

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

101435

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.02.76 (P. 187592)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.01.77

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1980

Int. Cl². A01N 9/00
A01N 9/22
C09D 5/14

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Stanisław Witek, Magdalena Rucka, Małgorzata Oświećimska,
Maria Pawlaczyk-Szpilowa

Uprawniony z patentu : Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Środek do zwalczania obrostów biologicznych w przemysłowych układach wodnych

Przedmiotem wynalazku jest środek do zwalczania obrostów biologicznych w przemysłowych układach wodnych.

Znane jest stosowanie do zwalczania obrostów biologicznych w przemysłowych układach wodnych substancji nieorganicznych typu siarczanu miedzi i nieorganicznych związków chloru. Substancje te wychodzą obecnie z użycia ze względu na konieczność stosowania dodatkowych urządzeń typu chlorownic ciśnieniowych, lub konieczność prowadzenia syntezy bezpośrednio przed użyciem ze względu na nietrwałość związku, jak na przykład podchloryny. Stosowanie siarczanu miedzi stwarza ponadto duże niebezpieczeństwo akumulacji jonów miedzi w mikroorganizmach i dostanie się ich do wód powierzchniowych po obumarciu obrostów i zrzucie wód pochodniczych do zbiorników lub ścieków.

Znane jest również stosowanie szeregu biocydów o charakterze organicznym, do których należą czwartorzędowe sole amoniowe z długim łańcuchem alkilowym rzędu 10–12 atomów węgla aktywne jako środki dezynfekcyjne zwane mydłami inwertowanymi. Wszystkie te związki działają toksycznie na całą mikroflorę układów wodnych co może doprowadzić łatwo do zniszczenia życia biologicznego w wodach powierzchniowych po zrzucie wód pochodniczych do zbiorników i ścieków wodnych.

Celem wynalazku jest środek skutecznie zwalczający wybiórczo rozwój mikroorganizmów dominujących w przemysłowych układach wodnych. Najczęściej dominantami w układach wodnych są formy nitkowate bakterii lub glonów posiadające łatwość przytwierdzenia się do podłoża i tworzenia bardzo uciążliwych obrostów biologicznych. Rozwój innych nitkowatych mikroorganizmów jest zjawiskiem wtórnym.

Stwierdzono, że środek w skład którego wchodzi jako substancja czynna związki o wzorze 1, oraz mieszaniny związków o wzorze 1, gdzie R_1 , R_2 i R_3 stanowi rodnik alkilowy (C_1-C_4) lub C_3 stanowi rodnik cykloheksylowy, przy R_1 i R_2 o rodniku alkilowym (C_1-C_2) lub R_1 i R_2 wraz z atomem azotu stanowią pierścień morfolinowy lub 2-okso-morfolinowy przy R_3 stanowiącym rodnik alkilowy (C_1-C_2), zaś R_4 oznacza rodnik przedstawiony wzorem 2 i 3, gdzie R_5 stanowi rodnik alkilowy (C_1-C_8) chloroalkilowy lub terpenowy,

a R_6 stanowi rodnik alkilowy (C_1-C_{18}), lub substancję czynną stanowi związek o wzorze ogólnym 1, gdzie R_1 i R_2 oznaczają rodnik alkilowy (C_1-C_4), zaś R_3 i R_4 wraz z atomem azotu stanowią pierścień morfolinowy, 2-okso-morfolinowy lub 2,6-dwumetylomorfolinowy i 2-okso-6-metylomorfolinowy, które są silnie działającymi substancjami wzrostowymi hamującymi wzrost wyjątkowo opornych bakterii typu *Sphaerotilus natans* oraz glonów nitkowatych i mogą być stosowane do zwalczania obrostów biologicznych w przemysłowych układach wodnych.

Aktywność biologiczną powyższych związków charakteryzują tabele I–V, w których przykładowo umieszczono po kilka związków wykazujących bardzo wyraźne działanie jako substancje hamujące rozwój bakterii i glonów nitkowatych. We wszystkich doświadczeniach oprócz kontroli stosowano jako punkt odniesienia Steronol, który jest również czwartorzędową solą amoniową i jest znanym i szeroko stosowanym środkiem dezynfekcyjnym.

Substancje czynne o wzorze ogólnym 1 badano na hamowanie wzrostu bakterii *Sphaerotilus natans* w stężeniu 200 ppm na podłożu hodowlanym i prowadząc obserwacje po 72 godz. Wyniki zamieszczone w tabeli I wskazują, że badane substancje dorównują lub przewyższają (np. związek 6) preparat wzorcowy.

