



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28.VIII.1963 (P 102 461)

Pierwszeństwo: 01.VII.1963 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Opublikowano: 20.XII.1966

Kl. 30 i, 1

MKP A 61 I 1/00

UKD

BIBLIOTEKA

Współtwórcy wynalazku: Stanley Joseph Buckman, John Dominic Pera,
Fred William Rath

Właściciel patentu: Buckman Laboratories, Inc., Memphis (Stany Zjed-
noczone Ameryki)

**Sposób hamowania rozwoju drobnoustrojów w cieczach przemys-
łowych zawierających wodę**

1

Wynalazek dotyczy sposobu hamowania rozwoju drobnoustrojów w cieczach przemysłowych zawierających wodę, występujących w rozmaitych procesach przemysłowych. Wynalazek dotyczy zwłaszcza sposobu hamowania rozwoju i rozmnażania drobnoustrojów wytwarzających śluz i innych drobnoustrojów występujących w procesach przemysłowych, w których stosuje się wodę i substancje atakowane przez drobnoustroje, a w których drobnoustroje te występują w samym procesie technologicznym i wpływają na jakość produktu końcowego.

Wiadomo, że istnieje wiele substancji, które w stanie wilgotnym lub też po dodaniu wody są atakowane przez drobnoustroje. Miazga drzewna, skrobia, roztwory białek, skóry surowe, garbniki roślinne i inne substancje są uszkodzane na skutek działalności bakterii i innych drobnoustrojów, lub też są uszkodzane przez wydzielane przez nie enzymy.

Śluz składa się z produktów rozkładu i przemiany materii drobnoustrojów. Może on mieć postać ciagliwą, postać pasty, gumy, tapioki, lub też może być twardy albo zrogowaciały. Śluz ma charakterystyczny zapach różny od zapachu zawiesin, w których jest on tworzony. Drobnoustroje wytwarzające śluz są przeważnie rozmaitymi rodzajami bakterii przetrwalnikujących lub nieprzetrwalnikujących, zwłaszcza form otoczkowych, mających otoczkę w postaci galaretki. Drobnoustroje

2

tworzące śluz mogą być również bakteriami nitkowatymi, grzybami nitkowatymi typu pleśniowego, drożdżami i organizmami o charakterze drożdży.

Poza względami natury sanitarnej, w browarach, winiarniach, mleczarniach, wytwórniach papieru i innych zakładach przemysłowych śluz może powodować zatykanie sit, zwłaszcza sit papierniczych, zmniejszając ich wydajność. Jeżeli duże ilości śluzu zostają wprowadzone do papieru, wówczas obniża się jego wytrzymałość mechaniczną, na skutek czego papier ten zrywa się, nieraz już podczas wytwarzania. Powoduje to w fabryce papieru konieczność zatrzymania maszyn papierniczych w celu przeprowadzenia taśmy po odpowiednim torze. Ponadto śluz powoduje powstawanie plam, dziur i przebarwień papieru i może być powodem niepożądanego zapachu.

W celu kontrolowania i zmniejszenia wzrostu drobnoustrojów tworzących śluz, stosuje się powszechnie czynniki chemiczne. Dodaje się więc rozmaite związki chemiczne do wyżej wymienionych, zawierających wodę cieczy. Podczas badań nad drobnoustrojami tworzącymi śluz stwierdzono, że liczne odmiany bakterii i grzybów są powodem powstawania śluzu i z tych względów trzeba w wielu wypadkach stosować kilka substancji równocześnie, aby zahamować wzrost wszystkich tych drobnoustrojów. Z tych względów jest rzeczą niezmieennie pożądaną, by znaleźć jeden zabieg che-

miczny mogący służyć do hamowania wzrostu rozmaitych rodzajów drobnoustrojów występujących zwłaszcza w miazgach papierniczych, oraz ogólnie przy produkcji papieru.

