

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145017 B

DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

- (21) Ansøgning nr. 1775/73 (51) Int.Cl.<sup>3</sup> C 02 F 1/50  
 (22) Indleveringsdag 2. apr. 1973  
 (24) Løbedag 2. apr. 1973  
 (41) Alm. tilgængelig 25. okt. 1973  
 (44) Fremlagt 2. aug. 1982  
 (86) International ansøgning nr. -  
 (86) International indleveringsdag -  
 (85) Videreførelsesdag -  
 (62) Stamansøgning nr. -  
 (30) Prioritet 24. apr. 1972, 2220026, DE 22. mar. 1973, 2314221, DE

- (71) Ansøger HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, 4000 Duesseldorf,  
DE.  
 (72) Opfinder Guenter Koppensteiner, DE: Hans-Werner Eckert,  
DE: Volker Wehle, DE.  
 (74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde til konservering  
af industri- og brugsvand og  
middel til brug ved fremgangs=  
måden.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til konservering af industri- og brugsvand.

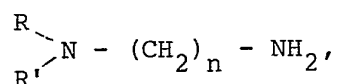
Industrielt og andet brugsvand, f.eks. vandet i svømmebade, køle-cirkulationsvand, vaskevand i klimaanlæg og lignende, har tilbøjelighed til et angreb af mikroorganismer. Ved en uforstyrret masseudvikling af disse mikroorganismer fører det til belægninger og dermed en formindskelse af varmeudvekslingen i køleanlæg, til forstoppelser eller i det mindste til en stærk formindskelse af gennemstrømningshastigheden, til korrosioner og til dannelse af ubehagelige

lugte. De i industrielt og andet brugsvand mest forstyrrende kim er alger, slimdannende bakterier og sulfatreducerende bakterier.

Man har derfor længe bestræbt sig for at finde fremgangsmåder og produkter, som tillader at hindre udviklingen af sådanne mikroorganismer i de forskellige slags brugsvand. Disse bestræbelser har ført til en indsats af et stort antal stoffer, uden at man dog har fundet en i hver henseende tilfredsstillende løsning af problemet. Til de måske hyppigst i praksis som biocider i industrivand og i svømmebade anvendte produkter kommer de kvaternære ammoniumforbindelser. Disse viser i lave koncentrationer en utilfredsstillende virkning overfor typiske gramnegative vandkim og sulfatreducerende bakterier. En indsats i koncentrationer, som i givet fald kunne føre til tilfredsstillende antimikrobielle virkninger, hindres i almindelighed af deres stærke tilbøjelighed til skumdannelse. Der opstod således den opgave, at finde stoffer med høj virkning til konserveringen af industrielt og andet brugsvand, som på den anden side ikke udviser uheldige bivirkninger.

Fra beskrivelsen til dansk patent nr. 102.608 kendes konserverings- og desinfektionsmidler på basis af peptidforbindelser, der er opbygget af 2-4  $\alpha$ -aminocarboxylsyreenheder. Disse midler kan kun fremstilles ved peptidkemiens komplicerede metoder, der f.eks. kræver anvendelse af beskyttede aminosyrer som udgangsmateriale og fraspaltning af de beskyttende grupper. I modsætning hertil kan de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte forbindelser fås ved en simpel organisk syntese.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at der pr. liter af vandet, som skal behandles, sættes 0,001-0,01 g af et reaktionsprodukt af  $\epsilon$ -caprolactam med N-alkylalkandiaminer med den almene formel



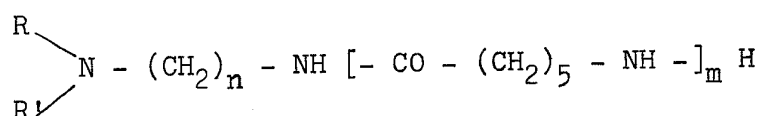
hvor R er en lige- eller forgrenet kædet, mættet eller umættet alifatisk carbonhydrogengruppe med 10-18 carbonatomer, R' er hydrogen eller en alifatisk carbonhydrogengruppe med 1-4 carbonatomer, n er et helt tal fra 2-6, fortrinsvis 3, og idet det molare forhold mellem reaktionsdeltagerne N-alkylalkandiamin: $\epsilon$ -caprolactam er 1:1 til

1:10, og reaktionen er gennemført i løbet af 3-20 timer ved temperaturer over 180°C, fortrinsvis 250°C.