Substancje czynne o wzorze ogólnym 1 badano na hamowanie wzrostu glonów *Oscillatoria* sp. w stężeniu 10^{-4} M na pożywce mineralnej L_5 m, dokonując obserwacji po 14 dniach działania (tabela II). Badane związki (np. 3, 6, 7, 12–17, 23, 26 i 27) powodują całkowite zahamowanie wzrostu glonów.

Substancje o wzorze ogólnym 1 badano na hamowanie rozwoju glonów *Anabaena variabilis* w stężeniu 10^{-4} M w pożywce według Daniłowa, dokonując obserwacji po 14 dniach hodowli. Badane związki silnie względnie całkowicie (np. związki 3, 5–7, 28 i 29) hamowały rozwój glonów (tabela III).

Substancje o wzorze ogólnym 1 badano na wybiórcze działanie przeciw bakteriom i glonom w stężeniu 200 ppm na podłożu hodowlanym (dla *Sphaerotilus natans*) w pożywce L_5 m (dla *Oscillatoria* sp) i w pożywce według Daniłowa (dla *Anabaena variabilis*) dokonując obserwacji po 72 godz hodowli dla bakterii *S. natans* oraz 14 dniach dla glonów *O.sp.* i *A.variabilis*. Zamieszczone w tabeli IV wyniki wskazują na wybiórcze działanie związków o wzorze 1 na bakterie i glony w odróżnieniu od preparatu wzorcowego.

Substancje czynne o wzorze ogólnym 1 badano na działanie synergistyczne w stosunku do bakterii *S. natans* stosując każdy ze związków w stężeniu 50 ppm na podłożu hodowlanym i dokonując obserwacji po 72 godzinach hodowli.

Stwierdzono silne działanie synergistyczne związków w porównaniu do pojedynczych substancji np. dla mieszaniny związków 1 i 7 (porównaj tabela I, co pozwala na 4-krotne obniżenie zużycia składników mieszaniny.

Związki przedstawione wzorem ogólnym 1 otrzymuje się w reakcji trzeciorzędowych amin ze związkami chlorowcoalkilowymi do odpowiednich czwartorzędowych soli amoniowych.

Związki przedstawione wzorem 1, gdzie R_4 oznacza rodnik przedstawiony wzorem 2, otrzymuje się w reakcji czwartorzędowania trzeciorzędowych amin jak na przykład: trójmetyloaminy, trójetyloaminy, N-metylomorfoliny dwumetylocykloheksyloaminy odpowiednimi estrami chlorooctowymi, gdzie R_5 ma powyżej podane znaczenie, otrzymanymi w reakcji estryfikacji odpowiedniego alkoholu kwasem chlorooctowym lub chlorkiem chloroacetylu.

Związki przedstawione wzorem 1, gdzie R_4 oznacza rodnik alkoksy-metylowy przedstawiony wzorem 5, otrzymuje się w reakcji czwartorzędowania trzeciorzędowych amin jak na przykład trójmetyloaminy, trójetyloaminy, N-metylo-morfoliny, N-metylo-piperydiny, N,N-dwumetylo-cyklo-heksyloaminy, 1,4-dwumetylo-piperyzyny; 4,6-dwumetylo-morfoliny, 4-metylo-, i 4-etylo-2-okso-morfoliny, 4,6-dwumetylo- i 4-etylo- 6-metylo- 2-okso-morfoliny, oraz N,N-dwumetylo i N,N-dwuetylo-aminoetanolu, odpowiednimi estrami chlorometyloalkilowymi, gdzie R_6 ma powyżej podane znaczenie, otrzymanymi w reakcji odpowiedniego alkoholu z formaliną lub paraformaldehydem, prowadzonej w obecności gazowego chlorowodoru. Reakcję czwartorzędowania prowadzi się w roztworze obojętnego rozpuszczalnika np. benzen, aceton. Większość cyklicznych trzeciorzędowych amin otrzymuje się przez metylowanie odpowiednich drugorzędowych amin w reakcji Leuckarta, zaś trzeciorzędowe aminy na bazie 2-okso-morfoliny w reakcji kondensacji i cyklizacji odpowiedniego monoalkilo-aminoalkoholu z estrami kwasu chlorooctowego.

