

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 920758 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **920758**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
A01N 59/26  
A01N 43/34  
A01N 43/78  
A01N 47/14

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **21.02.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **21.02.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.08.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

21.02.1991 GB 9103631

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • ZENECA Limited**, Imperial Chemical House, 9 Millbank, London, SW1P 3JF, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Austin, Peter William**, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

**2 • Morpeth, Fraser Forrest**, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab**, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

**Koostumus ja sen käyttö biosidinä**

**Komposition och dess användning såsom biocid**

## Koostumus ja sen käyttö biosidinä

Tämä keksintö kohdistuu koostumukseen, joka käsit-  
tää tiohydroksiamiinihappojen tai ditiokarbamaattien me-  
tallisuoloja tai -komplekseja oksifosforia sisältävän yh-  
disteen kanssa, ja tällaisten koostumuksien käyttöä teol-  
lisina biosideinä.

Teolliset biosidit ovat käyttökelpoisia ehkäistäes-  
sä teollista pilaantumista, erityisesti bakteerien ja sie-  
nien aiheuttamaa pilaantumista. Aineilla, joita voidaan  
käyttää teollisina biosideinä, on antimikrobisia ominai-  
suuksia ja erityisesti niillä on antifungaalisia tai anti-  
bakteerisia ominaisuuksia tai edullisesti sekä antifungaa-  
lisiä että antibakteerisia ominaisuuksia. Tällaiset aineet  
ovat käyttökelpoisia maalien, lateksien, liimojen, nahan,  
puuaineksen, metallintyöstöliuoksien ja jäädytysveden  
säilömisessä.

EP-patenttihakemusjulkaisussa nro O 249 328 esite-  
tään tiettyjä syklisiä tiohydroksiamiinihappojohdannaisia  
ja niiden metallisuoloja tai -komplekseja, sekä tällaisten  
yhdisteiden käyttö antimikrobisina aineina. Nämä yhdisteet  
käsittävät 3-hydroksi-4-metyylitiatsoli-2(3H)-tionin ja  
sen johdannaiset, käsittäen metallikompleksit ja -suolat,  
sellaiset kuten 3-hydroksi-4-metyylitiatsoli-2(3H)-tionin  
sinkkikompleksi.

Tiettyjen syklisten tiohydroksiamiinimetallikom-  
pleksien on osoitettu olevan tärkeitä teollisia biosidejä,  
erityisesti 1-hydroksi-2-pyridiinitien metallikomplek-  
sien, kuten esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 2 686 786,  
2 758 116 ja 2 809 971 on esitetty.

Asyklisten tiohydroksiamiinihappojen metallikom-  
plekseja on myös esitetty julkaisussa Acta. Chem. Scand.  
1967 (21), s. 1936 ja Australian Journal of Chemistry 1977  
(30), s. 2439. Julkaisussa J. Antibiot. 1970 (23) 546 ja  
1971 (24) 124 on esitetty N-metyyli-N-hydroksitioamidin

rauta- ja kuparikompleksit luonnossa esiintyvinä anti-biootteina.

5 Monilla tiohydroksiamiinihappojen ja ditiokarba-  
maattien metallisuoloilla ja -komplekseilla on pieni liu-  
koisuus, erityisesti veteen tai vesipitoisiin systeemi-  
hin. Tämän seurauksena monet vaativat formulointia joko  
vesipitoisina dispersioina tai emulsioina. Erityisesti  
vesipitoisten dispersioiden valmistus on sekä kallista  
10 että aikaavievää ja usein se aiheuttaa teknisiä vaikeuksia  
valmistettaessa yhdisteitä, joilla on optimaalinen partik-  
kelikoko.

Jopa silloin kun tällaisia dispersioita on muodos-  
tettu, ne ovat usein puutteellisia stabiliteetin suhteen  
varastointiolosuhteissa. Näin ollen mikrobisen aineen  
15 erottumista, sedimentoitumista ja/tai aggregoitumista for-  
mulaatiosta voi tapahtua, ja tämä aiheuttaa ongelmia mik-  
robisen aineen oikean annoksen tasaisessa annostelussa  
teollisen käytön aikana. Mikrobisen aineen erottumista  
käytettäessä sitä tietyissä sovellutuksissa, sellaisissa  
20 kuten lateksien ja maalien säilömisessä, voi myös tapah-  
tua, mikä johtaa mikrobiologisen kontrollin menettämiseen  
tai huonontumiseen.

Tiohydroksiamiinihappojen ja ditiokarbamaattien  
metallikompleksien pienen vesiliukoisuuden seurauksena on  
25 edelleen, että mikrobiologinen aktiivisuus on usein erit-  
tään riippuvainen aktiivisen aineosan partikkelikoosta, ja  
monissa tapauksissa yhdisteen mikrobiologinen aktiivisuus  
on pienempi kuin se olisi siinä tapauksessa, että yhdis-  
teen vesiliukoisuus olisi suurempi.

