi johtuen survosmateriaalin (joka sisälsi me-

lassia ja jota käytettiin sideaineena uuniverhouksia rakennettaessa) saastumisesta Paecilomyces-lajiin kuuluvilla home sienillä. Sen vuoksi preparaatti (preparaatti A), joka koostui 20 paino-osasta yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni, 5 paino-osasta n-heksyylibromiasetaattia ja 75 paino-osasta metyylikarbitolia (dietyleeniglykolimonometyylietteriä), lisättiin survosmateriaaliin annoksen ollessa 500 ppm materiaalista. Samoin, mutta erikseen, lisättiin preparaatti, (preparaatti B), joka koostui 20 osasta yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni ja 80 osasta metyylikarbitolia, annoksen ollessa 500 ppm. Kumpikin survosmateriaalikoete (100 g) kaadettiin maljaan ja pidettiin vakio- 27°C todeten ajan kuluessa tapahtuneet muutokset. Sienenestotehokkuus arvioitiin seuraavien kriteerioiden mukaan:

- : Ei sienenkasvua
- + : Sienikasvustot peittävät enintään kolmanneksen koetteen pinnasta
- ++ : Sienikasvustot peittävät enemmän kuin kolmanneksen koetteen pinnasta.

Koestus (päivien) jälkeen	1	3	5	10	20	30	40	60
Koete								
Kontrolli (aktiivista ainetta ei lisätty)	-	+	+	++	++	++	++	++
Preparaattia A lisätty	-	-	-	-	-	-	-	+
Preparaattia B lisätty	-	-	-	-	+	+	++	++

Esimerkki 3

Eräässä raakapäällystepaperitehtaassa elinkykyisten bakteerien lukumäärän talteenotetussa jätevedessä todettiin olevan $4,8 \times 10^6/\text{ml}$. Elinkykyisten bakteerien lukumäärä jätepaperimassalaatikoissa, jossa jätemassa (tai hylkypaperi) hienonnettiin uudelleenkäyttöä varten, oli $8,7 \times 10^7/\text{ml}$. Paperikoneeseen oli aikaisemmin lisätty limankontrolliaineita, jotka sisälsivät metyleeni-bis-tiosyanaattia tai bromia sisältäviä yhdisteitä pääasiallisina aktiivisina aineosina. Kuitenkin oli usein esiintynyt liman aiheuttamia ongelmia, jotka tekivät 2 viikon jatkuvan työskentelyn mahdottomaksi. Sen vuoksi yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni lisättiin jätemassalaatikkoon kertalisäyksenä 3 kertaa päivässä pitoisuuteen 5 ppm jätemassan tilavuudesta,

kun sen sijaan 1,2-bis(bromiasetoksi)etaania lisättiin massan-
talteenottolaitteeseen kerran päivässä 8 tunnin aikana sellai-
sessa määrässä, että sen pitoisuus vedessä tuli olemaan 5 ppm.
Limamuodostus estettiin tällä tavalla 2 viikon jatkuvan työs-
kentelyn aikana, saavuttaen siten hyviä tuloksia. Elinkykyis-
ten mikrobien lukumäärä jätevedessä väheni huomattavasti, kun
mainitut kaksi aktiivista ainetta oli yhdistetty, kuten ilme-
nee seuraavasta taulukosta.

	Elinkykyisten mikrobien lukumäärä ml:aa kohti	
	Paperimassa jäte- massalaatikossa, johon lisättiin yhdistettä 4,5-di- kloori-1,2-ditio- li-3-oni	Talteenottolait- teen jätevedessä, johon lisättiin 1,2-bis(bromiase- toksi)etaania
Ennen lisäystä	$8,7 \times 10^7$	$4,8 \times 10^5$
1 tunnin lisäyksen jälkeen	-	$5,0 \times 10^4$
3 tunnin lisäyksen jälkeen	-	$3,0 \times 10^4$
5 tunnin lisäyksen jälkeen	-	$2,8 \times 10^4$
7 tunnin lisäyksen jälkeen	-	$2,5 \times 10^4$
30 minuuttia lisäyksen lopettamisen jälkeen	$4,3 \times 10^3$	$8,0 \times 10^4$
60 minuuttia lisäyksen lopettamisen jälkeen	$2,5 \times 10^3$	$4,5 \times 10^5$