Przy produkcji miazgi papierniczej i papieru znaczną trudność w zwalczaniu drobnoustrojów stanowi to, że ciecz występująca przy tej produkcji różni się znacznie między sobą odnośnie zawartości suchej masy. Zawierają bowiem od 0,1 do 50,0% wagowych materiału celulozowego. Wiele z czynników chemicznych stosowanych do hamowania wzrostu drobnoustrojów jest selektywnie absorbowanych na włóknach, na skutek czego czynniki te ulegają dezaktywacji. Stąd też czynnik mający służyć do kontrolowania wzrostu drobnoustrojów w miazdze papierniczej i generalnie przy produkcji papieru powinien z jednej strony umożliwiać kontrolowanie wzrostu różnych rodzajów drobnoustrojów, a ponadto nie powinien być absorbowany na włóknach celulozowych.

W procesach przemysłowych proponowano już stosowanie chlorowcowanych ketonów do hamowania wzrostu drobnoustrojów. Jednym z tych chlorowcowanych ketonów jest 2-bromoacetofenon. Pomimo, że te związki są mniej lub więcej aktywne wobec drobnoustrojów tworzących śluz, najbardziej aktywne z nich wykazują jednak znaczne wady. Najważniejszą wadą jest to, że są to substancje powodujące łzawienie. Pracownicy stykający się z tymi substancjami lub roztworami zawierającymi je, muszą więc być wyposażeni w maski przeciwgazowe. Małe ilości tych związków dodane do miazgi papierniczej ulatniają się lub też odparowane zostają z parą wodną, na skutek czego pracownicy obsługujący maszynę papierniczą są również narażeni na ich działanie. Związki te drażnią ponadto skórę.

Dla celów rolniczych, na przykład do wyjaławiania gleby oraz jako dodatki do wody chłodniczej stosowano nitropochodne 2-bromoacetofenonów. Związki te mają barwę żółtą, na skutek czego w przypadku użycia ich dla celów papierniczych zabarwiają one produkt. Pomimo, że właściwości powodujące łzawienie tych związków nitrowych są mniejsze niż niepodstawionych 2-bromoacetofenonów, trzeba jednak stosować znaczne środki ostrożności w przypadku ich użycia. Nitropochodne acetofenonów są bowiem substancjami drażniącymi skórę w silniejszym stopniu niż niepodstawione bromoacetofenony.

Zadaniem sposobu według wynalazku jest opracowanie sposobu hamowania wzrostu i rozmnażania drobnoustrojów nie wykazującego wyżej opisanym niedogodności, zwłaszcza hamowania rozwoju wzrostu drobnoustrojów tworzących śluz w miazdze papierniczej.

Dalszym celem wynalazku jest zastosowanie tylko jednego aktywnego związku hamującego rozwój drobnoustrojów który daje się przy tym usunąć z gotowego produktu za pomocą wody.

Według wynalazku do cieczy zawierających wodę i substancje atakowane przez drobnoustroje dodaje się jednopodstawną 2-bromoacetofenonu o ogólnym wzorze 1, w ilościach potrzebnych do zahamowania wzrostu drobnoustrojów tworzących

śluzu. We wzorze 1 symbol R może oznaczać grupę hydroksylową, metoksylową, acetoksylową. W przypadku gdy R oznacza grupę metoksylową pierścień może być podstawiony w położeniu orto, meta lub para, natomiast gdy oznacza grupę hydroksylową lub acetoksylową może być podstawiony w położeniu meta lub para. Praktycznie biorąc najlepiej stosować jedno podstawione pochodne 2-bromoacetofenonu o ogólnym wzorze 2, w którym n i n¹ oznaczają liczby od 0—1, przy czym gdy n oznacza 0 to n¹ oznacza również 0, natomiast gdy n oznacza 1 a n¹ oznacza 0 to podstawnik zawierający te symbole może znajdować się w położeniu orto, meta lub para, a gdy n i n¹ oznaczają 0, lub gdy n i n¹ oznaczają 1 to podstawnik zawierający te symbole może znajdować się w położeniu meta lub para, w ilościach wystarczających do zahamowania wzrostu drobnoustrojów. Do cieczy zawierających wodę można dodawać 2-bromoacetofenony podstawione grupą hydroksylową, zwłaszcza w ilościach 0,1—500 części na milion, natomiast w przypadku pochodnych metoksylowych i acetoksylowych można dodawać odpowiednio 0,2—250 części na milion. Stwierdzono, że wyżej wymienione pochodne 2-bromoacetofenonu są aktywne względem drobnoustrojów zarówno w roztworach kwaśnych jak i alkalicznych.