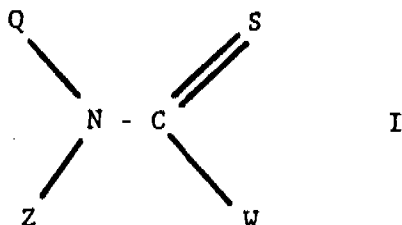
30 Näin ollen on toivottavaa tarjota edellä esitetyn  
tyypin metallisuola tai -kompleksi, jolla on parantunut  
vesiliukoisuus.

Nyt on havaittu, että tiettyjen teollisina biosi-  
deinä käyttökelpoisten metallikompleksien vesiliukoisuutta  
35 voidaan parantaa oksifosforiyhdisteen läsnä ollessa.

Tämän keksinnön mukaisesti tarjotaan näin ollen koostumus, joka käsittää

(a) metallisuolan tai -kompleksin yleisen kaavan I mukaisen orgaanisen yhdisteen kanssa

5



10

jossa

Z on vety tai vetykarbyyli, joka voi olla substituoitu, ja jossa vetykarbyyliryhmä sisältää korkeintaan 10 hiiliatomia;

15

Q on vety, -OH, vetykarbyyli, joka voi olla substituoitu, ja jossa vetykarbyyliryhmä sisältää korkeintaan 10 hiiliatomia, tai Q ja Z yhdessä sen typpi- ja hiiliatomien kanssa, johon ne ovat kiinnittyneet, muodostavat heterosyklisen renkaan;

20

W on -SH, vetykarbyyli, joka voi olla substituoitu, ja jossa vetykarbyyliryhmä sisältää korkeintaan 10 hiiliatomia, tai W ja Z yhdessä niiden typpi- ja hiiliatomien kanssa, joihin ne ovat kiinnittyneet, muodostavat heterosyklisen renkaan, edellyttäen että Z ja Q eivät kumpikin ole vety, ja joko Q on -OH tai W on -SH, ja kun W on -SH, Q ei ole -OH, ja kun Q on -OH, W ei ole -SH; ja

25

(b) oksifosforiyhdisteen.

Yleisen kaavan I mukaisessa orgaanisessa yhdisteessä, kun mikä tahansa tai mitkä tahansa Z:sta, Q:sta tai W:stä on substituoitu vetykarbyyli, substituenttiryhmä käsittää vähintään yhden heteroatomin, joka on valittu typpi-, happi-, rikki- tai halogeeniatomista, sellaisesta kuten fluori, kloori tai bromi.

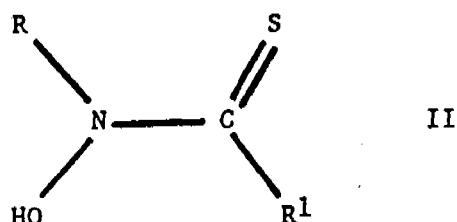
30

Tulisi ymmärtää, että tietyt kaavan I mukaiset orgaaniset yhdisteet voivat esiintyä erilaisissa tautomeerisissä muodoissa. Tämä ilmenee helpoimmin sellaisissa yleis-

35

sen kaavan I mukaisissa orgaanisissa yhdisteissä, joissa Q on OH ja Z ja W täydentävät dihydropyridiinirenkaan, kuten 1-hydroksi-2(1H)pyridiinitionissa, joka kuten US-patenttijulkaisuissa 2 686 786 ja 2 089 971 esitetään, voi olla tautomeerisessä tasapainossa vastaavan 2-merkaptopyridiini-1-oksidin kanssa.

Eräässä tämän keksinnön suoritusmuodossa metallisuola tai -kompleksi orgaanisen yhdisteen kanssa on yleisen kaavan II mukaisen orgaanisen yhdisteen metallisuola tai -kompleksi

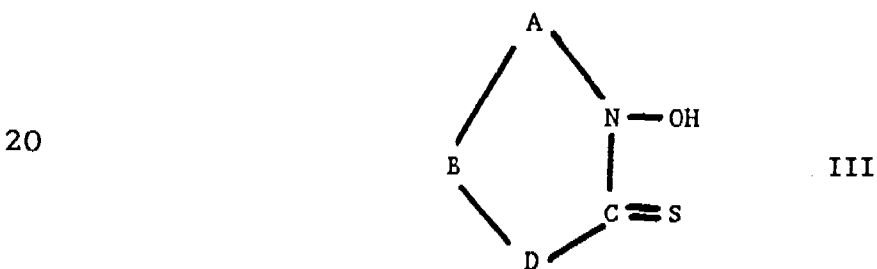


jossa R ja R<sup>1</sup>, jotka voivat olla samanlaiset tai erilaiset, ovat vetykarbyyliryhmiä tai substituoituja vetykarbyyliryhmiä, joissa vetykarbyyliryhmä sisältää korkeintaan 10 hiiliatomia, tai R ja R<sup>1</sup> yhdessä niiden typpi- ja hiiliatomien kanssa, joihin ne ovat kiinnittyneet, muodostavat heterosyklisen renkaan.

