

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 760474 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 760474

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
A01N 47/14

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 24.02.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 24.02.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 25.08.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Buckman Laboratories Inc., 1256 North McLean Boulevard Memphis, Tenn., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Buckman, John Dustin, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Pera, John D., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Stabiloituja mikro-organismimyrkkyseoksia ja menetelmiä niiden käyttämiseksi

Stabiliserade pesticidkompositioner och förfarande för dessas användning

Buckman Laboratories, Inc.; 1256 North McLean Boulevard, Memphis, Tennessee
38108, Yhdysvallat

Stabiloituja mikro-organismimyrkkyseoksia ja menetelmiä niiden käyttämiseksi -
Stabiliserade pesticidkompositioner och förfarande för dessas användning

Tämä keksintö koskee uusia valmisteita ja niiden käyttöä bakteeri-
myrkkyinä, sienimyrkkyinä, levämyrkkyinä, sukkulamatomyrkkyinä ja maaperän
savusteina teollisuudessa ja maataloudessa. Tarkemmin sanoen tämä keksintö
koskee valmisteita, jotka sisältävät ditiokarbamiinihappojen alkalimetalli-
suoloja ja niiden käyttöä tuholaismyrkkyinä.

Lukuisia ditiokarbamiinihapposuoloja on kuvattu kemian kirjallisuus-
dessa kaupallisina, teollisina ja maatalouden mikrobimyrkkyinä ja sukkula-
matomyrkkyinä. Sieniä tappavia ditiokarbamiinihappojohdannaisia kuvataan
amerikkalaisessa patentissa n:o 3084095. Ditiokarbamiinihappojen suoloja
kuvataan myös amerikkalaisissa patenteissa n:ot 2589209 ja 2609389. Rat-

+) kaisemattomassa amerikkalaisessa patenttihakemuksessamme n:o 246961, johon
tämä hakemus on osittain jatkoa, kuvasimme yhdisteitä, jotka olivat luon-
teenomaisesti (1) C_1-C_3 -alkyylialdehydien, (2) ammoniakin, primääristen
 C_1-C_5 -monoalkyyliamiinien tai primääristen C_2-C_4 -alkyleenidiamiinien ja (3)
ditiokarbamiinihapon, $N-C_1-C_5$ -alkyyliditiokarbamiinihapon tai $N,N'-C_2-C_4$ -
alkyleenibisditiokarbamiinihapon alkalimetalli- tai maa-alkalimetallisuolo-

H) vartan FI-potentiaalilukua 55749

jen reaktiotuotteita. Näillä yhdisteillä osoitettiin olevan suurempi tehokkuus mikro-organismeja ja sukkulamatoja vastaan kuin itse ditiokarbamiinihapposuoloilla. Kaikesta huolimatta on esiintynyt jatkuvaa tarvetta tuholaismyrkkyvalmisteita, joilla on parempi aktiivisuus ja pitkäaikainen stabiilisuus.

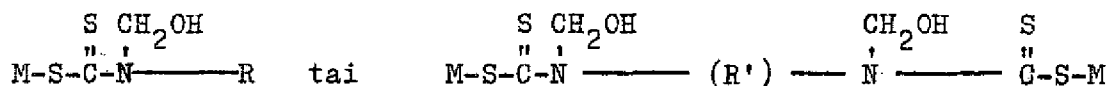
Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaan tuholaismyrkkyvalmisteita, jotka sisältävät N-hydroksimetyyli-N-alkyylditiokarbamaatin tai N,N'-bis-hydroksimetyyli-N,N'-alkyleenibisditiokarbamaatin alkalimetallisuolojen vesiliuoksia tai vesilietteitä. Valmisteet stabiloidaan varastossa tapahtuvaa saostumista vastaan lisäämällä niihin alkaalista materiaalia. Myös valmisteiden tehokkuus paranee lisättäessä sopiva määrä alkaalista materiaalia.

Keksintömme valmisteet ovat hyödyllisiä liman torjuntaan selluloosaja paperitehtaissa, mikrobimyrkkyinä ja levämyrkkyinä teollisissa prosesseissa käytetyn raakaveden käsittelyyn ja mikrobimyrkkyinä ja levämyrkkyinä jäähdytystorneissa. Tämän keksinnön valmisteet ovat hyödyllisiä maatalouden bakteerimyrkkyinä, sienimyrkkyinä, sukkulamatomyrkkyinä ja maaperän savusteina. Lisäksi tuotteet ovat stabiileja alkaalisissa systeemeissä ja ovat tämän vuoksi hyödyllisiä säilytysaineina liimoille; tilkitys-, laastitus-, täyttöseoksille ja liitoskiteille; pesuaineille; lattjavahaemulsioille ja lattiankiillotteille; mausteille; lateksiemulsioille; pesutärrkelykselle; porausneste-emulsioille; lateksimaaleille; päällysteille, kiilloitusaineille ja painoväreille, jotka perustuvat selluloosalle ja paperille tarkoitettuun tärrkelykseen ja lateksiin; ja kehruuemulsioille, viimeistelyliuoksille ja painopastoille, joita käytetään tekstiiliteollisuudessa. Nämä tuotteet ovat myös tehokkaita sulfaattia pelkistäviä ja rautabakteereja vastaan ja ovat tämän vuoksi hyödyllisiä sekundäärisiin ja tertiäärisiin talteenotto-operaatioihin maaöljyteollisuudessa. Mitä tulee vesisysteemiin lisättävien alkalimetalliditiokarbamaattien määrään sopiva määrä vaihtelee välillä noin 0,01-10,000 osaa miljoonaa osaa kohti vettä. On kuitenkin ymmärrettävä, että suurempia määriä voidaan käyttää ilman haitallista vaikutusta, mutta tällaiset suuremmat määrät lisäävät käsittelyn kustannuksia vain rajoitetuin aineellisin eduin. Kun tämän keksinnön tuotteita käytetään sukkulamatomyrkkyinä, sopivat määrät vaihtelevat välillä noin 0,1-20,0 naulaa/seekkeri. Maaperän savutteina käytettäessä sopivat määrät vaihtelevat välillä 10-300 naulaa/seekkeri. Kuten yllä mainittiin suurempia määriä voidaan käyttää ilman haitallista vaikutusta.