Pochodne podstawione w położeniu orto, 2-bromo-o-hydroksyacetofenon i 2-bromo-o-acetoksyacetofenon są znacznie mniej aktywne względem drobnoustrojów niż 2-bromo-o-metoksyacetofenon. Największa różnica w aktywności występuje pomiędzy tymi pochodnymi przy wartości pH = 6,5 i 7,5. Dotychczas nie wiadomo czym można tłumaczyć to zjawisko. Wiadomo jedynie, że 2-chlorowcohydroksyacetofenony reagują tworząc kumaryny. Reakcja ta zachodzi szczególnie łatwo w roztworach alkalicznych (Chemistry of Carbon Compounds, E. H. Rodd, tom IV^a, str. 169 i 181, Elsevier Publishing Company, New York, 1957). Pochodna acetoksy hydralizuje łatwo w tych samych warunkach tworząc o-podstawną pochodnej hydroksylowej. Z drugiej strony grupa metoksylowa jest trwała i nie reaguje w podobny sposób w normalnych warunkach.

Związki stosowane według wynalazku można otrzymywać znanymi sposobami. Najczęściej stosowanym sposobem jest bromowanie odpowiednich o-, m-, lub p-, podstawnych acetofenonów stosując molarne ilości bromu i pochodnej acetofenonu. Można stosować przy reakcji rozpuszczalniki takie jak dwusiarczek węgla, chloroform, kwas octowy lodowaty. Reakcję można prowadzić w temperaturach 0—25°C. Położenie 2 acetofenonu jest położeniem alfa w stosunku do grupy karbonylowej i jest położeniem najbardziej podatnym na bromowanie. Z tego względu otrzymuje się dobre wydajności 2-bromoacetofenonu. W niektórych przypadkach należy powziąć pewne środki ostrożności aby zapobiec bromowaniu w pierścieniu. Przy użyciu bezwodnego, lodowatego kwasu octowego jako rozpuszczalnika (Buu-Hoi, Xuong and Levit, Journal of the Chemical Society, 1954, 1034—1038) brom skierowany zostaje wyłącznie w

położenie 2, podczas gdy obecność nawet małych ilości wody powoduje bromowanie pierścienia. Należy unikać nadmiaru bromu w tych reakcjach aby zapobiec polibromowaniu związków.

2-bromoacetofenon podstawiony grupami acetyksy w pierścieniu może być otrzymany przez reakcję odpowiednich hydroksyaceto-fenonów z czynnikiem acylującym takim jak bezwodnik octowy lub chlorek acetylu. Inne sposoby opisano również w literaturze, lecz wyżej opisane dwa sposoby są w praktyce najlepsze.

2-bromoacetofenony nie mogą być jednoznacznie scharakteryzowane przez analizę bromową, gdyż mogą występować rozmaite izomery zawierające brom w pierścieniu i mające identyczne ilości bromu. Podczas prób określenia struktury poszczególnych związków stosowano pomiary temperatury topnienia, analizę bromową, analizę w ultrafiolecie i podczerwieni. Stwierdzono, że podstawienie acetofenonu bromem w położeniu 2 powoduje zwiększenie długości fali absorbowanej przez grupę karbonylową od około 5 do 15 milimikronów i powoduje obniżenie molarnego współczynnika ekstynkcji od 500 do 3500. W podczerwieni maksimum absorpcji występujące dla acetofenonów przy długości fali około 10,4 mikronów i zostaje przesunięte do 10,0–10,1 mikrona, jeżeli związki te zostaną podstawione bromem w położeniu 2.