Tyypillisesti ryhmät R ja R<sup>1</sup> voivat olla alkyyli-, sykloalkyyli-, aryyli-, aralkyyli- tai alkaryyliryhmiä ja sisältää 1 - 10 hiiliatomia. Jos toinen tai molemmat ryhmistä R tai R<sup>1</sup> on substituoitu, substituentti tai kukin substituentti voi olla vetykarbonoksiryhmä, asyyliryhmä, esteriryhmä (eli asyylioksi), halogeeniatomi tai nitriliiryhmä. Vaihtoehtoisesti substituentti voi olla heteroatomi heterosyklisessä ryhmässä, joka itse voi olla substituoitu edellä kuvatunlaisilla substituentteilla. Heterosykliset ryhmät käsittävät pyridyylin, tienyylin, imidatsoyylin ja tiatsoyylin. Jos R ja/tai R<sup>1</sup> on alkyyliiryhmä, se on edullisesti alempi alkyyliiryhmä, eli sellainen, joka ei sisällä enempää kuin viisi hiiliatomia. Jos R ja/tai R<sup>1</sup> on syk-

5      linen ryhmä, käsittäen heterosyklisen ryhmän, se sisältää  
 edullisesti vähintään viisi, ja erityisesti vähintään kuu-  
 si atomia. Ryhmät R ja R<sup>1</sup> voivat olla samanlaiset, mutta  
 edullisesti ne ovat erilaiset. R on erityisesti alempi al-  
 10      kyyliiryhmä, sellainen kuten metyyliiryhmä, ja on edullista,  
 että R ei ole aralkyyliiryhmä, erityisesti sellainen, jossa  
 on vain yksi hiiliatomi aryyliiryhmän ja typpi-atomin välis-  
 sä. R<sup>1</sup> voi olla alkyyliiryhmä, erityisesti alempi alkyyli-  
 ryhmä, sellainen kuten metyyli, etyyli, n-propyyli tai  
 10      i-propyyli, tai se voi olla syklinen ryhmä, sellainen kut-  
 ten fenyyliiryhmä.

Kun ryhmät R ja R<sup>1</sup> yhdessä niiden typpi- ja happi-  
 atomien kanssa, joihin ne ovat kiinnittyneet, muodostavat  
 heterosyklisen renkaan, metallisuola tai -kompleksi on  
 15      tyypillisesti metallisuola tai -kompleksi yleisen kaavan  
 III mukaisen orgaanisen yhdisteen kanssa



jossa

25      A on typpi- tai hiiliatomi, joka voi olla substituoitu tai  
 ryhmä -CH=CH-;

B ja D ovat toisistaan riippumatta happi- tai rikki- tai  
 typpi- tai hiiliatomi, joka voi olla substituoitu; tai

30      A ja/tai B ja/tai B ja/tai D voivat olla osa rengassysteemiä;

sillä edellytyksellä, että B ja D eivät kumpikin ole rikki  
 tai kumpikin happi.

Ryhmä A ja mahdollisesti toinen tai molemmat ryh-  
 mistä B ja D voivat olla ryhmä -C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>, ryhmä -CR<sup>2</sup>=, ryhmä  
 35      >C=NR<sup>2</sup>, ryhmä -NR<sup>2</sup> tai ryhmä -N=, jossa R<sup>2</sup> on vetyatomi,

vetykarbyyli-ryhmä, substituoitu vetykarbyyli-ryhmä, tai kaksi R<sup>2</sup>-ryhmää yhdessä sen hiiliatomin tai niiden hiiliatomien kanssa, joihin ne ovat kiinnittyneet, muodostavat renkaan.

5 Kun R<sup>2</sup> on vetykarbyyli, se on edullisesti C<sub>1-5</sub>-alempialkyyli, fenyyli tai substituoitu fenyyli.

Ryhmät A, B ja D voivat muodostaa osan toisesta rengassysteemistä, mutta tavallisesti vain kaksi ryhmistä A, B ja D muodostavat osan toisesta rengassysteemistä. Toinen rengassysteemi on edullisesti hiilivetyrengassysteemi, joka sisältää viisi tai kuusi hiiliatomia, esimerkiksi syklopenteeni-, sykloheksaani-, syklohekseeni-, sykloheksadieeni- tai bentseenirengas. Toinen rengassysteemi, jos se on läsnä, edullisesti sisältää toisen tai molemmat ryhmistä A ja B. Jos vain ryhmä A muodostaa osan rengassysteemiä, tämä voi olla seuraavan tyyppinen sykloheksaanirengas

20



25

jossa ryhmä A on hiiliatomi, jolla on kaksi vapaata valenssia, jotka ovat liittyneet ryhmiin -NOH- ja B mainitussa järjestyksessä. Jos sekä A että B muodostavat osan rengassysteemiä, toinen rengas fuusioidaan sitten atso-litionirengassysteemiin, esimerkiksi kuten 3-hydroksi-4,5,6,7-tetrahydrobentsotiatsoli-2(3H)-tionissa.