Opfindelsen angår endvidere et middel til brug ved fremgangsmåden, hvilket middel er ejendommeligt ved det i krav 2 anførte.

De for fremstillingen af de antimikrobielle midler ifølge opfindelsen til grund liggende produkter sker hensigtsmæssigt i smeltemassen ved opvarmning af en ved det nævnte forhold mellem reaktionsdeltagerne defineret blanding af forud tørret ε-caprolactam og frisk destilleret N-alkylalkandiamin til ca. 250°C, idet reaktionstiderne ligger mellem 3 og 20 timer. Reaktionsprodukterne fremkommer herved som vandklare, tyndt flydende smeltemasser, som efter afkøling stivner til hvide, i vand og organiske opløsningsmidler tungt-opløselige faste stoffer, som efter passende formaling kan anvendes uden yderligere rensning. Reaktionen kan dog også foretages i nærværelse af højtkogende, ikke-reaktive opløsningsmidler.

Reaktionsprodukterne kan, på grund af deres fremstillingsmetode og analogiforholdene til de i tysk patentanmeldelse P 19 20 492.3 beskrevne reaktionsprodukter af ε-caprolactam med alkylaminer, opfattes som oligomere blandinger med den almene strukturformel



hvor R, R' og n har den nævnte betydning, og m kan være et tal fra 1-10, uden at der dog skal følge en begrænsende definition af denne struktur.

De som udgangsprodukter tjenende N-alkylalkandiaminer er fra litteraturen bekendte produkter. De kan f.eks. fås ved selektiv alkylering af tilsvarende diaminer eller ved reaktion af alkylaminer med acrylnitril og påfølgende hydrering (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. udgave, bind 11/1, S. 564, fransk patent nr. 1.351.793). Særlig betydning som udgangsaminer har N-alkyl-1,3-propandiaminerne, da de af dem fremstillede reaktionsprodukter med ε-caprolactam har særligt værdifulde egenskaber, og disse aminer blandt andet er teknisk lettilgængelige. Ved disse tekniske diaminer drejer det sig i det væsentlige om sådanne, hvis alkylgrupper er

fortrinsvis ligekædede, mættede eller umættede, og hvis alkylgrupper stammer fra de tilsvarende fedtsyrer, som f.eks. laurinsyre, myristinsyre, palmit-oleinsyre, palmitinsyre, stearinsyre, oliesyre, linolsyre eller fra blandinger af de nævnte fedtsyrer, som de f.eks. fås af kokosfedt, talg, soyaolie, linolie, palmeolie, raps- og roeolie, fiske- og hvalolier, samt deres hydreringsprodukter.

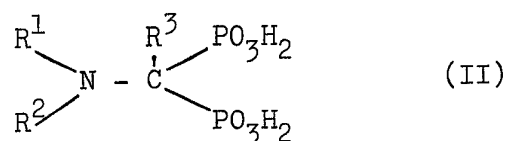
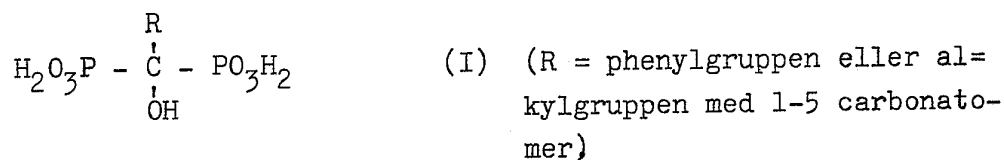
Med henblik på den antimikrobielle virksomhed har sådanne reaktionsprodukter vist sig særlig egnede, som er afledt af N-alkylalkandiaminer med den nævnte almene formel, hvis alkylgruppe R har 12-14 carbonatomer, og hvor R' er hydrogen. Fremdeles har det med henblik på de antimikrobielle egenskaber vist sig fordelagtigt, når i reaktionsprodukterne molforholdet af N-alkylalkandiamin:ε-caprolactam udgør 1:1 til 1:5, men navnlig 1:1 til 1:3. Som allerede anført ovenfor har desuden sådanne reaktionsprodukter særlig betydning, som afledes af N-alkylalkandiaminer med den nævnte almene formel, hvor n er 3, d.v.s. af N-alkyl-1,3-propandiaminer.