2-bromo-m-hydroksyaceto-fenon jest związkiem nowym. Sposób jego wytwarzania i właściwości opisano w przykładzie I.

2-bromoacetofenony stosowane w sposobie według wynalazku są rozpuszczalne w wodzie tylko w małych ilościach. Mogą być one dodawane w rozmaitych procesach technologicznych w postaci stałej lecz lepiej jest je stosować w postaci roztworów w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak alkohole, ketony, estry, eter, glikole, eter, formamid i dwumetyloformamid. Ogólnie korzystniej jest stosować rozpuszczalniki polarne, lecz w niektórych przypadkach mogą być stosowane chlorowcowane węglowodory i węglowodory takie jak toluen i heksan. Stopień zdyspersgowania 2-bromoacetofenonów może być zwiększony zarówno w rozpuszczalnikach organicznych jak i w przemysłowych roztworach wodnych przez

dodanie rozmaitych emulgatorów i innych substancji powierzchniowo czynnych. W niektórych przypadkach jednak można również stosować inne rodzaje związków powierzchniowo czynnych. Wynalazek objaśniono poniżej za pomocą przykładów.

Przykład I. m-hydroksyaceto-fenon handlowy oczyszczono przez rekrystalizację z wody. W trójszyjnej kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz i termometr umieszczono 27,3 g (0,2 mola) oczyszczonego m-hydroksyaceto-fenonu i 470 ml chloroformu. Otrzymano klarowny roztwór. Roztwór 32 g (0,2 mola) bromu i 50 ml chloroformu dodano kroplami do kolby reakcyjnej podczas jednej godziny, przy czym utrzymywano temperaturę na poziomie 2°C. Mieszaninę reakcyjną mieszano dodatkowo przez 3 godziny w temperaturze 2°C, a następnie umieszczono ją w obrotowym urządzeniu do destylacji próżniowej i oddestylowano chloroform. Brunatną, oleistą pozostałość umieszczono w lodówce na przeciąg jednej nocy. Otrzymano 40,2 g krystalicznej substancji (wydajność 96%). Substancję tę rekrystalizowano 3-krotnie z roztworu mieszaniny benzenu i heksanu (1:1). Otrzymano biały, krystaliczny 2-bromo-m-hydroksyaceto-fenon o temperaturze topnienia 70–72°C i zawartości bromu wynoszącej 36,8% (teoretyczna zawartość bromu 37,2%). Wykonano widma w nadfiolecie i podczerwieni 2-bromo-m-hydroksyaceto-fenonu i m-hydroksyaceto-fenonu oraz przeprowadzono porównanie tych widm. Widmo w nadfiolecie pochodnej bromowej wykazywało tę samą zmianę batychromową pasma karbonylowego i podobny spadek intensywności współczynnika ekstynkcji molekularnej jak w przypadku innych acetofenonów podstawionych bromem w położeniu 2. Również w podczerwieni pochodne bromowe wykazywały spadek hypsochromowy od 10,38 do 10,00 mikronów. Tego rodzaju spadek jest typowy dla 2-bromoacetofenonów.

Przykład II. Podstawione 2-bromoacetofenony przebadano sposobem opisanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.881.070, przy użyciu masy celulozowej jako substratu. Stosowano bakterie *Aerobacter aerogenes* przy czym masę celulozową zbuforowano do wartości pH = 5,5, 6,5 i 7,5. Wyniki zestawiono w tabelicy 1.