30

Monissa yhdisteistä, joita käytetään tämän keksinnön mukaisissa biosidikoostumuksissa, ryhmät A, B ja/tai D eivät ole osana toista rengassysteemiä. Näin ollen jos A, B ja/tai D on hiiliatomi, tai substituoitu hiiliatomi, se voi olla, inter alia, ryhmä -CH=, -C(CH<sub>3</sub>)=, -C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)=, -C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=, -C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)=, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tai >C=NH, tai vain A, ryh-

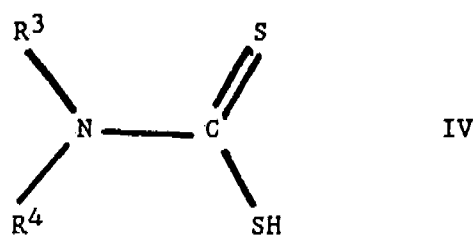
35

mä -CH=CH-. On edullista, että edellä esitetyssä ryhmä R<sub>2</sub> on vetyatomi, metyyli-, etyyli-, fenyyli- tai kloorifenyyli-ryhmä.

5 Eräässä edullisessa suoritusmuodossa ryhmät A ja B ovat kumpikin mahdollisesti substituoituja hiiliatomeja ja ryhmä D on rikkiatomi tai mahdollisesti substituoitu typpiatomi. Ryhmät A ja B ovat edullisesti kiinnittyneet kaksoissidoksella, jolloin muodostuu sellainen ryhmä kuten esimerkiksi ryhmä -CH=CH-. On edullista, että D on rikkiatomi.

10 Toisessa edullisessa suoritusmuodossa, jossa A on ryhmä -CH=CH- ja B ja D ovat kumpikin substituoituja hiiliatomeja, A, B ja D yhdessä yleisen kaavan III mukaisen yhdisteen typpi- ja hiiliatomien kanssa voivat muodostaa dihydropyridiinirenkaan. Yleisen kaavan III mukainen yhdiste on näin ollen 1-hydroksi-2(1H)-pyridiiniioni.

15 Eräässä tämän keksinnön mukaisessa suoritusmuodossa metallisuola tai -kompleksi orgaanisen yhdisteen kanssa on yleisen kaavan IV mukaisen orgaanisen yhdisteen metallisuola tai -kompleksi



jossa R<sup>3</sup> ja R<sup>4</sup>, jotka voivat olla samanlaiset tai erilaiset, ovat vety, vetykarbyyli, joka voi olla substituoitu, jossa vetykarbyyli-ryhmä sisältää korkeintaan 10 hiiliatomeja, tai jossa R<sup>3</sup> ja R<sup>4</sup> yhdessä sen typpiatomin kanssa, johon ne ovat kiinnittyneet, muodostavat heterosyklisen renkaan, edellyttäen että R<sup>3</sup> ja R<sup>4</sup> eivät kumpikin ole vety.

30 Kun toinen tai kumpikin R<sup>3</sup> tai R<sup>4</sup> on vetykarbyyli, se on edullisesti alkyyli-, sykloalkyyli-, aryyli- tai alkaryyli-ryhmä ja sisältää 1 - 10 hiiliatomeja.

35

Kun toinen tai kumpikin  $R^3$  tai  $R^4$  on substituoitu vetykarbyyli, se on vetykarbyyli, joka sisältää vähintään yhden heteroatomin, joka on valittu ryhmästä happi-, typpi-, rikki- tai halogeeniatomi, sellainen kuten fluori, kloori ja bromi.

Kun  $R^3$  ja  $R^4$  yhdessä sen typpiätomien kanssa, johon ne ovat kiinnittyneet, muodostavat renkaan, rengas voi lisäksi sisältää muita heteroatomeja, jotka on valittu rikistä, hapesta ja itse tyypestä. Tyypillisiä esimerkkejä tällaisista renkaista ovat morfoliini-, piperidiini- ja piperatsiinirenkaat.

On kuitenkin edullista, että ainakin toinen  $R^3$ :sta ja  $R^4$ :stä on alkyyli, joka voi olla suora tai haarautunut, ja joka sisältää korkeintaan 10 hiiliatomia, ja joka erityisesti sisältää korkeintaan 4 hiiliatomia, sellainen kuten metyyli.

Eräässä erityisessä suoritusmuodossa, jossa  $R^3$  on substituoitu vetykarbyyliryhmä, vetykarbyyliryhmä on alkyleeniyksikkö, joka on itse substituoitu ditiokarbamaattiryhmällä.

Vielä eräässä erityisessä suoritusmuodossa, jossa  $R^3$  ja  $R^4$  yhdessä sen tyyppien kanssa, johon ne ovat kiinnittyneet, muodostavat piperatsiinirenkaan, molemmat typpiätomit voivat olla edelleen substituoituneet, jolloin muodostuu ditiokarbamaattiryhmä.

Metallisuola tai -kompleksi orgaanisen yhdisteen kanssa, joka on tämän keksinnön mukaisen koostumuksen komponentti (a), on jaksollisen järjestelmän ryhmiin IIIA - VA tai IB - VIIB kuuluvan metallin metallisuola tai -kompleksi. Kaikki viitaukset tässä jaksolliseen järjestelmään ovat Mandeleeff'n mukaiseen jaksolliseen järjestelmään, siten kuin teoksen "Handbook of Chemistry and Physics", 49. painos (1968 - 1969), kustantaja The Chemical Rubber Co, Cleveland, Ohio, USA, takakannen sisäpuolella on esitetty.