Esimerkki 4

Eräässä ilman puuhioketta toimivassa paperitehtaassa yhdistettä
4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni lisättiin paperikoneen jäteve-
sialtaaseen jatkuvasti 6 tuntia päivässä siten, että pitoisuus
2 ppm vedessä saavutettiin. Kahden viikon kuluttua monikerrok-
sisen bakteeriliman todettiin kiinnittyneen koneen talteenotto-
laitteen seinämiin. Sen jälkeen kone huuhdeltiin ja 1,4-bis-
(bromiasetoksi)-2-buteenia lisättiin jatkuvasti 8 tuntia päi-
vässä siten, että pitoisuus 10 ppm vedessä saavutettiin, jat-
kaen työskentelyä tällä tavalla. Viikon kuluttua talteenotto-
laitteen ja paperimassan sisääntulokohdan seinämissä todettiin
vaaleanpunainen lima, joka pääasiallisesti koostui Flavobacte-
rium-lajista, eikä jatkuva työskentely ollut enää mahdollista.
Sen vuoksi kone huuhdeltiin, ja sekä yhdistettä 4,5-dikloori-
1,2-ditioli-3-oni että 1,4-bis(bromiasetoksi)-2-buteenia lisät-

tiin yhdessä 6 tunnin ajan päivässä siten, että saavutettiin vedessä vastaavasti pitoisuudet 1 ppm ja 4 ppm. Limanmuodostusta tuskin havaittiin 4 viikon jatkuvan työskentelyn jälkeen, ja niinpä tuotantokyky parani suuresti.

Esimerkki 5

Emulsiolietteen muodostuksen ehkäisy raskasöljyssä

Alla mainitut koostumukset omaavat öljyliuokset lisättiin alla mainittuina pitoisuuksina raskasöljyeriin (kaupallisesti saatavissa oleva öljy), ja raakaöljykoetteisiin istutettiin paloöljyllä laimennettua lietettä, ja koetteiden annettiin seistä lämpötilassa 37°C 3 viikkoa lietteenmuodostuksen tutkimiseksi. Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa.

Koostumus	Koostumus A	Koostumus B	Koostumus C
4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni	8	10	-
2-fenoksietyyli-monoklooriasetaatti	12	-	20
Ksyleeni	38	38	38
Paloöljy	40	40	40
Polyoksietyleeni-nonyylifenolieetteri	2	2	2
		(paino-osia)	

Tulokset

<u>Pitoisuus</u>	<u>Lietteenmuodostus</u>
Pelkkänä	Voimakas
Koostumus A 10 ppm	Ei muodostusta
20 ppm	Ei muodostusta
Koostumus B 10 ppm	Voimakas
20 ppm	Heikko
Koostumus C 10 ppm	Voimakas
20 ppm	Voimakas

Esimerkki 6

Sienenestokoe selluloosanvalmistuksen jäteliuosta käyttäen

Eräessä sulfaattiselluloosatehtaassa vaahtoamista ja/tai hajoamista/huononemista tapahtui ligniiniä sisältävän jäteliuoksen säilytysaltaassa, jäteliuoksen ollessa lähtöisin selluloosan-

valmistusprosessista. Jäteliuoksen sisältämien mikrobien tutkimus osoitti, että *Saccharomyces*-hiivasienet aiheuttivat käymisen. Yhdisteistä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni ja 2-nitro-3-bromi-n-butyylibromiasetaatti suhteessa 2:8 koostuvaa preparaattia lisättiin määrässä 50 ppm. Liuos ei enää vaahdonnut, vaan sitä voitiin säilyttää 2 kuukautta ilman huomattavan hajoamisen esiintymistä. 30 ml kumpaakin jäteliuosta sekä ennen preparaatin lisäämistä että sen jälkeen asetettiin Einhornputkeen, ja suoritettiin mittaukset tietyin väliajoin kaasunkehityksen ja elinkykyisten mikrobien suhteen. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Kulunut aika 1 päivä 5 päivää 10 päivää 30 päivää 60 päivää
 Koete