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan uusia tuholaismyrkkyvalmisteita. Lisätarkoituksena on saada aikaan sellaisia valmisteita, joil-

la on parantunut aktiivisuus ja stabiilisuus varastossa tapahtuvaa saostumista vastaan.

Tämän keksinnön tuholaismyrkyvalmisteet sisältävät sellaisen yhdisteen vesiliuoksen tai vesilietteen, jolla on joko kaava:



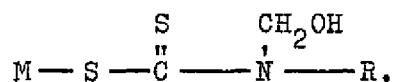
joissa M on alkalimetalli, R on 1-5 hiiliatomia sisältävä alkyyli-ryhmä ja R' on 2-4 hiiliatomia sisältävä alkyleeni-ryhmä.

Nämä yhdisteet voidaan valmistaa vesiliuoksessa antamalla N-C₁-C₅-alkyyliditiokarbamaatin alkalimetallisuolan tai N,N'-C₂-C₄-alkyleeni-bisditio-
karbamaatin alkalimetallisuolan reagoida formaldehydin kanssa. Asianomaisten ditio-
karbamaattien on sisällettävä vapaa vetyatomi ditio-
karbamaattiryhmän tai ryhmien jokaisessa tyypissä. Saaduissa yhdisteissä on hydroksimetyyli-
ryhmä vapaan vedyn paikalla ditio-
karbamaattiryhmässä tai -ryhmissä.

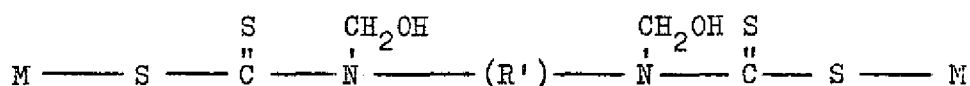
Yhdisteet, jotka saadaan antamalla lähtöaineena toimivan ditio-
karbamaatin reagoida formaldehydin kanssa, ovat alunperin vesiliukoisia, mutta niiden seistessä muodostuu tuntemattoman koostumuksen omaavia sakkoja. Näitä sakkoja ei ole helppo liuottaa uudelleen ja niiden uskotaan olevan polymeerista materiaalia.

Olemme havainneet, että nämä sakat voidaan välttää stabiloimalla vesipitoinen väliaine, joka sisältää ditio-
karbamaattien ja formaldehydin reaktiotuotteen. Tämä stabilointi toteutetaan lisäämällä alkaalista materiaalia vesipitoiseen väliaineeseen. Valmisteen stabiloinnin lisäksi on havaittu, että valmisteen tuholaisia tappava aktiivisuus paranee lisätessä sopiva määrä alkaalista materiaalia.

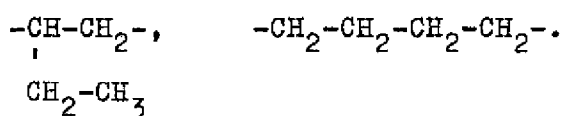
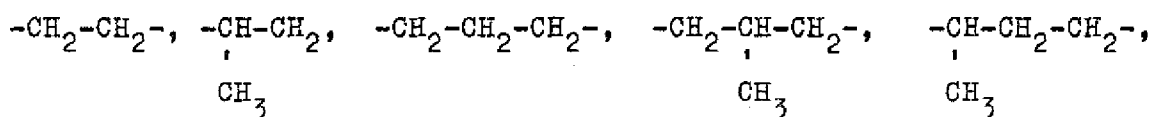
Yhdisteet joilla on kaava



jossa M ja R ovat samoja kuin edellä määriteltiin, voidaan valmistaa antamalla N-metyyliditiokarbamiinihapon, N-etyyliditiokarbamiinihapon, N-propyyli-
ditiokarbamiinihapon, N-butyyliditiokarbamiinihapon tai N-amyyliditiokarbamiinihapon natrium- tai kaliumsuolan vesiliuoksen reagoida formaldehydin kanssa (vaivattomasti 37 %:sen formaldehydin vesiliuoksen kanssa) 25-35°C:n lämpötilassa noin 30 minuutin ajan. Samalla tavoin yhdisteet, joilla on kaava:



jossa M ja R' ovat samoja kuin edellä määriteltiin, voidaan valmistaa antamalla formaldehydin kanssa reagoida sellaisen alkyleenibisditiokarbamiinihapon dinatrium- tai dikaliumsuolan vesiliuoksen, joka sisältää alkyleeniryhmänä jonkin seuraavista:



Saadut, yllä kuvatunlaiset reaktiotuotteet ovat alunperin vesiliukoisia ja niillä on hyvä tuholaisia tappava vaikutus. Kuitenkin kuten edellä mainittiin, niiden seistessä vaihtelevan pituisia aikoja, muodostuu koostumukseltaan tuntemattomia sakkoja.