Kuten helposti ymmärretään, yhtä tai useampaa metallia voidaan käyttää samanaikaisesti muodostettaessa yleisen kaavan I mukaisen orgaanisen yhdisteen metallisuola tai -kompleksi, sellainen jossa metallisuola tai -kompleksi sisältää kahta tai useampaa erilaista metallia. Tällaisissa tapauksissa metallisuola tai -kompleksi on yleisen kaavan I mukaisesta orgaanisesta yhdisteestä saatujen metallisuolojen tai -kompleksien seos.

On yleisesti kuitenkin edullista saattaa yksi metalli reagoimaan yleisen kaavan I mukaisen orgaanisen yhdisteen kanssa.

On saatu yhdisteitä, joilla on hyödyllisiä ominaisuuksia, kun metalli on jaksollisen järjestelmän ryhmään IIB kuuluva metalli, esimerkiksi sinkki.

On edullista valmistettaessa metallisuoloja tai -komplekseja yleisen kaavan I mukaisten orgaanisten yhdisteiden kanssa, että orgaanisen yhdisteen metallisuola tai -kompleksi voi sisältää ligandeja, jotka aikaansaavat neutraalin molekyylin, ja näiden ligandien luonne riippuu erityisestä valmistusmenetelmästä ja -olosuhteista. Näin ollen yleisen kaavan I mukaisen orgaanisen yhdisteen metallisuola tai -kompleksi voi sisältää ligandeja, jotka käsittävät esimerkiksi veden, halidit, sellaiset kuten kloori, alkoholit, ketonit, karboksyylihapot, amiinit, sulfoksidit ja muut samanlaiset. Ligandi, jos se on läsnä, on tyypillisesti peräisin reagensseista tai liuottimista, joita käytetään valmistettaessa orgaanisen yhdisteen metallisuola tai -kompleksi, ja erityisesti ligandi on peräisin liuottimesta, jota käytetään metallisuolan tai -kompleksin valmistuksessa. Ligandi voi olla anionisten ryhmien ja neutraalien ligandien seos. Yleisesti ligandi, silloin kun se on läsnä, on vesi.

Yleisen kaavan I mukaisen orgaanisen yhdisteen suhde metalliin metallisuolassa tai -kompleksissa voi vaihdella riippuen tietystä käytetystä metallista ja riippuen

myös metallin valenssista. Suhde voi myös vaihdella riip-  
 puen orgaanisen yhdisteen niiden kohtien lukumäärästä,  
 jotka pystyvät muodostamaan suolan tai kompleksin metallin  
 kanssa. Tyypillisesti, kun orgaanisessa yhdisteessä on  
 5 kaksi kohtaa, jotka pystyvät muodostamaan suolan tai komp-  
 leksin metallin kanssa, kuten tiohydroksiamiinihappoissa ja  
 ditiokarbamaateissa, ja metalli on divalenttinen, esimer-  
 kiksi Cu(II), Zn(II) tai Fe(II), metallisuola tai -komp-  
 leksi sisältää 2 osaa orgaanista yhdistettä 1 osan metal-  
 10 lia kohti, eli 2:1-kompleksi. Kun metalli on Fe(III), muo-  
 dostunut metallisuola tai -kompleksi on tyypillisesti or-  
 gaanisen yhdisteen 3:1-kompleksi metallin kanssa.

Kun orgaanisessa yhdistessä on enemmän kuin kaksi  
 kohtaa, jotka pystyvät muodostamaan metallisuolan tai  
 15 -kompleksin, kuten on laita esimerkiksi etyleenibisditio-  
 karbamaatin kanssa, joka sisältää neljä kohtaa, muodostu-  
 nut metallisuola tai -kompleksi on monimutkaisempi. Ety-  
 leenibisditiokarbamaatin metallisuola tai -kompleksi diva-  
 lenttisten metallien, sellaista kuten Cu(II) tai Zn(II),  
 20 kanssa tyypillisesti analysoidaan 1:1-kompleksina.

Asyklisen tiohydroksiamiinihapon metallisuolan tai  
 -kompleksin, joka on komponentti (a), spesifisinä esimerkke-  
 keinä voidaan mainita 2:1-kompleksi, joka on saatu N-me-  
 tyyli-N-hydroksitiobentsamidista (kaava II, jossa R on  
 25 metyyli ja R<sup>1</sup> on fenyyli) ja sinkistä, 2:1-kompleksit, jot-  
 ka on saatu N-metyyli-N-hydroksitioasetamidista, N-metyy-  
 li-N-hydroksitiopropionamidista, N-metyyli-N-hydroksitio-  
 isobutyryramidista tai N-metyyli-N-hydroksitioobutyryiami-  
 dista ja sinkistä, jotka ovat yleisen kaavan II mukaisen  
 30 yhdisteen sinkkikomplekseja, joissa R on metyyli ja R<sup>1</sup> on  
 metyyli, etyyli, isopropyyli tai n-propyyli mainitussa  
 järjestyksessä.