Jäteliuos ilman preparaattilisäystä					
Elinkkyisiä mikrobeja ml:aa kohti	$5,0 \times 10^4$	$8,2 \times 10^6$	$2,7 \times 10^7$	$3,0 \times 10^7$	$3,5 \times 10^2$
Kaasunkehitys	1 ml	10 ml	20 ml	25 ml	25 ml
Jäteliuos preparaattilisäyksen kanssa					
Elinkkyisiä mikrobeja ml:aa kohti	$5,2 \times 10^2$	$< \times 10^2$	$< \times 10^2$	$< \times 10^2$	$< \times 10^2$
Kaasunkehitys	0 ml	0 ml	0 ml	0 ml	0 ml

Esimerkki 7

Eräässä paperitehtaassa vaaleanpunaista limaa muodostui päällystepaperin raakamassaa käsittelevään paperikoneeseen (tuotanto 120 tonnia/päivä). Preparaattia, joka oli valmistettu liuottamalla yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni pitoisuudella 1 % 1,2-bis-(bromiasetoksi)etaaniin, lisättiin koneen laattikkoon kaksi kertaa päivässä 2 tunnin ajan, lisäyksen ollessa 20 ppm massan ja sisäänvirtaavan puhtaan veden yhteismäärästä. Tämän johdosta vaaleanpunainen lima hävisi ja sellaiset haitat kuin täplien muodostuminen tulivat täysin ehkäistyiksi.

Esimerkki 8

Eräässä paperitehtaassa puuhiokeetta toimivan paperikoneen (tuotanto 60 tonnia/päivä) jätevedessä elinkykyisten bakteerien lukumäärää oli 10^6 /ml, ja suuri määrä limaa todettiin. Kun paperikone oli huuhdeltu suuripaineisella vedellä, preparaattia, joka oli valmistettu liuottamalla yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni pitoisuudella 5 % 1,2-bis(bromiasetoksi)etaaniin, lisättiin massalaattikkoon kerran päivässä 8 tunnin aikana pitoisuuteen 10 ppm massan ja sisäänvirtaavan puhtaan veden yhteismäärästä. Tämän johdosta elinkykyisten bakteerien lukumäärä väheni arvoon 10^3 /ml tai pienemmäksi ja limamuodostuksen esiintyminen väheni myös huomattavasti.

Esimerkki 9

Eräässä paperitehtaassa 6-kerroksista verhoukartonkia valmistavan koneen (tuotanto 30 tonnia/päivä) jätevedessä elinkykyisten bakteerien lukumäärä oli 10^7 /ml ja suuri määrä limaa todettiin. Preparaattia, joka oli valmistettu liuottamalla yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-onia pitoisuuteen 0,5 % 1,4-bis(bromiasetoksi)-2-buteeniin, lisättiin kunkin kerroksen konelaattikkoon kaksi kertaa päivässä, kulloinkin 2 tunnin ajan, pitoisuuteen 50 ppm sisäänvirtaavasta massasta. Tämän johdosta elinkykyisten bakteerien lukumäärä väheni arvoon 10^3 - 10^4 /ml, liman määrän vähitellen pienetessä ja sellaisten haittojen kuin paperin katkeamisen selvästi vähetessä.

Esimerkki 10

Eräässä kemiallisessa tehtaassa soijaöljyn puhdistusprosessin jäädytystornisysteemissä, joka sisälsi 500 tonnia vettä, suu-

ri määrä limaa muodostui tornin sisälle ravinteiden kuten soijaöljyn aiheuttaman jäähdystyksen saastumisen vuoksi. Preparaattia, joka oli valmistettu liuottamalla yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni pitoisuudella 20 % 1,4-bis(bromiasetoksi)-2-buteeniin, lisättiin kerran joka toinen päivä, lisäyksen ollessa 15 ppm systeemin sisältämän veden määrästä. Tämän johdosta lima irtosi ja jäähdysteho parani.

Esimerkki 11

Eräessä petrokemiallisessa tehtaassa suoritettiin kokeita lisäämällä seuraavat kaksi preparaattilajia jäähdystornisysteemiin, joka sisälsi 400 tonnia vettä (kierrätysnopeus 2000 tonnia/tunti).