Saadut, yllä kuvatunkaltaiset reaktiotuotteet voidaan stabiloida saostumista vastaan lisäämällä itse asiassa mitä tahansa alkaalista materiaalia kuten alkalimetallihydroksidia, amiinia, ammoniakkia tai alkaalista suolaa, joka on peräisin vahvasta emäksestä ja heikosta haposta. Olemme tehokkaasti stabiloineet reaktiotuotteet natriumhydroksidilla, kaliumhydroksidilla, natriumsulfiitilla, dinatriumbifosfiitilla, natriumasetaatilla, dinatriumbifosfaatilla, trinatriumfosfaatilla, natriumkarbonaatilla, natriummetabonaatilla, natriumtiosulfaatilla, etyleenidiamiinitetraetikkahapon tetranatriumsuolalla, pyridiinillä, ammoniakilla, trietanoliamiinilla, tetrametyleenidiamiinilla ja monometyyliamiinilla. Tarvittava alkaalisen materiaalin määrä on se määrä, joka stabiloi liuoksen tai lietteen saostumista vastaan. Mieluummin käytetty määrä on sellainen, joka ei vain stabiloi liuosta, vaan myös maksimoi sen tehokkuuden. Tämän määrän on määritetty olevan välillä 0,3-0,8 ekvivalenttia alkaalista materiaalia jokaista ditiokarbamaatin ekvivalenttia kohti. Tässä suhteessa on selvää, että kaksi kertaa niin paljon alkaalista materiaalia käytetään jokaista moolia kohti alkyleenibisditiokarbamaattia kuin käytetään alkyyliditiokarbamaattien moolia kohti. Eräessä erityisen suositeltavassa toteutusmuodossa noin 0,5 moolia natrium- tai kaliumhydroksidia käytetään moolia kohti N-hydroksimetyyli-N-metyyliditio-

karbamaattia. Tämä määrä ei vain stabiloi seosta, vaan myös maksimoi tehokkuuden.

Sellaiset materiaalit kuten monometyyliamiini ovat erittäin tehokkaita stabiloimaan valmisteita ja kalium-N-hydroksimetyyli-N-metyyliditiokarbamaatin liuosta, joka on stabiloitu monometyyliamiinilla, on käytetty kaupallisesti huomattavalla menestyksellä. Monometyyliamiinin yms. käytöllä on kuitenkin tiettyjä haittoja. Amiini on haihtuva ja tekee tarkan muodonmuutoksen jonkin verran vaikeaksi. Sillä on erittäin vahva epämiellyttävä haju ja se myötävaikuttaa N,N'-dimetyylitioureaan muodostumiseen, joka on ei-toivottava ekologiselta kannalta.

Tämän keksinnön valmistetut voidaan valmistaa useilla eri tavoilla. Eräessä yleisessä menetelmässä lisätään formaldehydiä (37 %:nen vesiliuos) N-alkyyliiditiokarbamaatin alkalimetallisuolan vesiliuokseen ekvimolaarisessa suhteessa ja annetaan reagoida 25-35°C:ssa puolesta tunnista kahteen tuntiin, mitä seuraa alkaalisen materiaalin lisäys 25-50°C:ssa. Samalla tavoin käytetään kaksi moolia formaldehydiä jokaista moolia kohti N,N'-alkyleeni-bisiditiokarbamaattia. Yllä oleva menetelmä antaa vastaavien N-hydroksimetyyliyhdisteiden stabiloidun vesiliuoksen. Joissakin tapauksissa kuten silloin, kun formaldehydi lisätään väkevöidymässä muodossa tai käytetään erittäin väkeviä alkalimetalliditiokarbamaattisuolojen liuoksia, tuote on vesilietteen muodossa. Tämä liete stabiloidaan samalla tavoin lisäämällä alkaalista materiaalia, millä estetään ei-toivottujen sakkojen muodostuminen. Liete-muoto on hyödyllinen, kun tuotetta on kuljetettava on kuljetettava pitkiä matkoja ja se voidaan laimentaa vedellä käyttöpaikalla liuoksen saamiseksi helpompaa käsittelyä varten.

Keksinnön tyypillisiä toteutusmuotoja kuvataan seuraavissa esimerkeissä, joita on pidettävä malliesimerkkeinä eikä keksintöä rajoittavina.