Syklisten tiohydroksiamiinihappojen metallisuolojen  
 tai -kompleksien erityisinä esimerkkeinä voidaan mainita  
 35 2:1-kompleksi, joka on saatu 3-hydroksi-4-metyyllitiatsoli-

2(3H)-tionista (kaava III, jossa A on ryhmä  $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{}$ , B on  $-\text{CH}=\text{}$  ja D on rikki) ja sinkistä, 3:1-kompleksi, joka on saatu 3-hydroksi-4-metyylitiatsoli-2(3H)-tionista (kaava III, jossa A on ryhmä  $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{}$ , B on  $-\text{CH}=\text{}$  ja D on rikki) ja Fe(III):sta, 1-hydroksi-4-imino-3-fenyylimino-2-tioni-1,3-diatsaspiro[4,5]dekaanin (kaava III, jossa A on sykloheksyyli, B on  $-\text{NH}-$  ja D on  $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ ) kuparikompleksi, 4,5-dimetyyli-3-hydroksitiatsoli-2(3H)-tionin (kaava III, jossa A on ryhmä  $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{}$ , B on ryhmä  $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{}$  ja D on rikki) kuparikompleksi, 4,5-dimetyyli-3-hydroksitiatsoli-2(3H)-tionista (kaava III, jossa A on ryhmä  $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{}$ , B on ryhmä  $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{}$  ja D on rikki) saatu sinkkikompleksi, 4-etyyli-3-hydroksi-5-metyylitiatsoli-2(3H)tionin (kaava III, jossa A on ryhmä  $-(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{}$ , B on ryhmä  $-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{}$  ja D on rikki) sinkkikompleksi ja sinkkikompleksi, joka on saatu 1-hydroksi-2-pyridiinitionista (kaava III, jossa A on ryhmä  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , B on  $-\text{CH}=\text{}$  ja D on  $-\text{CH}=\text{}$ ).

Yleisen kaavan IV mukaisen ditiokarbamaatin metallisuolojen tai -kompleksien erityisinä esimerkkeinä voidaan mainita dimetyyliditiokarbamaatin (kaava IV,  $\text{R}^3$  ja  $\text{R}^4$  ovat kumpikin metyyli) 2:1-sinkkikompleksi ja etyleenibis-ditiokarbamaatin sinkkikompleksi. Tätä viimeksi mainittua yhdistettä pidetään tavallisesti 1:1-sinkkikompleksina (eli todellisena suolana tai kompleksina kaavan IV mukaisen yhdisteen kanssa,  $\text{R}^3$  on etyleeniditiokarbamaatti ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NHC}(\text{S})\text{S}-$ ) ja  $\text{R}^4$  on vety).

Tällaiset yhdisteet voivat myös sisältää enemmän kuin yhden metallin, kuten esimerkiksi yleisen kaavan IV mukainen ditiokarbamaatti on metallikompleksien seos.

Moniin yleisen kaavan IV mukaisten ditiokarbamaattien metallikomplekseihin viitataan usein käyttämällä niiden triviaalinimiä, sellaisia kuten ZIBAM, ZIRAM, ZINEB ja MANEB.

Metallisuoloja tai -komplekseja, jotka ovat tämän keksinnön mukaisen koostumuksen komponentti (a), voidaan

valmistaa käyttämällä tunnettuja menetelmiä metallisuolojen tai -kompleksien valmistamiseksi. Tarkoituksenmukaisesti metallisuola tai -kompleksi valmistetaan metallin suolan reaktiolla N-hydroksitioamidin kanssa. Erityisemmin metallin suola saatetaan reagoimaan kaavan II mukaisen N-hydroksitioamidin kanssa.

Metallin suola käytetään edullisesti liuoksena sopivassa liuottimessa. Näin ollen suola voi olla asetaatti, sellainen kuten sinkkiasetaatti, joka on liuotettu veteen tai alkoholiin, esimerkiksi metanoliin.

Asyklinen N-hydroksitioamidi voi olla N-metyyli-N-hydroksitioamidi, N-metyyli-N-hydroksitioasetamidi, N-metyyli-N-hydroksitiopropionamidi, N-metyyli-N-hydroksitioisobutyryyamidi tai N-metyyli-N-hydroksitioobutyryyamidi. Vähemmän edullinen N-hydroksitioamidi on N-bentsyyli-N-hydroksitioasetamidi. N-hydroksitioamideja voidaan valmistaa käyttämällä tunnettuja menetelmiä, esimerkiksi kuten julkaisussa Acta Chemica Scand 1967 (21) 1936 on kuvattu.