Środek według wynalazku stanowi mieszaninę substancji czynnej lub kilku substancji czynnych o wzorze ogólnym 1, wody i/lub substancji przeciwpieniącej, takiej jak oleje metylo-silikonowe typu Silpian i/lub środka powierzchniowo-czynnego, którym jest produkt addycji tlenu etylenu do nasyconych kwasów tłuszczowych i/lub środka antykorozyjnego typu krzemianowych inhibitorów korozji np. typu Silenal. Środek ten może być stosowany w postaci roztworów wodnych, past i koncentratów stałych. Do preparatów końcowych można wprowadzić również inne dodatki takie jak środki buforujące, zmękczejące wodę i środki przeciwdziałające powstawaniu osadów i kamienia kotłowego.

Środek według wynalazku jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, co umożliwia jego szybką

penetrację do złogów biologicznych i łatwe dawkowanie, oraz jest nietlotny, co eliminuje możliwość strat podczas odparowywania w wieżach chłodniczych.

Środek według wynalazku skutecznie hamuje wzrost wyjątkowo odpornej śluzowatej bakterii nitkowatej *Sphaerotilus natans*, która rośnie masowo w wypadku zasilania obiegów wodami zeutrofizowanymi, powodując znaczne zwiększenie oporów hydraulicznych w rurociągach lub nawet całkowicie zamyka światło przewodów.

Środek według wynalazku jest również skuteczny w hamowaniu roztworu sinic nitkowatych *Oscillatoria* sp. i *Anabaena variebilis*, które masowo zarastają wieże chłodnicze. Szybko rozwijające się plechy tych glonów odrywają się od ścian chłodni i zamykają przewody, szczególnie wymienniczy ciepła. Obumarłe glony stanowią pożywkę dla masowego wzrostu bakterii i odkładanie się szlamów w obiegu.

Przykład I. 20 części wagowych chlorku estru 2-chloroetylowego trójmetyloglicyny wymieszano z 1 częścią wagową Silenalu S, 1 częścią wagową Rokacetu S-8 i 78 części wagowych wody destylowanej.

Przygotowany w ten sposób środek w formie płynnej stosowano do zwalczania wyhodowanej wcześniej biomasy glonów.

W tym celu, do wyhodowanej przez 14 dni biomasy glonów dodano badany środek w takiej ilości by uzyskać stężenie 200 ppm substancji czynnej. Po następnych 14 dniach oznaczano zawartość chlorofilu w próbce. Kontrolę stanowiła próba bez dodatku środka. Na podstawie różnicy pomiędzy zawartością chlorofilu w próbce badanej w stosunku do kontrolnej, obliczano procent zniszczenia biomasy glonów. Wynosiło ono 100% zahamowanie rozwoju i zniszczenie istniejącej biomasy.

Przykład II. 10 części wagowych chlorku dodecyloksy-metylo-trójmetylo-amoniowego i 10 części wagowych chlorku estru metylowego trójmetylo-glicyny wymieszano z 1 częścią wagową Silenalu S, 3 częściami wagowymi sześciometafosforanu sodowego, 1 częścią wagową Silpianu 2 i 75 części wagowych wody destylowanej.

Przygotowany w ten sposób środek w formie płynnej stosowano do zwalczania wyhodowanej wcześniej biomasy bakterii.

W tym celu, hodowano na podłożu odżywczym *S. natans*. Hodowlę prowadzono w warunkach hodowli ciągłej w naczyniach o pojemności 1 litra. Objętość podłoża wynosiła 250 ml. Dobowy przepływ wynosił 120 ml. Układ był natleniany w sposób ciągły.

Po 24 h hodowli w temperaturze 20°C sucha masa bakterii wynosiła 100 ± 10 mg. Po tym czasie, do hodowli dodano jednorazową dawkę środka tak iż stężenie badanego biocydu wynosiło 150 ppm substancji aktywnej w przeliczeniu na sumę składników aktywnych. Po następnych 24 h dodawano taką samą dawkę środka, po czym doświadczenie prowadzono jeszcze przez 24 h. Sumaryczny czas trwania doświadczenia wynosił więc 96 h. Po tym czasie oznaczano wagowo suchą masę bakterii. Procent hamowania rozwoju *S. natans* obliczano z różnicy pomiędzy suchą masą bakterii pochodzących z naczyń, do których dodawano badany środek w stosunku do próby kontrolnej. Stwierdzono całkowite zniszczenie biomasy bakterii.