Esimerkki I

Tämä esimerkki kuvaa stabiloitujen seosten valmistusta, jotka sisältävät kalium-N-hydroksimetyyli-N-metyyliditiokarbamaatin vesiliuoksia. Kaikissa tapauksissa kalium-N-metyyliditiokarbamaatin (toisinaan käytetään nimitystä KN-metyyli) 55 %:sen vesiliuoksen annettiin reagoida ekvimolaarisen määrän kanssa formaldehydiä. Formaldehydi lisättiin 37 %:sena vesiliuoksena. Reagensseja pidettiin 25-30°C:ssa puoli tuntia ja asianomaiset alkaaliset materiaalit lisättiin reaktiotuotteeseen noin 30°C:ssa. Jokainen stabiloitu valmiste laadittiin sisältämään 40 % kalium-N-hydroksimetyyli-N-metyyliditiokarbamaattia. Käytetyt alkaaliset materiaalit ja niiden määrät moolia kohti ditiokarbamaattia olivat kaliumhydroksidi (0,50, 0,75 ja 1,0 moolia),

pyridiini (1,0 moolia), trietanoliamiini (0,62 moolia) ja tetrametyylietyleenidiamiini (TMEDA, 0,5 moolia). Tuotteet testattiin *Enterobacter aerogenes*-lajia vastaan selluloosa-alusta-ainemenetelmällä, kuten on kuvattu amerikkalaisessa patentissa n:o 2881070 ja keksinnön stabiloitujen valmistaiden tehokkuus kuolleisuusprosenttina 18 tunnin kuluttua on lueteltu taulukossa 1.

Taulukko 1

Kalium-N-hydroksimetyyli-N-metyyliditiokarbamaattiin lisätty alkaalinen stabilisaattori								
pH	Väkevyys ppm	KN-metyyli	0,5 moolia KOH	0,75 moolia KOH	1,0 moolia KOH	1,0 moolia pyridiiniä	0,62 moolia trietanoli- amiinia	0,5 moolia TMEDA
aktiivista aineosaa						Kuolleisuusprosentti		
5,5	0,2	16	12	0	0	96	69	94
	0,4	0	55	0	7	99,95	99	99,95
	0,8	22	100	39	24	99,95	100	100
	1,6	3	99,9	99,7	99,8	99,99	99,98	99,99
	3,2	41	99,98	99,95	99,97	99,99	99,99	99,99
6,5	0,2	25	92	0	17	23	17	18
	0,4	45	99,8	51	30	97	99	99
	0,8	8	99,99	68	46	98	88	98
	1,6	44	99,7	99,6	24	97	98	98
	3,2	73	99,99	91	77	97	99,8	90

Yllä olevista tiedoista käy ilmi, että keksinnön mukaiset valmisteet olivat paljon tehokkaampia kuin vastaava määrä kalium-N-metyyliditiokarbamaattia. Valmisteet, jotka on stabiloitu 0,5, 0,7 ja 1,0 moolilla KOH:ta, on säilytetty varastointitutkimuksia varten ja ne ovat pysyneet stabiileina liuoksina kaksi kuukautta. Kalium-N-hydroksimetyyli-N-metyyliditiokarbamaatin liuokset, joita ei stabiloitu alkaalisella materiaalilla, alkoivat saostua 24 tunnin kuluessa.

Esimerkki II

Tässä esimerkissä vesiliuokset, jotka sisälsivät 30 % kalium-N-hydroksimetyyli-N-metyyliditiokarbamaattia, stabiloitiin eri alkaalisilla mate-

riaaleilla. Alkaalisen materiaalin määrät ovat moolia kohti ditiokarbamaattia. Stabiloitujen valmisteiden tehokkuus *Enterobacter aerogenes*-lajia vastaan määritettynä selluloosa-alusta-ainemenetelmällä esitetään taulukossa 2.

Taulukko 2

Kalium-N-hydroksimetyyli-N-metyyliditiokarbamaattiin
lisätty alkaalinen stabilisaattori

pH	Väkevyys ppm ak- tiivista aineosaa	KN- metyyli	Na ₂ SO ₃	Na ₂ HPO ₃	NaOAc	NaOAc	NaHPO ₄	KOH
			0.5 moolia	0.5 moolia	0.5 moolia	1.0 moolia	0.5 moolia	0.25 moolia
Kuolleisuusprosentti								
5.5	0.2	19	42	86	38	0	0	87
	0.4	20	30	91	95	93	99.6	99.9
	0.8	24	99	99	99.8	98	100	99
	1.6	71	99	99.9	99.5	99.8	99.9	100
	3.2	86	99.9	99.8	99.8	99.7	99.7	99.5
6.5	0.2	11	2	36	0	37	39	56
	0.4	0	34	59	62	36	39	56
	0.8	45	67	75	59	71	69	24
	1.6	30	94	93	99.7	93	99	96
	3.2	93	98	99	99	99	99.98	69

Esimerkki III

Tässä esimerkissä sarja valmisteita, jotka sisälsivät 40 % N-hydroksimetyyli-N-metyyliditiokarbamaattia, stabiloitiin natriumhydroksidilla, jota käytettiin 0,4-0,8 moolin määrät kohti ditiokarbamaattia. Stabiloidut valmisteet olivat kirkkaita oranssinvärisiä liuoksia ja niiden tehokkuus *Enterobacter aerogenes*-lajia vastaan selluloosa-alusta-ainemenetelmällä esitetään taulukossa 3 ja vertailutarkoituksessa mukaan otettiin myös KN-metyylin liuos,

jossa oli 0,5 moolia NaOH:ta. Odotetusti KN-metyyli, jonka ei ollut annettu reagoida formaldehydin kanssa, ei toiminut yhtä hyvin kuin keksinnön valmisteet.