Tablica I

Procent zabitych bakterii *Aerobacter aerogenes* w masie celulozowej przy pH 5,5; 6,5 i 7,5 po 18 godzinach zetknięcia się z podstawionymi 2-bromoacetofenonami o wzorze 1

pH	Stężenie związku o wzorze 1 części na milion	R = o—metoksy % zabitych bakterii	R = m—hydroksy % zabitych bakterii	R = m—metoksy % zabitych bakterii	R = m—acetoksy % zabitych bakterii	R = p—hydroksy % zabitych bakterii	R = p—metoksy % zabitych bakterii	R = p—acetoksy % zabitych bakterii
5.5	0.1	39	0	33	26	26	40	21
	0.3	3	98	0	37	88	49	32
	0.5	0	99.99	49	0	98.8	64	88
	1.0	11	100	80	0	99.9	81	97
	2.0	55	100	99.99	39	100	99.2	99.99
	4.0	98	100	99.99	99.2	100	100	100
	6.0	99.8	100	100	99.99	100	99.99	100
	8.0	99.8	100	99.99	100	100	100	100
6.5	0.1	10	57	0	0	28	0	15
	0.3	0	99.4	0	0	63	0	57
6.5	0.5	0	99.8	0	0	96.2	0	91
	1.0	0	100	0	0	99.7	0	98
	2.0	1	100	95	92	100	84	99.8
	4.0	99.0	100	99.99	99.99	100	99.5	100
	6.0	99.8	100	99.99	99.99	100	99.7	100
	8.0	99.9	100	100	100	100	99.7	100
7.5	0.1	11	39	68	67	67	0	0
	0.3	0	93	29	0	72	0	21
	0.5	39	99.2	33	0	91.2	21	77
7.5	1.0	0	99.99	86	21	95.5	43	86
	2.0	95	100	97	93	99.8	91	97
	4.0	99	100	99.8	99.6	100	99.6	100
	6.0	99.8	100	99.99	99.99	100	99.99	100
	8.0	99.8	100	99.99	100	100	100	100

Wszelkie badane związki były bardzo aktywne względem tego drobnoustroju. Badano również 2-bromo-o-acetoksyacetofenon i 2-bromo-o-hydroksyacetofenon, jednakże związki te były mniej aktywne.

Przykład III. 2-bromo-o-hydroksyacetofenon, 2-bromo-p-hydroksyacetofenon i 2-bromo-p-acetoksyacetofenon badano przy użyciu metody z masą celulozową (opisanej w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej Nr 2.881.070) przy czym stosowano jako drobnoustroj *Pseudomonas aeruginosa*. Masę zbuforowano do pH 6,5. Wyniki zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Procent bakterii *Pseudomonas aeruginosa* zabitych w masie celulozowej; o wartości pH 6,5 po 18 godzinach działania podstawionymi 2-bromoacetofenonami o wzorze 1

Stężenie części na milion	R = o—hydroksy % zabitych bakterii	R = p—hydroksy % zabitych bakterii	R = p—acetoksy % zabitych bakterii
0,5	0	57	99,99
1,0	0	98	100
2,0	84	99,6	100
4,0	78	99,99	100
8,0	64	100	100
12,0	52	99,7	100
16,0	70	100	100
20,0	70	100	100
30,0	65	100	100

2-bromo-p-hydroksyacetofenon i 2-bromo-p-acetoksyacetofenon. sprawdzono również, przy czym okazało się, że były one bardzo aktywne względem drobnoustrojów, podczas, gdy 2-bromo-o-hydroksyacetofenon wykazał mniejszą aktywność.

Przykład IV. Badano wpływ 2-bromo-p-hydroksyacetofenonu na wzrost bakterii *Sphaerotilus natans*, przy czym stosowano do badań metodę podaną w przykładzie I, według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.929.758. Wyniki zestawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Części 2-bromo-p-hydroksyacetofenonu na milion	Procent zabitych bakterii
0,1	100
0,5	100
1,0	100
2,0	100
4,0	100
6,0	100
8,0	100
10,0	100
15,0	100
20,0	100
25,0	100

Przykład V. Przeprowadzone badanie aktywności kilku podstawionych 2-bromoacetofenonów względem trzech grzybów, a mianowicie *Aspergillus niger*, *Penicillium roqueforti* i *Chaetomium globosum*. Stosowano przy tym odmianę metod z masą celulozową wymienionych w przykładzie II i III. Podane w przykładach II i III metody mogą być stosowane dla różnych badanych drobnoustrojów. Stosuje się w nich warunki zwykle występujące przy produkcji papieru.