Zastrzeżenie patentowe

Środek do zwalczania obrostów biologicznych w przemysłowych układach wodnych zawierający substancję czynną, wodę z ewentualnym dodatkiem substancji przeciwpieniącej, środka powierzchniowo-czynnego, i środka antykorozyjnego, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera związki lub mieszaniny związków o wzorze ogólnym 1, gdzie R_1 , R_2 i R_3 stanowi rodnik alkilowy (C_1-C_4) lub R_3 stanowi rodnik cykloheksyloowy przy R_1 i R_2 o rodniku alkilowym (C_1-C_2) lub R_1 i R_2 wraz z atomem azotu stanowią pierścień morfolinowy lub 2-okso-morfolinowy przy R_3 stanowiącym rodnik alkilowy (C_1-C_2), zaś R_4 oznacza rodnik przedstawiony wzorcem 2 i 3 gdzie R_5 stanowi rodnik alkilowy (C_1-C_5), chloroalkilowy lub terpenowy a R_6 stanowi rodnik alkilowy (C_1-C_{18}), jak również związek o wzorze ogólnym 1 gdzie R_1 i R_2 oznacza rodnik alkilowy (C_1-C_4), zaś R_3 i R_4 wraz z atomem azotu stanowią pierścień morfolinowy, 2-oksomorfolinowy lub 2,6-dwumetylo i 2-okso-6-metylomorfolinowy.

Tabela I

Nr związku	Budowa chemiczna związku				Biomasa mg	Hamowanie w %
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		
Kontrola					10	0
1.	CH ₃ —	CH ₃ —	CH ₃ —	CH ₃ —OCO—CH ₂ —	2,6	74
2	—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —		CH ₃ —	 —OCO—CH ₂ —	3,4	68
3	CH ₃ —	CH ₃ —		C ₂ H ₅ —O—CH ₂ —	2,0	78
4	—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —		CH ₃ —	C ₄ H ₉ —O—CH ₂ —	3,8	62
5	CH ₃ —	CH ₃ —	CH ₃ —	C ₉ H ₁₉ —O—CH ₂ —	3,4	66
6	CH ₃ —	CH ₃ —	CH ₃ —	C ₁₀ H ₂₁ —O—CH ₂ —	2,0	78
7	CH ₃ —	CH ₃ —	CH ₃ —	C ₁₂ H ₂₅ —O—CH ₂ —	3,0	74
8	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	C ₁₂ H ₂₅ —O—CH ₂ —	2,5	75
9	—CH ₂ —CH ₂ —O—C(=O)—CH ₂ —		C ₂ H ₅ —	C ₁₆ H ₃₃ —O—CH ₂ —	2,7	74
10	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ —			C ₁₈ H ₃₇ —O—CH ₂ —	2,9	72
Sterinol					2,4	76

Tabela II

Nr związku	Budowa chemiczna związku				Zawartość chlorofilu mg	Hamowanie %
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		
Kontrola					0,594	0
11	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	—C ₂ H ₄ Cl	HCl	0,073	86
12	—CH ₂ —CH ₂ —O—C—CH ₂ —		CH ₃ —	CH ₃ —	0,0	100
13	—CH ₂ —CH ₂ —O—C—CH ₂ —		C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	0,0	100
14	CH ₃ —	CH ₃ —	CH ₃ —	—CH ₂ OCOC ₂ H ₄ Cl	0,0	100
15	—CH ₂ —CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —		CH ₃ —	—CH ₂ OCOC ₂ H ₄ Cl	0,0	100
16	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	—CH ₂ OCOC ₂ H ₄ Cl	0,0	100
17	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	 —OCOCH ₂ —	0,0	1000
18	CH ₃ —	CH ₃ —	CH ₃ —	 —OCOCH ₂ —	0,070	85
19	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	 —OCOCH ₂ —	0,055	90
3	CH ₃ —	CH ₃ —		C ₂ H ₅ —O—CH ₂ —	0,0	100
20	CH ₃ —	CH ₃ —		C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂ —	0,069	87
21	—CH—CH ₂ —O—CH ₂ —CH ₂ —		CH ₃ —	C ₉ H ₁₉ —O—CH ₂ —	0,059	90
22	CH ₃ —	—CH—CH ₂ —O—C(=O)—CH ₂ —	CH ₃ —	C ₁₀ H ₂₁ OCH ₂ —	0,069	88

ciąg dalszy tabeli II.