Taulukko 3

Kalium-N-hydroksimetyyli-N-metyyliditiokarbamaattiin lisätty alkaalinen stabilisaattori

pH	Väkevyy- ppm aktiivista aineosaa	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	KN- metyyli ja NaOH
		0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.5
		moolia	moolia	moolia	moolia	moolia	moolia
Kuolleisuusprosentti							
5.5	0.2	0	25	0	0	2	0
	0.4	55	10	54	22	62	22
	0.8	99.8	99.9	99	99	84	0
	1.6	99.7	97	99	99.5	99.9	0
	3.2	98	100	99.95	99.96	99.8	37
6.5	0.2	86	70	32	31	12	23
	0.4	99.7	99	38	77	89	16
	0.8	99.95	92	99.9	99	31	53
	1.6	99.95	97	99.8	99.9	99	39
	3.2	99.9	94	61	99.99	99	43

Esimerkki IV

Tämä esimerkki esittää keksinnön mukaisten suositeltavien valmisteiden stabiilisuutta ja osoittaa myös, että valmisteet ovat seostuvia lisämateriaalien läsnäollessa, erityisesti 8 prosentin kanssa natrium-2-merkaptobentsoiatsolia ja 4 prosentin kanssa monoetanoliamiinia. Jokainen valmiste oli

vesiliuos, joka sisälsi 33 % kalium-N-hydroksimetyyli-N-metyyliditiokarbamaattia ja lisättyjä materiaaleja. Lisätyt materiaalit olivat (1) NaOH (0,5 moolia yhtä moolia kohti ditiokarbamaattia), (2) KOH (0,5 moolia yhtä moolia kohti ditiokarbamaattia), (3) kuten (1), mutta 8 prosentin kanssa natrium-2-merkaptobentsotiatsolia ja 4 prosentin kanssa monoetanoliamiinia, ja (4) kuten (2) mutta 8 prosentin kanssa natrium-2-merkaptobentsotiatsolia ja 4 prosentin kanssa monoetanoliamiinia. Kaikkia näitä valmisteita tarkkailtiin kaksi viikkoa 40°C:ssa ja -18°C:ssa eikä mitään saostumista tapahtunut.

Esimerkki V

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön mukaisen seoksen valmistusta, joka on stabiloitu monometyyliamiinilla.

Yhden litran reaktiokolviin, joka oli varustettu mekaanisella sekoittajalla; jäähdyttäjällä ja lämpömittarilla, panostettiin 500 g (1,96 moolia) vesiliuosta, joka sisälsi 56,8 % kalium-N-metyyliditiokarbamaattia, ja sen annettiin reagoida 25°C:ssa 158,6 g:n (1,96 moolia) kanssa vesiliuosta, joka sisälsi 37 % formaldehydiä; lämpötila nousi 31°C:een. Sekoitusta jatkettiin tunnin ajan ja sen jälkeen lisättiin 30 minuutin aikana 121,5 g (1,96 moolia) vesiliuosta, joka sisälsi 50 % monometyyliamiinia, pitäen lämpötila välillä 40-53°C vesihaudejäähdytyksellä. Liuosta sekoitettiin lisäksi yksi tunti. Tuote oli kirkas oranssinvärinen liuos.

Esimerkki VI

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön mukaisen seoksen valmistusta, jossa alkyleenibisiditiokarbamaatin alkalimetallisuolan annetaan reagoida formaldehydin kanssa ja stabiloidaan sitten monometyyliamiinilla.

Kahdeksan unssin pulloon panostettiin 50 g (0,035 moolia) vesiliuosta, joka sisälsi 20 % kaliumetyleenibisiditiokarbamaattia, ja sen annettiin reagoida 5,6 g:n (0,069 moolia) kanssa vesiliuosta, joka sisälsi 37 % formaldehydiä. Tämän jälkeen lisättiin 2,2 g (0,035 moolia) vesiliuosta, joka sisälsi 50 % monometyyliamiinia. Amiinin lisäyksen aiheuttamaa eksotermistä reaktiota hillittiin jäähdyttämällä jäissä ja lisäämällä 65,8 g vettä reaktioseokseen. Tuote oli stabiili, kirkas, oranssinvärinen liuos.