Do badań nad grzybami zmodyfikowano tę metodę aby umożliwić ich wzrost. Masę celulozową stanowiła zawiesina wodna miazgi drzewa świerkowego, zawierająca 1% wagowy suchej masy włókien drzewnych. Wzbogacono je dodatkiem 0,26% azotanu sodowego i 0,64% technicznej maltozy. 40 gramowe porcje tej zawiesiny umieszczano w kolbach stożkowych o pojemności 250 ml, wykonanych ze szkła Pyrex i zaopatrzonych w zamknięcia metalowe. Kolby wraz z zawiesiną sterylizowano. Do kolb tych wprowadzono następujące substancje.

Sterylną wodę destylowaną lub sterylną wodę demineralizowaną w ilości takiej, aby po wprowadzeniu wszelkich dalszych dodatków podanych poniżej (włączając w to zaszczerpioną zawiesinę przetrwalników i/lub części micelli badanego grzyba osiągnąć masę 50 gram w każdej kolbie.

1 ml 2—0%-owego (wagowo) roztworu sterylnego mydła sodowego kalafonii. Mydło to ma powstać pasty i zawiera 20—30% wolnej kalafonii

i 30% wody. Odpowiednim mydłem kalafonii jest mydło o nazwie handlowej „Rosin size 70 D” produkowane przez firmę Papermakers' Chemical Department, Hercules Powder Co.

5. Roztwór czynnika toksycznego (preparatu badanego) w ilości potrzebnej do otrzymaniażądanego stężenia.

10 Sterylny roztwór soli buforujących aż do osiągnięcia wartości pH = 4,5—5,0%. Stosowano 0,2 molarne roztwory kwaśnego ftalanu potasowego i wodorotlenku sodowego.

15 Zaszczep zawierający 1 ml wodnej zawiesiny przetrwalników i/lub części micelli badanego drobnoustroju. Stosowano grzyby *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum* i *Penicillium roqueforti*. Zbuforowane mieszaniny sporządzono sposobem opisanym w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.881.070.

20 Po dodaniu zaszczepu badanego grzyba kolby inkubowano w temperaturze $30 \pm 1^\circ\text{C}$ na czas potrzebny na wzrost grzyba w próbach kontrolnych, nie zawierających badanej substancji czynnej. Po 7 i 14 dniach przeprowadzono obserwację. Wyniki wyrażono liczbowo, przy czym poszczególne

25 liczby mają następujące znaczenie.
 4 = doskonały wzrost
 3 = dobry wzrost
 2 = słaby wzrost
 1 = bardzo słaby wzrost, wzrost wątpliwy
 0 = brak wzrostu
 30 Wyniki zestawiono w tablicy 4.

Tahlica IV

Zahamowanie wzrostu *Aspergillus niger*, *Penicillium roqueforti* i *Chaetomium globosum* spowodowane różnymi podstawionymi i 2-bromoacetofenonami o wzorze 1 w masie celulozowej po 14-dniowej inkubacji.

Drobnoustrój badany	Stężenie związku o wzorze 1 części na milion	R = o-metoksy	R = m-hydroksy	R = m-metoksy	R = m-acetoksy	R = p-hydroksy	R = p-metoksy	R = p-acetoksy
A. niger	2	4	4	4	4	4	4	4
	4	3	4	4	4	4	3	4
	8	0	4	3	2	3	3	4
	12	0	3	1	1	0	0	3
	16	0	3	0	1	0	0	1
	20	0	3	0	0	0	0	0
	30	0	1	0	0	0	0	0
P. roqueforti	2	3	4	4	4	3	0	2
	4	0	4	2	3	1	0	1
	8	0	3	0	1	0	0	0
	12	0	2	0	0	0	0	0
	16	0	2	0	0	0	0	0
	20	0	1	0	0	0	0	0
	30	0	0	0	0	0	0	0
Ch. globosum	2	3	3	3	3	4	4	4
	4	0	2	0	2	2	3	4
	8	0	2	0	0	0	0	4
	12	0	2	0	0	0	0	4
	16	0	2	0	0	0	0	0
	20	0	2	0	0	0	0	0
	30	0	0	0	0	0	0	0