23	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	CH_3-	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2-$	0,0	100	
6	CH_3-	CH_3-	CH_3-	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OCH}_2-$	0,0	100
7	CH_3-	CH_3-	CH_3-	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2-$	0,0	100
24	C_2H_5-	C_2H_5-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OCH}_2-$	0,009	98
25	CH_3-	CH_3-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OCH}_2-$	0,028	96
26	$-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-$ CH_3	C_2H_5-	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCH}_2-$	0,0	100	
27	$-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCH}_2-$	0,0	100	
Sterinol				0,0	100	

T a b e l a III

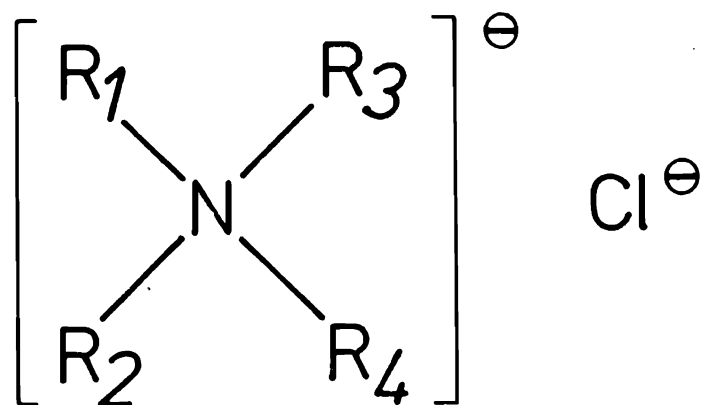
Nr związku	R ₁	Budowa chemiczna związku			Zawartość chlorofilu w mg	Hamowanie w %
		R ₂	R ₃	R ₄		
Kontrola					0,626	0
14	CH_3-	CH_3-	CH_3-	$-\text{CH}_2\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{Cl}$	0,063	90
17	C_2H_5-	C_2H_5-	C_2H_5-	$-\text{OCOCH}_2-$	0,090	85
3	CH_3-	CH_3-		$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2-$	0,0	100
28	CH_3-	CH_3-	CH_3-	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OCH}_2-$	0,0	100
5	CH_3-	CH_3-	CH_3-	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OCH}_2-$	0,0	100
6	CH_3-	CH_3-	CH_3-	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OCH}_2-$	0,0	100
7	CH_3-	CH_3-	CH_3-	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2-$	0,0	100
29	C_2H_5-	C_2H_5-	C_2H_5-	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OCH}_2-$	0,0	100
23	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3-$			$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2-$	0,044	93
30	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-$ O	C_2H_5-		$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OCH}_2-$	0,0	100
31	$-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3-$ CH_3			$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OCH}_2-$	0,0	100
32	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-$ O	C_2H_5		$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCH}_2-$	0,0	100
10	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3-$			$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OCH}_2-$	0,026	98
Sterinol					0,0	100

Tabela IV

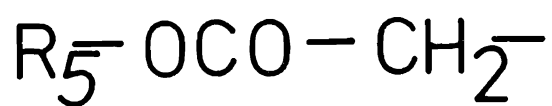
Nr związku	Budowa chemiczna związku				Hamowanie w %		
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Sphaero- titus natans	Oscila- latoria sp.	Anabaene varia- bilis
11	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	—C ₂ H ₄ Cl	HCl	0	86	50
12	—CH ₂ CH ₂ —O— 	—CH ₂ —	CH ₃ —	CH ₃ —	0	100	0
14	—CH ₃ —	CH ₃ —	CH ₃ —	—CH ₂ OCOC ₂ H ₄ Cl	0	100	100
15	—CH ₂ —CH ₂ —O—	—CH ₂ —	CH ₃	—CH ₂ OCOC ₂ H ₄ Cl	0	100	100
1	CH ₃ —	CH ₃ —	CH ₃	—CH ₂ OCOCH ₃	74	20	34
16	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	—CH ₂ OCOC ₂ H ₄ Cl	0	100	78
17	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	 OCOCH ₂ —	0	100	85
8	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂ —	74	0	100
4	—CH ₂ —CH ₂ —O—	—CH ₂ —CH ₂ —	—CH ₃ —	C ₄ H ₉ O—CH ₂ —	62	0	0
23	—CH ₂ —CH ₂ —O—	—CH ₂ —CH ₂ —	—CH ₃ —	C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂ —	35	100	93
Sterinol					76	100	100

Tabela V

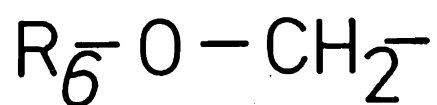
Nr związku	Biomasa mg	Hamowanie %
kontrola	10,0	0
zw.1 + zw.3	0,6	94
zw.1 + zw.7	0,0	100
zw.2 + zw.8	0,3	97
zw.2 + zw.6	0,8	92
zw.17 + zw.1	0,5	95
zw.17 + zw.9	0,4	96
zw.32 + zw.6	0,2	98



wzór 1



wzór 2



wzór 3