Som omsætningsprodukter ifølge opfindelsen skal eksempelvis nævnes reaktionsprodukter af ε-caprolactam med N-dodecyl-1,2-ethandiamin 5:1, N-kokosalkyl-1,2-ethandiamin 3:1, N-dodecyl-N-ethyl-1,3-propandiamin 3:1, N-decyl-1,4-butandiamin 2:1, N-talgalkyl-1,4-butandiamin 10:1, N-dodecyl-1,5-pentandiamin 5:1, N-tetradecyl-1,6-hexandiamin 3:1, N-hexadecyl-1,6-hexandiamin 4:1, navnlig dog sådanne med N-decyl-1,3-propandiamin 3:1, N-dodecyl-1,3-propandiamin 1:1, N-dodecyl-1,3-propandiamin 2:1, N-dodecyl-1,3-propandiamin 4:1, N-dodecyl-1,3-propandiamin 5:1, N-kokosalkyl-1,3-propandiamin 3:1, N-kokosalkyl-1,3-propandiamin 1:1, N-kokosalkyl-1,3-propandiamin 2:1, N-tetradecyl-1,3-propandiamin 3:1, N-hexadecyl-1,3-propandiamin 3:1, N-octadecyl-1,3-propandiamin 3:1, N-talg-1,3-propandiamin 3:1, N-hydrotalg-1,3-propandiamin 3:1.

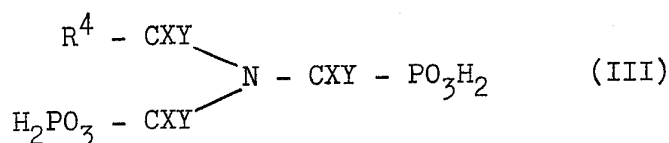
De produkter, der skal anvendes som antimikrobielle midler til vandkonservering, kan alene bestå af omsætningsprodukterne af ε-caprolactam og N-alkylalkandiaminer. De kan dog også foruden disse virksomme stoffer indeholde andre tilsætningsmidler, som vandafhærdningsmidler, rustbeskyttelsesmidler, kompleksdannere og andre hjælpestoffer.

Som kompleksdannere kan uorganiske kompleksdannere som polymere phosphater eller organiske kompleksdannere, som f.eks. nitrilotrieddikesyre eller ethylendiamintetraeddikesyre finde anvendelse.

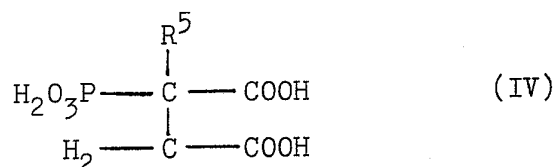
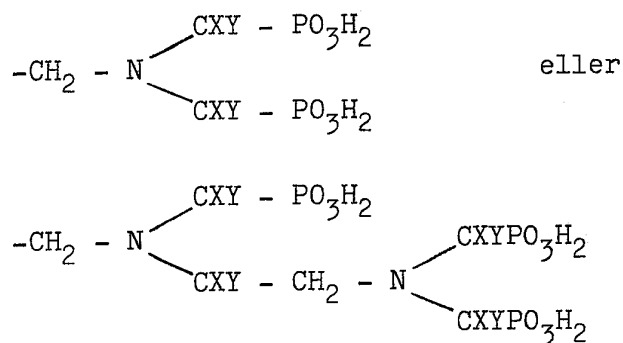
Fortrinsvis anvender man dog som kompleksdannere phosphorsyre, som danner komplekser med divalente metaller. De phosphorsyrer, der særligt kommer i betragtning, svarer til dem, der er angivet med følgende almene formler:



$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  er et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer,  $\text{R}^3$  er et hydrogenatom eller alkylgruppen med 1-4 carbonatomer eller phenylgruppe.



X og Y er et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer,  $\text{R}^4$  er en  $-\text{PO}_3\text{H}_2-$  eller en gruppe med formlen



$\text{R}^5$  er et hydrogenatom, en methylgruppe eller en  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ -gruppe.