Keksinnön mukaiset valmisteet ovat tehokkaita *Enterobacter aerogenes*-lajin lisäksi muitakin organismeja, kuten *Desulfovibrio desulfuricans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum* ja *Penicillium roqueforti* vastaan. Valmisteet ovat osoittaneet hyviä tuloksia sukkulamato-myrrkkyinä, levämerkkyyinä ja maaperän savutteina. Ne ovat osoittaneet säilyttäviä ominaisuuksia monille materiaaleille, mukaanluettuna leikkausöljyt, polyvinyyliasetaattihartsit, hydroksietyyliiselluloosaliuokset jne. Ne ovat

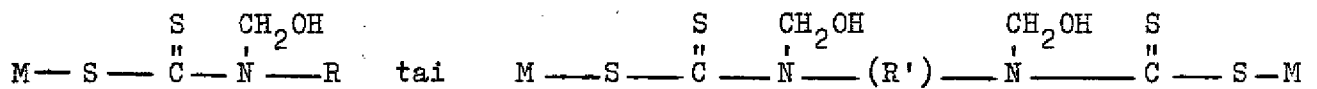
yleensä hyvin tehokkaita torjumaan kasvituholaisten, kuten bakteerien, sienien, levien ja sukkulamatojen kasvua ja lisääntymistä ja niitä voidaan käyttää inhibitoimaan orgaanisten selluloosa-aineiden, raakaveden tai jäähdytysveden ja sellaisten proteiinipitoisten hiilihydraattien tai synteettisten orgaanisten polymeerien mikrobiologista pilaantumista, joita käytetään liimojen, pesuaineiden, vahaemulsioiden, lattiankiillotteiden, musteiden porausneste-emulsioiden, vesipohjaisten maalien, tekstiiliviimeistelyaineiden ja liistereiden komponenttina. Ne ovat hyödyllisiä käsiteltäessä vettä, jota käytetään vesitulvintaprosesseissa maaöljyn talteenottamiseksi, johon niiden tehokkuudesta sulfaattia pelkistäviä bakteereja ja limaa muodostavia mikro-organismeja vastaan. Ne ovat myös tehokkaita siemenien ja elävien kasvien käsittelyssä. Kaikissa edellä olevissa tapauksissa valmistuksen käyttömenetelmä käsittää valmisteen lisäyksen ja levityksen tehokkaana määränä inhibitoimaan tai torjumaan kasvintuholaisia.

Tarvittava määrä riippuu halutusta torjunta-asteesta sekä kulloinkin käsiteltävästä alusta-aineesta ja käyttöolosuhteista. Tehokkaaseen torjuntaan tarvittava määrä annetussa ympäristössä on helposti määritettävissä.

Edellä olevissa esimerkeissä käytettyjen yhdisteiden lisäksi edellä määritellyn kaltaiset homologiset ditiokarbamaattiyhdisteet saavat aikaan samantapaiset tulokset. Myös muita alkaalisia materiaaleja kuin esimerkeissä esitettyjä voidaan käyttää tehokkaasti.

Patenttivaatimukset:

1. Valmiste, t u n n e t t u siitä, että se koostuu oleellisesti: vesipitoisesta väliaineesta, joka sisältää yhdisteen, joka valitaan yhdisteiden ryhmästä, joilla on joko kaava:



joissa M on alkalimetalli, R on 1-5 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä ja R' on 2-4 hiiliatomia sisältävä alkyleeniryhmä; ja alkaalisesta materiaalista, jota on riittävä määrä sanotussa vesiliuoksessa olevan sanotun yhdisteen stabiloimiseksi.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että sanottu yhdiste on kokonaan liuotettu sanottuun väliaineeseen.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että sanottu väliaine sisältää sanotun yhdisteen lietteen.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että sanottu yhdiste on kalium-N-hydroksimetyyli-N-metyyliiditiokarbamaatti.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että sanottu yhdiste on dinatrium-N,N'-bishydroksimetyyli-N,N'-etyleenibisiditiokarbamaatti.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että sanottu alkaalinen materiaali valitaan ryhmästä, johon kuuluvat natriumhydroksidi ja kaliumhydroksidi.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että sanottu alkaalinen materiaali on monometyyliamiini.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että noin 0,5 ekvivalenttia alkaalista materiaalia on läsnä sanotun yhdisteen jokaista ekvivalenttia kohti.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että sanottua yhdistettä on läsnä noin 40 paino-%:n määrä.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, t u n n e t t u siitä, että seos sisältää noin 8 % natrium-2-merkaptobentsotiatsolia ja noin 4 % monoetanoliamiinia.

11. Menetelmä kasvituholaisten kasvun ja lisääntymisen torjumiseksi,

jotka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat bakteerit, sienet, levät ja sukkulamadot, t u n n e t t u siitä, että saatetaan sanotut kasvituholaiset kosketukseen patenttivaatimuksessa 1 määritellyn valmisteen kanssa, jota on riittävä määrä estämään niiden kasvun ja lisääntymisen.

12. Menetelmä sellaisen orgaanisen selluloosa-aineen mikrobiologisen pilaantumisen estämiseksi, joka on herkkä mikro-organismien vaikutuksesta tapahtuvalle pilaantumiselle, ja liman muodostuksen estämiseksi vesipitoisissa nesteissä, jotka ovat kosketuksessa tällaisten aineiden kanssa, t u n n e t t u siitä, että lisätään sanottuihin vesipitoisiin nesteisiin patenttivaatimuksessa 1 määritellyä valmistetta riittävä määrä mikro-organismien kasvun estämiseksi.