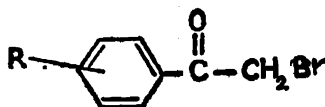
Stężenia, przy których jednopodstawione 2-bromoacetofenony działają na grzyby są wyższe niż efektywne stężenia względem bakterii. Jest to zresztą zjawisko typowe dla wielu substancji o działaniu dezynfekującym. W przypadku związków stosowanych według wynalazku stężenia są niższe niż w przypadku użycia wielu spośród handlowych środków grzybobójczych.

Sposób według wynalazku może być stosowany również do wielu innych celów, na przykład można jedno podstawione 2-bromoacetofenony stosować do zwalczania drobnoustrojów w rozmaitych pulpach przechowywanych i transportowanych na statkach. Pulpy takie zawierają na ogół 25—75% wody. Jest więc rzeczą zrozumiałą, że sposób według wynalazku może być w zależności od traktowanego materiału i warunków produkcyjnych rozmaicie modyfikowany.

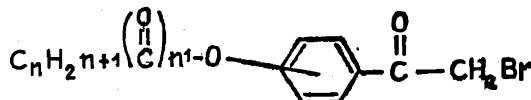
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób hamowania rozwoju drobnoustrojów w cieczach przemysłowych zawierających wodę w celu zapobiegania psuciu się substancji organicznych atakowanych przez drobnoustroje i tworzeniu się śluzu **znamienny tym**, że do cieczy zawierających wodę dodaje się jednopodstawioną pochodną 2-bromoacetofenonu o ogólnym wzorze 2, w którym n i n^1 oznaczają liczby od 0 do 1, przy czym gdy n oznacza 0 to n^1 oznacza również 0, natomiast gdy n oznacza 1, a n^1 oznacza 0, to podstawnik zawierający te symbole może znajdować się w położeniu orto, meta lub para, a gdy n i n^1 oznaczają 0, lub gdy n i n^1 oznaczają 1 podstawnik zawierający te symbole może znajdować się w położeniu meta lub para, w ilościach wystarczających do zahamowania wzrostu drobnoustrojów.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do cieczy zawierających wodę dodaje się 2-bromo-o-metoksyacetofenon.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do cieczy zawierających wodę dodaje się 2-bromo-m-metoksyacetofenon.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do cieczy zawierających wodę dodaje się 2-bromo-p-metoksyacetofenon.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do cieczy zawierających wodę dodaje się 2-bromo-m-hydroksyacetofenon.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do cieczy zawierających wodę dodaje się 2-bromo-p-hydroksyacetofenon.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do cieczy zawierających wodę dodaje się 2-bromo-m-acetoksyacetofenon.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do cieczy zawierających wodę dodaje się 2-bromo-p-acetoksyacetofenon.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jednopodstawną 2-bromoacetofenonu o wzorze 2 dodaje się do wody bieżącej służącej do celów przemysłowych.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do miazgi celulozowej przy produkcji papieru wprowadza się jednopodstawne 2-bromoacetofenonu o wzorze 2.
11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do pulpy celulozowej podatnej na zepsucie na skutek działania drobnoustrojów wprowadza się jednopodstawną 2-bromoacetofenonu o wzorze 2.
12. Sposób według zastrz. 1, 5, 6 **znamienny tym**, że do cieczy przemysłowych zawierających wodę dodaje się hydroksylową pochodną 2-bromoacetofenonu o wzorze 2 w ilościach 0,1—500 części na milion w stosunku do wody.
13. Sposób według zastrz. 1, 4, 7, 8 **znamienny tym**, że do cieczy przemysłowych zawierających wodę dodaje się metoksyłową lub acetoksyłową pochodną 2-bromoacetofenonu o wzorze 2 w ilościach 0,2—250 części na milion w stosunku do wody.



Wzór 1



Wzór 2

Dokonano jednej poprawki