Som hydroxyalkandiphosphonsyre ifølge formel I kan f.eks. anvendes 1-hydroxypropan-, 1-hydroxybutan-, 1-hydroxypentan-, 1-hydroxyhexan-1,1-diphosphonsyre samt 1-hydroxy-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsyre og fortrinsvis 1-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre. Som phosphonsyrer med den almene formel II kommer f.eks. 1-aminoethan-, 1-amino-1-phenylmethan-, dimethylaminoethan-, dimethylaminobutan-, diethylaminomethan-, propyl- og butylaminomethan-1,1-diphosphonsyre i betragtning. Eksempler på phosphonsyrer med den almene formel III er aminotrimethylenphosphonsyre, ethylendiamintetramethylenphosphonsyre, diethylentriaminpentamethylenphosphonsyre og aminotri-(2-propylen-2-phosphonsyre). Som phosphonsyrer med den almene formel IV kan phosphonravsyre, 1-phospon-1-methylravsyre og 2-phosponbutan-1,2,4-tricarbonsyre anvendes.

I stedet for de anvendte phosphonsyrer kan også deres vandopløselige salte, som navnlig natrium-, kalium-, ammonium- eller alkanolaminsalte, anvendes. Phosphonsyrerne kan anvendes alene eller i blanding. Navnlig har her en blanding af 1-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre og aminotrimethylenphosphonsyre i blandingsforholdet 4:1 til 1:4 vist sig egnet.

Phosphonsyrerne eller deres vandopløselige salte er indeholdt i de antimikrobielle midler i en sådan mængde, at de per liter af det industri- eller brugsvand, der skal behandles, indeholder 0,2 mg til  $1\frac{1}{2}$  gange den mængde, der er nødvendig til fuldstændig kompleksdannelse af de i systemet værende hårdhedsdannere.

Man fandt, at den ovenangivne kombination mellem phosphonsyre og biocid-komponenterne udviser en række fordele. Vægtforholdet mellem phosphonsyrekomponenterne og biocid-komponenterne kan ligge mellem 1:10 til 10:1. Fortrinsvis anvendes dog et forhold fra 3:1 til 1:3. Det med midlerne ifølge opfindelsen behandlede vand skal have et indhold af phosphonsyre mellem 0,2 og 20 g/m<sup>3</sup> og et indhold af biocid mellem 0,5 og 50 g/m<sup>3</sup>.

Som egnede korrosionsmidler (inhibitorer) skal nævnes vandopløselige orthophosphater, idet mono-, di- eller trialkaliphosphater kan anvendes. Fremdeles kommer vandopløselige zinksalte som zinksulfat eller zinknitrat i betragtning, som kan tilsættes i stedet for orthophosphorsyrerne, dog fortrinsvis samtidig med orthophos-

phaterne. Andre inhibitorer, som eventuelt ligeledes kan finde anvendelse, er alkalinitriter, som kalium- eller navnlig natriumnitrit. Ligeledes kommer en tilsætning af alkalisisilikater som kalium- eller natriumsilikat i betragtning. Inhibitorerne tilsættes i mængder på fra 0,5 til 200 mg, fortrinsvis 1 til 50 mg/l. De enkelte tilsætningsstoffer kan oparbejdes til faste blandinger. Man kan dog også fremstille opløsninger af disse, som undertiden tilføres vandet i den ønskede mængde. Det frembyder ikke vanskeligheder at indstille disse produkter enten ved yderligere tilsætning af alkali eller ved valg af et egnet mono-, di- eller trialkaliphosphat, således at der samtidigt kan opnås en vis pH-værdi-regulering af det behandlede vand, hvis dette ønskes eller er nødvendigt.

Fordelene ved kombination af de ovenfor beskrevne biocider med phosphonsyrekomponenterne beror blandt andet på det forstærkede synergistiske angreb af biocidet på det biologiske materiale. Dette fører til meget hurtig nedbrydning af bevoksningen. Omvendt bliver på grund af biocidkomponenterne den dispergerende virkning af phosphonsyrerne samt den korrosionsbeskyttende virkning begunstiget. På grund af de meget lave doseringer af såvel phosphonsyrekomponenterne som af biocidkomponenterne finder der en minimal belastning af vandreservoiret sted. Ved den adsorptive binding af biocidkomponenterne til det biologiske materiale finder der desuden en yderligere forringelse af de indeholdte skadelige stoffer i vandreservoiret sted. Desuden er biocidkomponenterne ved passende fortynding biologisk nedbrydelige.

De i det følgende anførte eksempler skal nærmere belyse opfindelsen, uden dog at begrænse denne.