Syklinen N-hydroksitioamidi voi olla  
 3-hydroksi-4-metyylitiatsoli-2(3H)-tioni,  
 3-hydroksi-fenyyliitiatsoli-2(3H)-tioni,  
 3-hydroksi-4,5,6,7-tetrahydrobentsotiatsoli-2(3H)-tioni,  
 5,5-dimetyyli-1-hydroksi-4-imino-3-fenyyliimidatsolidiini-2-tioni,  
 1-hydroksi-4-imino-3-fenyyli-2-tioni-1,3-diatsaspiro[4,5]-dekaani,  
 4,5-dimetyyli-3-hydroksitiatsoli-2(3H)-tioni,  
 4-etyyli-3-hydroksi-5-metyylitiatsoli-2(3H)-tioni,  
 4-(4-kloorifenyyli)-3-hydroksitiatsoli-2(3H)-tioni,  
 3-hydroksi-5-metyyli-4-fenyyliitiatsoli-2(3H)-tioni,  
 1-hydroksi-2-pyrrolidiinitioni,  
 5,5-dimetyyli-1-hydroksi-2-pyrrolidiinitioni,  
 2-hydroksi-2,3-dihydro-1H-isoindoli-1-tioni tai  
 1-hydroksi-2-pyridiinitioni.

Ditiokarbamaatti voi olla dimetyyliditiokarbamiinihapon tai etyleenibisditiokarbamiinihapon suola, esimerkiksi niiden natrium- tai ammoniumsuolat.

5 Reaktio suoritetaan tarkoituksenmukaisesti sekoittamalla yhteen metallin suolan ja yleisen kaavan I mukaisen yhdisteen liuokset, samassa liuottimessa. Liuokset voidaan sekoittaa yhteen kuumentamatta seosta. Kuitenkin, vaikka reaktio voidaan suorittaa oleellisesti ympäristön lämpötilassa (15 - 20 °C), voidaan käyttää korkeampia tai  
10 matalampia lämpötiloja, esimerkiksi 0 - 100 °C, vaikka ei ole yleensä edullista käyttää lämpötilaa, joka on yli 50 °C.

Reaktio suoritetaan edullisesti nesteessä, joka on liuotin reaktanteille, mutta joka ei ole liuotin saadulle  
15 metallisuolalle tai -kompleksille. Näin ollen reaktio voidaan suorittaa vesipitoisessa emäksisessä liuoksessa liuottamalla kaavan I mukainen orgaaninen yhdiste veteen ja lisäämällä riittävästi emästä, sellaista kuten natriumhydroksidia, orgaanisen yhdisteen liuottamiseksi, ja sen  
20 jälkeen sekoittamalla vesiliuoksen kanssa, joka sisältää metallisuolan. Vaihtoehtoisesti, reaktio voidaan suorittaa liuottimessa, sellaisessa kuten etanoli, johon molemmat reaktiokomponentit liukenevat. Reaktio voidaan myös suorittaa liuottamalla toinen komponenteista veteen ja lisäämällä  
25 toinen komponentti liuoksena veteensekoittuvassa liuottimessa. Metallisuola tai -kompleksi on tyypillisesti kiinteä aine ja se muodostuu saostumana reaktion aikana. Kiinteä aine on helposti erotettavissa reaktioseoksesta, esimerkiksi suodattamalla. Kiinteä aine pestään sitten  
30 epäpuhtauksien poistamiseksi, esimerkiksi käyttämällä vettä, valmistukseen käytettyä liuotinta tai molempia peräkkäin ja/tai seoksena.

Reaktio suoritetaan tarkoituksenmukaisesti sekoittamalla yhteen kahden reaktantin liuokset ja sekoittamalla  
35 reaktion aikaansaamiseksi. Jos metallikompleksi erottuu

kiinteänä aineena, reaktioseoksen sekoittamista jatketaan 0,1 - 10 tuntia, esimerkiksi 0,5 - 2 tuntia. Sekoitus lopetetaan sitten ja kiinteä aine erotetaan, tarkoituksenmukaisesti suodattamalla, mutta myös muita menetelmiä, esimerkiksi sellaisia, joissa kiinteän aineen annetaan laskeutua ja supernatanttinesteefaasi poistetaan, voidaan käyttää.

Metallisuola ja yleisen kaavan I mukainen orgaaninen yhdiste saatetaan tarkoituksenmukaisesti reagoimaan yhdessä stökiometrisissä määrissä, joita vaaditaan halutun metallisuolan tai -kompleksin saamiseksi.

Oksifosforiyhdiste, joka on koostumuksen komponentti (b), voi olla mikä tahansa happo tai hapon suola, joka sisältää sekä fosfori- että happiatomit. Se näin ollen käsittää yksinkertaiset anionit, jotka ovat muodostuneet fosforin ja hapen välillä, sellaiset kuten ortofosforihappo ja sen suolat, ortofosfiitit, hypofosfiitit, ja polymeeriset oksifosforianionit, sellaiset kuten trifosfaatit tai tripolyfosfaatit, heksametafosfaatit ja erityisesti pyrofosfaatit.

Oksifosforiyhdiste voi olla vapaan happonsa muodossa tai se voi olla alkalimetallin, ammoniakkin tai amiinin kanssa muodostuneen suolan muodossa.

On edullista, että oksifosforiyhdiste voi sisältää erilaisia kationeja, erityisesti vety-, ammoniakki- ja alkalimetallikationien seoksia.