13. Menetelmä bakteerien, sienien ja levien kasvun ja lisääntymisen estämiseksi raakavedessä, t u n n e t t u siitä, että lisätään sanottuun raakaveteen patenttivaatimuksessa 1 määritellyä valmistetta riittävä määrä sanottujen bakteerien, sienien ja levien kasvun ja lisääntymisen estämiseksi.

14. Menetelmä bakteerien, sienien ja levien kasvun ja lisääntymisen estämiseksi jäähdytysvedessä, t u n n e t t u siitä, että lisätään sanottuun jäähdytysveteen patenttivaatimuksessa 1 määritellyä yhdistettä riittävä määrä sanottujen bakteerien, sienien ja levien kasvun ja lisääntymisen estämiseksi.

15. Menetelmä bakteerien ja sienien kasvun ja lisääntymisen estämiseksi orgaanisessa aineessa, joka on herkkä mikrobiologiselle pilaantumiselle kosteuden läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että lisätään sanottuun orgaaniseen aineeseen patenttivaatimuksessa 1 määritellyä valmistetta riittävä määrä sanottujen bakteerien ja sienien kasvun ja lisääntymisen estämiseksi.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen aine on proteiinipitoinen aine, jota käytetään komponenttina liimoissa, pesuaineissa, vahaemulsioissa, lattiankiillotteissa, musteissa, porausneste-emulsioissa, vesipohjaisissa maaleissa, tekstiilien viimeistelyaineissa ja liistereissä.

17. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen aine on hiilihydraattimateriaalia, jota käytetään komponenttina liimoissa, pesuaineissa vahaemulsioissa, lattiankiillotteissa, musteissa, porausneste-emulsioissa, vesipohjaisissa maaleissa, tekstiilien viimeistelyaineissa ja liistereissä.

18. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen aine on synteettistä orgaanista polymeeria, jota käy-

tetään komponenttina liimoissa, pesuaineissa, vahaemulsioissa, lattiankiillotteissa, musteissa, porausneste-emulsioissa, vesipohjaisissa maaleissa, tekstiilien viimeistelyaineissa ja liistereissä.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että synteettinen orgaaninen polymeeri on polyvinyyliasetaattihartsia.

20. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että synteettinen orgaaninen polymeeri on akryylihartsi.

21. Menetelmä bakteerien ja sienien kasvun ja lisääntymisen estämiseksi siemenissä ja elävissä kasveissa, t u n n e t t u siitä, että sanottuille siemenille ja eläville kasveille levitetään patenttivaatimuksessa 1 määriteltä valmistetta riittävä määrä sanottujen bakteerien ja sienien kasvun ja lisääntymisen estämiseksi.

22. Menetelmä bakteerien, sienien ja sukkulamatojen kasvun ja lisääntymisen estämiseksi maaperässä, t u n n e t t u siitä, että lisätään sanottuun maaperään patenttivaatimuksessa 1 määriteltä valmistetta riittävä määrä sanottujen bakteerien, sienien ja sukkulamatojen kasvun ja lisääntymisen estämiseksi.

23. Menetelmä maaperän savuttamiseksi, t u n n e t t u siitä, että lisätään sanottuun maaperään patenttivaatimuksessa 1 määriteltä valmistetta riittävä määrä sanotun maaperän savuttamiseksi.

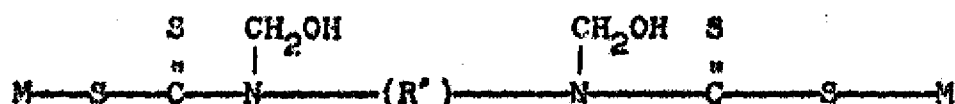
24. Menetelmä sulfaattia pelkistävien bakteerien ja limaa muodostavien mikro-organismien kasvun ja lisääntymisen torjumiseksi sekundaarisissa maaöljyn talteenottoprosesseissa, t u n n e t t u siitä, että lisätään näissä prosesseissa käytettyyn veteen patenttivaatimuksessa 1 määriteltä valmistetta riittävä määrä sulfaattia pelkistävien bakteerien ja liman muodostavien mikro-organismien kasvun ja lisääntymisen estämiseksi.

Patentkrav

1. Komposition, k ä n n e t e c k n a d av att den i huvudsak innehåller ett vattenhaltigt medium, innehållande en förening med formeln



eller formeln



där M betecknar en alkalimetall, R en alkylgrupp med 1-5 kolatomer, och R' en alkylengrupp med 2-4 kolatomer, samt ett alkaliskt ämne i en mängd, som är tillräcklig för att stabilisera föreningen i vattenlösningen.

2. Komposition enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att föreningen är helt löst i lösningsmediet.

3. Komposition enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att mediet innehåller en uppsättning av föreningen.

4. Komposition enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att föreningen utgöres av kalium-N-hydroximetyl-N-metylditiokarbamat.

5. Komposition enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att föreningen utgöres av dinatrium-N,N'-bishydroximetyl-N,N'-etylenbis-ditiokarbamat.

6. Komposition enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att det alkaliska ämnet utgöres av natriumhydroxid eller kaliumhydroxid.