#### Eksempler.

1) Til undersøgelserne af den antimikrobielle og algicide virksomhed fremstillede man først en række reaktionsprodukter efter følgende fremgangsmåde. En blanding af forud tørret  $\epsilon$ -caprolactam og N-alkyl-1,3-propandiamin i det angivne mængdeforhold opvarmedes under livlig omrøring og indledning af tørret nitrogen ved 250°C. Blandingen henstod så 3-20 timer ved denne temperatur. Efter at reaktionen var endt, blev der i enkelte tilfælde anlagt et vakuum i  $\frac{1}{2}$  time, for derved at afdestillere ikke forbrugt N-alkyl-1,3-

propandiamin. Som reaktionsprodukter fik man vandklare, tyndtflydende smeltemasser, som efter afkøling stivnede til hvide faste stoffer. Disse i vand og organiske opløsningsmidler tungtopløselige produkter formaledes uden yderligere rensning til pulvere og brugtes til de anvendelsestekniske prøver. I den følgende tabel 1 er anført de fremstillede stoffer, kendetegnet ved deres alkylgruppe, reaktionstiden, eventuelt det anlagte vakuum ved fjernelse af ikke forbrugt diamin og de analytiske data.

Tabel 1

Stof	Alkylgruppe	<u>N-alkyl-1,3-propandiamin</u> $\epsilon$ -caprolactam	reakt. h	Vak. h	$N_{Kj}$ %	$N_{Titr.}$ %
A	dodecyl	1:1	5	0,5	11,80	7,10
B	dodecyl	1:3	20	0	11,16	4,70
C	kokosalkyl	1:3	20	0	11,02	4,60
D	tetradecyl	1:3	20	0	10,80	4,35

2) Til fastsættelse af den antimikrobielle virksomhed hos de i ovenstående tabel 1 nævnte reaktionsprodukter af  $\epsilon$ -caprolactam med N-alkyl-1,3-propandiamin bestemtes deres hæmmende virkning overfor nogle i det følgende anførte udvalgte bakterier og skimmelsvampe, samt overfor kim i inficeret brugsvand.

- 1) Escherichia coli
- 2) Pseudomonas fluorescens
- 3) Aerobacter aerogenes
- 4) Fusarium spec.
- 5) Cladosporium herbarum
- 6) Blandinger af inficeret vand fra 3 køletårne
- 7) Blandinger af inficeret vand fra 3 vaskeindretninger til kli-  
maanlæg

Til sammenligning tog man en i handelen værende kvaternær ammoniumforbindelse E (alkyl<sub>C<sub>10-14</sub></sub> - dimethyl-benzylammoniumchlorid, Benzalkon A) med i forsøgene.

Hæmningskoncentrationen hos de undersøgte produkter bestemtes ved hjælp af fortyndingsprøven ifølge retningslinierne til prøvning af kemiske desinfektionsmidler, udgivet af det tyske selskab for hygiejne og mikrobiologi (1959). Forsøgene udførtes i reagensglas, som var fyldt med standard-I-bouillon (Merck) eller med ølurt (8° Bg) i en fortynding af 1:5 med ledningsvand. Efter tilsætning af det virksomme stof udgjorde næringsopløsningsvoluminet i reagensglassene 10 ml. I tilslutning hertil podedes glassene med 0,1 ml prøvekim suspension. De podede reagensglas udrugedes ved bakterier 3 dage ved 37°C og ved skimmelsvampe 6 dage ved 30°C i rugeskab. I tilknytning hertil bestemtes hvilke af de næringsmediet tilførte stofkoncentrationer, der netop kunne ændre kimenes vækst fuldstændigt. Den således bestemte værdi betegnedes som hæmningskoncentration. Undersøgelsen gennemførtes i følgende koncentrationsintervaller:

5.000 ppm, 2.500 ppm, 1.000 ppm, 750 ppm, 500 ppm, 250 ppm, 100 ppm, 50 ppm, 25 ppm, 10 ppm, 7,5 ppm, 5 ppm, 2,5 ppm, 1 ppm.

Ved dette fortyndingsforsøg bestemtes de i den følgende tabel 2 angivne hæmningskoncentrationer hos de enkelte produkter overfor de angivne kim.