Preparaatti 1:

Yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni	10,0	paino-%
Etyleenidiamiinista johdettua etyleeni-oksidi-propyleenioksidisegmenttipolymeeriä	0,5	"
Fenyyliisellosoolvea	50,0	"
Polyetyleeniglykolia	39,5	"

Preparaatti 2:

Yhdistettä 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni	10,0	paino-%
1,2-bis(bromiasetoksi)etaania	90,0	"

Preparaattia 1 lisättiin kylmävesialtaan ottokohdan lähelle, lisäyksen ollessa 50 ppm systeemiin sisältyvän veden määrästä.

Elinkykyisten bakteerien lukumäärä kiertävässä vedessä mitattiin sekä ennen lisäystä että useita kertoja tietyin väliajoin lisäyksen jälkeen.

Viikko preparaatin 1 lisäyksen jälkeen preparaatti 2 koestettiin samalla tavalla. Tulokset on esitetty taulukossa 16.

Bakteerien lukumäärä seuraavassa mainitulla hetkellä	Koestuspreparaatti	
	Preparaatti 1	Preparaatti 2
Ennen lisäystä	$3,3 \times 10^6$	$3,0 \times 10^6$
1 tunti lisäyksen jälkeen	$6,2 \times 10^4$	$8,3 \times 10^4$
2 tuntia " "	$4,3 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$
4 " " "	$< 10^3$	$< 10^3$
8 " " "	$< 10^3$	$< 10^3$
16 " " "	$1,2 \times 10^3$	$< 10^3$
24 " " "	$3,0 \times 10^5$	$4,0 \times 10^3$
36 " " "	$1,8 \times 10^6$	$9,5 \times 10^3$
48 " " "	$2,8 \times 10^6$	$5,0 \times 10^4$

Patenttivaatimukset

1. Mikrobisidinen/mikrobistaattinen stabiili koostumus, t u n n e t t u siitä, että se muodostuu 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-onin liuoksesta halogeenietikkahappoesterissä, jolla on kaava



jossa X on halogeeniatomi,

n on kokonaisluku välillä 1-3, sekä

R on, kun n on 1, enintään 18 hiiliatomiä sisältävä alkyyli-ryhmä, joka voi olla substituoitu ainakin yhdellä substituentilla valittuna ryhmästä, jonka muodostavat halogeeniatomit, -OH, -NO₂, fenyyli ja -OR¹-ryhmät, joissa R¹ on 1-6 hiiliatomiä sisältävä alkyyli- tai fenyyli-ryhmä, joka voi olla substituoitu halogeeniatomilla tai -atomeilla,

kun n on 2, R on tyydyttynyt tai tyydyttymätön, 2-6 hiiliatomiä sisältävä suoraketjuinen kaksiarvoinen hiilivetyryhmä, ja

kun n on 3, R on tyydyttynyt tai tyydyttymätön 3-6 hiiliatomiä sisältävä hiilivetyryhmä, ilman liuottimia tai muita liuotusaineita.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kun n on 3, R on tyydyttynyt tai tyydyttymätön 3-6 hiiliatomiä sisältävä kolmiarvoinen hiilivetyryhmä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että halogeenietikkahappoesteri on valittu n-heksyyli-monobromiasetaatin, n-lauryyli-monobromiasetaatin, 2-nitro-3-bromi-n-butyyli-monobromiasetaatin ja bentsyyli-monobromiasetaatin muodostamasta ryhmästä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että halogeenietikkahappoesteri on valittu 2-n-butoksietyyli-monoklooriasetaatin, 2-fenoksietyyli-monobromiasetaatin ja 2-(2-kloorietoksi)etyyli-monobromiasetaatin muodostamasta ryhmästä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että halogeenietikkahappoesteri on valittu 1,2-bis(klooriasetoksi)etaanin, 1,2-bis(bromiasetoksi)etaanin, 1,2-bis(jodi-

asetoksi)etaanin, 1,4-bis(klooriasetoksi)-2-buteenin, 1,4-bis(bromiasetoksi)-2-buteenin ja 1,6-bis(bromiasetoksi)-3-heksyy-nin muodostamasta ryhmästä.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että halogeenietikkahappoesterina on 1,2,3-tris(bromi-asetoksi)propaani.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni määrä on 0,1-90 paino-% ja halogeenietikkahappoesterin vastaava määrä on 99,9-10 paino-%.