7. Komposition enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att det alkaliska ämnet utgöres av monometylamin.

8. Komposition enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a d av att ca 0,5 ekvivalent alkaliskt ämne är närvarande för varje ekvivalent av föreningen.

9. Komposition enligt krav 8, k ä n n e t e c k n a d av att föreningen förekommer i en mängd av ca 40 viktprocent.

10. Komposition enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d av att densamma innefattar ca 8 % natrium-2-merkaptobenzotiazol och ca 4 % monoetanolamin.

11. Sktt att bekämpa tillväxt och förökning av sjukdomsalstrande (pesticida) organismer, såsom bakterier, svampar, alger och nematoder, k ä n n e t e c k n a t av att de sjukdomsalstrande (pesticida) organismerna bringas i kontakt med kompositionen enligt krav 1 i en mängd, som är tillräcklig för att förhindra tillväxt och förökning.

12. Sktt att förhindra mikrobiologisk förorening av organiska cellulosasubstanser, som är emottagliga för dylik förorening och att förhindra bildning av slam i vattenhaltiga vätskor i kontakt med sådana ämnen, k ä n n e t e c k n a t av att till de vattenhaltiga vätskorna sättes en komposition enligt krav 1 i en mängd, som är tillräcklig för att förhindra tillväxt av mikroorganismer.

13. Sktt att förhindra tillväxt och förökning av bakterier, svampar och alger i sötvatten, k ä n n e t e c k n a t av att till sötvattnet sättes en komposition enligt krav 1 i en mängd, som är tillräcklig för att förhindra tillväxt och förökning av bakterierna, svamparna eller algerna.

14. Sktt att förhindra tillväxt och förökning av bakterier, svampar och alger i kylvatten, k ä n n e t e c k n a t av att till kylvattnet sättes en komposition enligt krav 1 i en mängd, som är tillräcklig för att förhindra tillväxt och förökning av bakterierna, svamparna och algerna.

15. Sktt att förhindra tillväxt och förökning av bakterier och svampar i organisk substans, som är mottaglig för mikrobiologisk försäkring i närvaro av fuktighet, k ä n n e t e c k n a t av att till den organiska substansen sättes kompositionen enligt krav 1 i en mängd, som är tillräcklig för att förhindra tillväxt och förökning av ovan nämnda bakterierna och svamparna.

16. Sktt enligt krav 15, k ä n n e t e c k n a t av att den organiska substansen utgöres av ett proteinartat ämne, ingående som komponent i bindemedel, detergent, vaxemulsioner, golvpölish, tryckpastor, skärvätskeemulsioner, vattenbaserade målarfärger, appreteringsmedel för textila ändamål.

17. Sktt enligt krav 15, k ä n n e t e c k n a t av att den organiska substansen utgöres av en kolhydrat, ingående som komponent i bindemedel, detergent, vaxemulsioner, golvpölish, tryckpastor, skärvätskeemulsioner, vattenbaserade målarfärger samt appreteringsmedel för textila ändamål.

18. Sktt enligt krav 15, k ä n n e t e c k n a t av att den organiska substansen utgöres av en syntetisk organisk polymer, ingå-

ende som komponent i bindemedel, detergent, vaxemulsioner, golvpolish, tryckpastor, skärvätskeemulsioner, vattenbaserade målarfärger samt appreteringsmedel för textila ändamål.

19. Sätt enligt krav 18, k ä n n e t e c k n a t av att den syntetiska organiska polymeren utgöres av ett polyvinylacetatharts.

20. Sätt enligt krav 18, k ä n n e t e c k n a t av att den syntetiska organiska polymeren utgöres av ett akrylharts.

21. Sätt att förhindra tillväxt och förökning av bakterier, och svampar på utsäde och levande växter, k ä n n e t e c k n a t av att utsädet och delevande växterna tillföres en komposition enligt krav 1 i en mängd, som är tillräcklig att förhindra tillväxt och förökning av bakterierna och svamparna.

22. Sätt att förhindra tillväxt och förökning av bakterier, svampar och nematoder i jordar, k ä n n e t e c k n a t av att till jordarna sättes en komposition enligt krav 1 i en mängd, som är tillräcklig för att förhindra tillväxt och förökning av bakterierna, svamparna resp nematoderna.

23. Sätt att behandla jord, k ä n n e t e c k n a t av att jorden tillföres en komposition enligt krav 1 i en mängd, som är tillräcklig för att desinficiera densamma.

24. Sätt att bekämpa tillväxt och förökning av sulfatreducerande bakterier och slambildande mikroorganismer vid sekundära oljeåtervinningsförfaranden, k ä n n e t e c k n a t av att till det vatten, som användes vid sådana förfaranden, sättes en komposition enligt krav 1 i en mängd, som är tillräcklig att förhindra tillväxt och förökning av sulfatreducerande bakterier och slambildande mikroorganismer.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patent-
ansökningar: _____

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja - Ansökningspublikationer,
utläggings- och patenskrifter:

Suomi - Finland P 55749 A01N 9/12

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

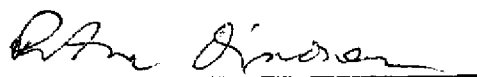
Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkittäse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja
vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P



Allekirjoitus