Tabel 2

Stof	Hæmningskoncentrationer i ppm						
	<u>Anvendt podekim eller testprodukt</u>						
	1	2	3	4	5	6	7
A	2,5	5	2,5	10	10	5	5
B	5	7,5	5	25	25	7,5	7,5
C	5	20	10	25	50	10	10
D	7,5	50	25	50	50	50	50
E	10	150	50	100	50	200	150

Af tabellen fremgår den stærke hæmningsvirkning hos de virksomme stoffer ifølge opfindelsen på overbevisende måde.

3) Hæmningsvirksomheden overfor alger bestemtes i cylindriske skå-

le under intensiv luftning. I skålene blev der tilsat 100 ml af en med stigende mængder af det virksomme stof behandlet næringsopløsning og 4 ml af en blandingssuspension af

Scenedesmus obliquus og

Chlorella vulgaris

Næringsopløsningen havde følgende sammensætning:

Ammoniumchlorid	0,1 g
Natriumnitrat	1,0 g
Dikaliumhydrogenphosphat	0,25 g
Magnesiumsulfat kryst.	0,5 g
Calciumchlorid	0,1 g
Ferrichlorid	0,003g

til 1.000 ml destilleret vand. Næringsopløsningens pH-værdi var 7,2. Undersøgelserne gennemførtes i følgende koncentrationsintervaller af det virksomme stof: 10 ppm, 7,5 ppm, 5 ppm, 2,5 ppm, 2 ppm, 1,5 ppm, 1 ppm, 0,75 ppm, 0,5 ppm og 0,25 ppm. De ved bedømmelsen efter 7 dage fremkomne hæmningskoncentrationer er angivet i følgende tabel 3.

Tabel 3

Hæmningsvirkning af algevæksten

<u>Stof</u>	<u>Hæmningskoncentration i ppm</u>
A	0,5
B	0,75
C	1
D	2,5
E	1,5

Også overfor alger udviser de virksomme stoffer ifølge opfindelsen en udmærket hæmningsvirkning, som det fremgår af tabel 3.

## 4) Hæmningen af væksten af sulfatreducerende bakterier.

Hæmningskoncentrationerne bestemtes i 50 ml små flasker med skrue-  
lukke. Flaskerne fyldtes med en for væksten af de sulfatreduceren-  
de bakterier optimal næringsopløsning af følgende sammensætning:  
Natriumlactat 4,0 g, gærekstrakt 1,0 g, ascorbinsyre 0,1 g, kry-  
stallinsk magnesiumsulfat 0,5 g, dikaliumhydrogenphosphat 0,2 g,  
ferriammoniumallun 0,1 g, natriumchlorid 2 g på 1.000 ml destille-  
ret vand. pH-værdien af næringsopløsningen var 7,4.

Efter tilsætning af de virksomme stoffer, der skulle undersøges i  
de forskellige koncentrationer, blev der podet med 1 ml af en ren-  
kultur af

*Desulfovibrio desulfuricans*

og herefter blev der udruget ved 37°C i 4 uger. Undersøgelserne  
gennemførtes i følgende koncentrationsområder:

100 ppm, 50 ppm, 40 ppm, 30 ppm, 20 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 2,5 ppm og  
1 ppm.

Ved dette forsøg bestemtes de i den følgende tabel 4 angivne hæm-  
ningskoncentrationer for de enkelte produkter.

Tabel 4

Hæmning af væksten af *Desulfovibrio desulfuricans*

Stof	Hæmningskoncentration i ppm
A	2,5
B	5
C	10
E	40

Også dette forsøg viser den udmærkede virkning af stofferne ifølge  
opfindelsen.

5) I dette forsøg prøvede man skumforholdene af de virksomme stoffer ifølge opfindelsen og af det i handelen værende stof E. Undersøgelsen foretoges i overensstemmelse med prøvningen efter DIN 53 902. I en målecylinder indførtes der hver gang 200 ml af opløsningen af det stof, der skulle prøves i forskellige koncentrationer under undgåelse af skumudvikling. Derefter indførtes der med et skumstempel 100 regelmæssige stød. 1 minut efter, at skumfrembringelsen var endt, aflæstes det over væsken stående skumvolumen. De derved fremkomne værdier er angivet i følgende tabel 5.

Tabel 5

Bestemmelse af skumvoluminet i afhængighed af koncentrationen af opløsningerne af det virksomme stof.