8. Patenttivaatimuksen 1 tai 7 mukainen koostumus, t u n - n e t t u siitä, että yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni määrä on 0,1-45 paino-% ja halogeenietikkahappoesterin vas-taava määrä on 99,9-55 paino-%.

9. Patenttivaatimuksen 1, 7 tai 8 mukainen koostumus, t u n - n e t t u siitä, että yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni määrä on 0,1-25 paino-% ja halogeenietikkahappoesterin vastaava määrä on 99,9-75 paino-%.

10. Patenttivaatimuksen 1, 7, 8 tai 9 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni määrä on 0,1-10 paino-% ja halogeenietikkahappoesterin vastaava määrä on 99,9-90 paino-%.

11. Patenttivaatimuksen 1 tai 7 mukainen koostumus, t u n - n e t t u siitä, että yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni määrä on 10-90 paino-% ja halogeenietikkahappoesterin vastaava määrä on 90-10 paino-%.

12. Patenttivaatimuksen 1 tai 11 mukainen koostumus, t u n - n e t t u siitä, että yhdisteen 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-oni määrä on 15-85 paino-% ja halogeenietikkahappoesterin vastaava määrä on 85-15 paino-%.

13. Menetelmä mikrobien tuhoamiseksi ja niiden kasvun ehkäise-miseksi, t u n n e t t u siitä, että 4,5-dikloori-1,2-ditioli-

kontrolloitavaan systeemiin ennen halogeenietikkahappoesterin lisäystä.

18. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kontrolloitava systeemi on paperinvalmistuksen prosessivesi, teollisuuden jäähdytysvesi, huuhteluvesi, raskasöljyemulsioliete, leikkuuöljyt, ligniiniä sisältävät jätevedet, vesivärit ja/tai -maalit, lahonestomaalit, lateksit, tekstiiliöljyt, tärkkelys ja/tai kuitumaiset seinämateriaalit.

19. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-onin ja halogeenietikkahappoesterin painosuhte on 8:2 tai 2:8.

20. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 4,5-dikloori-1,2-ditioli-3-onin ja halogeenietikkahappoesterin painosuhte on 4:6 tai 6:4.

Patentkrav

1. Mikrobicid/mikrobistatisk stabil komposition, k ä n n e t e c k n a d av att den består av en lösning av 4-5,diklor-1,2-ditiol-3-on i halogenättiksyraester med formeln



i vilken X betecknar en halogenatom,
 n är ett heltal mellan 1-3, samt
 R är, då n är 1, en högst 18 kolatomer innehållande alkylgrupp, som kan vara substituerad med åtminstone en substituent vald ur en grupp som omfattar halogenatomer, -OH, -NO₂, fenyl och -OR¹-grupper, i vilken R¹ är en 1-6 kolatomer innehållande alkyl- eller fenylgrupp, som kan vara substituerad med en halogenatom eller -atomer,
 då n är 2, är R en mättad eller omättad 2-6 kolatomer innehållande rak tvåvärd kolvätegrupp, och
 då n är 3, är R en mättad eller omättad 3-6 kolatomer innehållande kolvätegrupp, utan lösningsmedel eller andra upplösande medel.

2. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att då n är 3, är R en mättad eller omättad 3-6 kolatomer innehållande trevärd kolvätegrupp.

3. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att halogenättiksyraestern är vald ur en grupp som omfattar n-hexylmonobromacetat, n-laurylmonobromacetat, 2-nitro-3-brom-n-butylmonobromacetat och benzylmonobromacetat.

4. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att halogenättiksyraestern är vald ur en grupp omfattande 2-n-butoxietylmonokloracetat, 2-fenoxietylmonobromacetat och 2-(2-kloretoxi)etylmonobromacetat.

5. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att halogenättiksyraestern är vald ur en grupp omfattande 1-2,bis(kloracetoxi)etan, 1,2-bis(bromacetoxi)etan, 1,2-bis(jodacetoxi)etan, 1,4-bis(kloracetoxi)-2-bu-

66721

ten, 1,4-bis-(bromacetoxi)-2-buten och 1,6-bis(bromacetoxi)-3-heksyn.

6. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d av att halogenättiksyraestern är 1,2,3-tris(bromacetoxi)-propan.

7. Komposition enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a d av att mängden av föreningen 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on är 0,1-90 vikt-% och respektive mängd halogenättiksyraester är 99,9-10 vikt-%.

8. Komposition enligt patentkravet 1 eller 7, k ä n n e - t e c k n a d av att mängden av föreningen 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on är 0,1-45 vikt-% och respektive mängd halogenättiksyraester är 99,9-55 vikt-%.

9. Komposition enligt patentkravet 1, 7 eller 8, k ä n n e - t e c k n a d av att mängden av föreningen 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on är 0,1-25 vikt-% och respektive mängd halogenättiksyraester 99,9-75 vikt-%.

10. Komposition enligt patentkravet 1, 7, 8 eller 9, k ä n - n e t e c k n a d av att mängden av föreningen 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on är 0,1-10 vikt-% och respektive mängd halogenättiksyraester 99,9-90 vikt-%.

11. Komposition enligt patentkravet 1 eller 7, k ä n n e - t e c k n a d av att mängden av föreningen 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on är 10-90 vikt-% och respektive mängd halogenättiksyraester 90-10 vikt-%.

12. Komposition enligt patentkravet 1 eller 11, k ä n n e - t e c k n a d av att mängden av föreningen 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on är 15-85 vikt-% och respektive mängd halogenättiksyraester 85-15 vikt-%.

66721

13. Förfarande för förgöring av mikrober och hämning av deras tillväxt, k ä n n e t e c k n a t av att 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on och halogenättiksyraester med formeln



i vilken X är en halogenatom,
 n är ett heltal mellan 1-3, samt
 R är, då n är 1, en högst 18 kolatomer innehållande alkylgrupp, som kan vara substituerad med åtminstone en substituent vald ur en grupp omfattande halogenatomer, -OH, -NO₂, fenyl och -OR¹-grupper, i vilken R¹ är en 1-6 kolatomer innehållande alkyl- eller fenylgrupp, som kan vara substituerad med en halogenatom eller -atomer,
 då n är 2, är R en mättad eller omättad 2-6 kolatomer innehållande rak tvåvärd kolvätegrupp och
 då n är 3, är R en mättad eller omättad 3-6 kolatomer innehållande kolvätegrupp, tillsätts ett mikrobicidiskt/mikrobistatiskt kontrollerbart system så, att totalhalten av de båda komponenterna kommer att vara mellan 0,05-1000 ppm.

14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d av att halogenättiksyraester är hexylbromacetat, laurylbromacetat, 2-nitro-3-brombutylbromacetat, 2-butoxietylkloracetat, 2-fenoxietylbromacetat, 2-(2-kloretoxi)etylbromacetat, 1,2-bis-(kloracetoxi)etan, 1,2-bis(jodiacetoxi)etan, 1,4-bis-(kloracetoxi)-2-buten, 1,4 bis(bromacetoxi)-2-buten, 1,6-bis(bromacetoxi)-3-heksyn och/eller tris(bromacetoxi)propan.

15. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d av att mängden av föreningen 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on är 0,1-90 vikt-% och respektive mängd halogenättiksyraester 99,9-10 vikt-%.

16. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a d av att föreningen 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on och halogenättiksyraestern tillsättes samtidigt till det kontroller-

bara systemet.

17. Förfarande enligt något av patentkraven 13-16, k ä n n e t e c k n a t av att 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-on tillsätts det kontrollerbara systemet före halogenättiksyraestern tillsätts.

18. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t av att systemet som skall kontrolleras är processvattnet vid pappersframställning, industrins kylvatten, spolningsvatten, tungoljeemulsionsslamma, skäroljor, lignininnehållande avfallsvatten, vattenfärger och/eller -målfärger, rötskydds-målfärger, latexer, textiolja, stärkelse och/eller fibrösa väggmaterial.

19. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t av att viktförhållandet mellan 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-onen och halogenättiksyraestern är 8:2 eller 2:8.

20. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t av att viktförhållandet mellan 4,5-diklor-1,2-ditiol-3-onen och halogenättiksyraestern är 4:6 eller 6:4.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 839 008 (A 01 n 9/02),
3 879 513 (A 01 n 9/02).