Stof	ved 5 ppm	ved 10 ppm	ved 25 ppm	ved 50 ppm	ved 100 ppm
A	0	0	10	20	50
B	0	0	15	20	60
C	0	0	10	25	50
E	5 - 10	25	50	100	400

Af tabellen fremgår på overbevisende måde den, i forhold til det i handelen værende sammenligningsprodukt, meget ringe opskumning af de virksomme stoffer ifølge opfindelsen.

6) Kølecirkulationsvandet i et dampkraftanlæg med et indhold af  $6.000 \text{ m}^3$  og en tilførsel i timen af  $150 \text{ m}^3$  samt en cirkulation af  $11.000 \text{ m}^3/\text{timen}$  ved ca. 3 ganges inddampning blev i en varighed af 6 måneder behandlet med en blanding af 1-hydroxyethan-1,1-diphosphorsyre og aminotrimethylenphosphorsyre (vægtforhold 1:1). Den tilsatte mængde udgjorde  $4 \text{ g/m}^3$ . Til trods for en god korrosions- og stenbeskyttelsesvirkning optrådte stadig forstyrrelser ved bevoksning af kondensatoren med slimdannende bakterier. Der fulgte derfor en yderligere dosering med  $30 \text{ g/m}^3$  af et i handelen værende til dette formål anbefalet biocid på basis af en kvaternær ammoniumforbindelse. Resultatet var dog utilfredsstillende.

Derpå anvendtes der et middel ifølge opfindelsen, bestående af en blanding af l-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre, aminotrimethylenphosphonsyre og et reaktionsprodukt af  $\epsilon$ -caprolactam og dodecylpropylendiamin til vandbehandlingen. Tilsætningsmængden af phosphonsyre udgjorde til stadighed  $1,5 \text{ g/m}^3$ , medens biocidet var tilsat i en mængde på  $2,5 \text{ g/m}^3$ . I løbet af 5 måneder optrådte der i kølecirkulationsvandet ingen art forstyrrelser mere. Der fandt ingen forøgelse sted af koncentration og ingen kimvækst.

7) Kølecirkulationsvandet i et dampkraftanlæg behandlede i længere tid med en blanding af phosphonsyre, som beskrevet i eksempel 6, afsnit 1. Til trods for denne behandling fik man efter nogen tid i cirkulationssystemet slimagtige belægninger. Analysen viste, at belægningerne indeholdt ca. 6% organisk stof og 18% calciumcarbonat samt ca. 2% jernoxid. Derpå behandlede systemet med et kombinationsprodukt, som indeholdt l-hydroxyethan-1,1-diphosphonsyre og aminotrimethylenphosphonsyre, til stadighed i form af natriumsalte og et reaktionsprodukt af  $\epsilon$ -caprolactam med N-kokosalkyl-1,2-ethandiamin. Forholdet af phosphonsyrekomponenterne:biocidkomponenterne udgjorde 1:2. Midlet anvendtes i en mængde af  $10 \text{ g/m}^3$ . Straks ved begyndelsen af behandlingen analyseredes indholdet i cirkulationsvandet af uklarørende stoffer ved bestemte tidspunkter for, at man kunne kontrollere behandlingens virkning. Man fik følgende værdier:

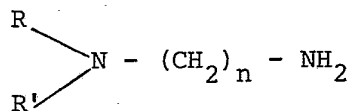
<u>t</u>		<u><math>\text{g/m}^3</math> uklarhedsstof</u>	
8 <sup>00</sup>	1. dag	0,8	begyndelsesværdi
12 <sup>00</sup>		4,2	
16 <sup>00</sup>		9,7	
0 <sup>00</sup>		9,3	
8 <sup>00</sup>	2. dag	8,4	
12 <sup>00</sup>		8,2	
16 <sup>00</sup>		7,3	
10 <sup>00</sup>	3. dag	5,4	
10 <sup>00</sup>	4. dag	3,0	
10 <sup>00</sup>	5. dag	1,2	

Analyseresultaterne viser, at indholdet af uklargørende stoffer på grund af nedbrydningen af den biologiske bevoksning på grund af den mikrobicide virkning først forstærkes. Derefter tager den stadig af, fordi der ikke opstår nye belægnings.

P a t e n t k r a v .

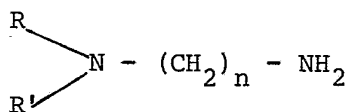
-----

1. Fremgangsmåde til konservering af industri- og brugsvand, k e n d e t e g n e t ved, at der pr. liter af vandet, som skal behandles, sættes 0,001 - 0,01 g af et reaktionsprodukt af  $\epsilon$ -caprolactam med N-alkylalkandiaminer med den almene formel



hvor R er en lige- eller forgrenet-kædet, mættet eller umættet alifatisk carbonhydrogengruppe med 10-18 carbonatomer, R' er hydrogen eller en alifatisk carbonhydrogengruppe med 1-4 carbonatomer, n er et helt tal fra 2-6, fortrinsvis 3, og idet det molare forhold af reaktionsdeltagerne N-alkylalkandiamin: $\epsilon$ -caprolactam er 1:1 til 1:10, og reaktionen er gennemført i løbet af 3-20 timer ved temperaturer over 180°C, fortrinsvis 250°C.

2. Middel til brug ved fremgangsmåden ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved et indhold af reaktionsprodukter af  $\epsilon$ -caprolactam med N-alkylalkandiaminer med den almene formel



hvor R er en lige- eller forgrenet-kædet, mættet eller umættet alifatisk carbonhydrogengruppe med 10-18 carbonatomer, R' er hydrogen eller en alifatisk carbonhydrogengruppe med 1-4 carbonatomer, n er et helt tal fra 2-6, fortrinsvis 3, og idet det molare forhold af reaktionsdeltagerne N-alkylalkandiamin:ε-caprolactam er 1:1 til 1:10, og reaktionen er gennemført i løbet af 3-20 timer ved temperaturer over 180°C, fortrinsvis 250°C.

3. Middel ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at kædelængden i de nævnte reaktionsprodukter af den alifatiske carbonhydrogen-gruppe R er 12-14 carbonatomer.

4. Middel ifølge krav 2 og 3, k e n d e t e g n e t ved, at R' i de nævnte reaktionsprodukter er hydrogen.

5. Middel ifølge krav 2-4, k e n d e t e g n e t ved, at det molare forhold af N-alkylalkandiamin:ε-caprolactam er 1:1 til 1:5, fortrinsvis 1:1 til 1:3.

6. Middel ifølge krav 2-5, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionen til fremstilling af de nævnte reaktionsprodukter er foretaget i smeltmassen.

7. Middel ifølge krav 2-6, k e n d e t e g n e t ved et indhold af reaktionsprodukter af ε-caprolactam med N-alkyl-1,3-propandiaminer af formlen  $RHN-(CH_2)_3-NH_2$ , hvor R er en lige- eller forgrenet-kædet, mættet eller umættet alifatisk carbonhydrogengruppe med 10-18, fortrinsvis 10-14 carbonatomer, og idet det molare forhold mellem reaktionsdeltagerne N-alkyl-1,3-propandiamin :ε-caprolactam er 1:1 til 1:5, fortrinsvis 1:1 til 1:3, og at reaktionen er gennemført i løbet af 3-20 timer ved temperaturer over 180°C, fortrinsvis 250°C.

8. Middel ifølge krav 2-7, k e n d e t e g n e t ved et indhold af reaktionsprodukter af dodecyl-1,3-propandiamin og ε-caprolactam i det molare forhold 1:1.

9. Middel ifølge krav 2-7, k e n d e t e g n e t ved et indhold af reaktionsprodukter af dodecyl-1,3-propandiamin og  $\epsilon$ -caprolactam i molforholdet 1:3.
10. Middel ifølge krav 2-7, k e n d e t e g n e t ved et indhold af reaktionsprodukter af kokosalkyl-1,3-propandiamin og  $\epsilon$ -caprolactam i det molare forhold 1:3.
11. Middel ifølge krav 2-7, k e n d e t e g n e t ved et indhold af reaktionsprodukter af tetradecyl-1,3-propandiamin og  $\epsilon$ -caprolactam i det molare forhold 1:3.
12. Middel ifølge krav 2-11, k e n d e t e g n e t ved, at det udelukkende består af reaktionsproduktet af  $\epsilon$ -caprolactam og N-alkylalkandiamin.

Fremdragne publikationer:

DK patent nr. 102608  
FR patent nr. 1598048  
SE ansøgning nr. 5079/69 (fremlæggeskrift nr. 353516)  
US patent nr. 3639645.