Erityisinä esimerkkeinä voidaan mainita trinatrium-ortofosfaatti, dinatriumvetyortofosfaatti, tetranatriumpyrofosfaatti, dinatriumdivetypyrofosfaatti, tetrakaliumpyrofosfaatti, tetralitiumpyrofosfaatti, tetra-ammoniumpyrofosfaatti ja dinatriumbisdietaanoliamiinipyrofosfaatti.

Monissa tapauksissa on havaittu, että sellainen kompleksi, joka sisältää ekvimolaariset määrät metallikompleksia, joka on komponentti (a), ja pyrofosfaattia, joka on komponentti (b), muodostuu metallisuolan tai

-kompleksin ja pyrofosfaatin välille. On kuitenkin yleisesti tarkoituksenmukaisempaa valmistaa sellaisia keksinnön mukaisia koostumuksia, joissa on pyrofosfaattia suurempina molaarisina määrinä suhteessa suolaan tai metallikompleksiin.

Näin ollen metallisuolan tai -kompleksin, joka on tämän keksinnön mukaisen koostumuksen komponentti (a), suhde oksifosforiyhdisteeseen, joka on komponentti (b), voi vaihdella välillä 1:1 - 1:10 000 paino-osaa, ja erityisesti välillä 1:1 - 1:1 000 paino-osaa.

On havaittu, että erityisen käyttökelpoisia koostumuksia ovat sellaiset, jotka sisältävät 1 paino-osan komponenttia (a) ja 1 - 100 paino-osaa komponenttia (b) ja erityisesti 1 osan komponenttia (a) ja 1 - 10 osaa komponenttia (b), esimerkiksi 1 osan komponenttia (a) ja 5 paino-osaa komponenttia (b).

Tämän keksinnön mukaisia koostumuksia voidaan valmistaa millä tahansa alalla tunnetulla menetelmällä. Tyypillisesti niitä voidaan valmistaa jauhamalla yhteen komponentti (a) ja komponentti (b) myllyssä tai jauhimessa, jos molemmat komponentit ovat kiinteitä aineita.

Monissa tapauksissa on havaittu, että on edullista liuottaa oksifosforiyhdiste, joka on komponentti (b), veteen tai vesipitoiseen liuotinseokseen, ja sen jälkeen lisätä metallisuola tai -kompleksi, joka on komponentti (a), ja jauhaa molemmat komponentit yhteen hankautumista vahvistavan aineen, sellaisten kuten kivet, helmet tai pallot, läsnä ollessa, yhdisteen, joka on komponentti (a), liuottamiseksi tai dispergoimiseksi.

Voi myös olla tarkoituksenmukaista sekoittaa metallisuola tai -kompleksi, joka on komponentti (a), ja oksifosforiyhdisteen vapaa happo, joka on komponentti (b), ja viimeisenä koostumuksen valmistusvaiheena muuttaa oksifosforiyhdisteen vapaa happo yhdeksi suoloistaan.

Tämän keksinnön mukaisilla koostumuksilla on anti-mikrobisia ominaisuuksia. On havaittu, että tämän keksinnön mukaiset koostumukset ovat aktiivisia mikrobilajeja, sellaisia kuten bakteereita, sieniä, hiivoja ja leviä, vastaan, ja ne sopivat käytettäväksi teollisina biosideinä.

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset osoittavat hyvää kostean tilan suojaamista, ja näin ollen niitä voidaan käyttää leikkausnesteen säilöntäaineena ja myös jäädytysvesisovellutuksessa. Koostumuksia voidaan myös käyttää paperitehtaan vesissä. Edelleen koostumuksia voidaan käyttää suojaamaan teollisesti tärkeitä formulaatioita, erityisesti vesipohjaisia formulaatioita, joita käytetään värjäyksessä, sellaisia kuten väriaineet ja painomusteet. Koostumuksia voidaan myös käyttää maanviljelyskemikaaliteollisuudessa suojaamaan formulaatioita, sellaiset kuten herbisidi- ja pestisidiliuokset.

Vielä tärkeät tämän keksinnön mukaisten koostumusten lisäsovellutukset käsittävät niiden käytön hiilivetyneesteissä, sellaisissa kuten diesel-polttoaineissa. Niitä voidaan myös lisätä liimoihin mikrobien aiheuttaman pilaantumisen ehkäisemiseksi.

Puuaineksen ja nahan suojaaminen on vielä eräs tärkeä näiden koostumusten käyttömuoto.

Erityisen edullinen tämän keksinnön mukaisten koostumusten käyttö on maalien, ja erityisesti vesipohjaisten lateksien, erityisesti polyvinyylakrylaatin ja erityisesti akryylilateksien, suojaaminen, erityisesti sellaisten, joiden pH on yli 7, ja erityisesti sellaisten, jotka sisältävät ammoniakkia tai amiineja.

Metallisuolan tai -kompleksin, joka on koostumuksen komponentti (a), liukoisuus veteen on yleensä pieni, mutta usein sen liukoisuus muihin polaarisiin liuottimiin, sellaisiin kuten alkoholeihin ja ketoneihin, on suurempi. Koostumuksen, joka sisältää oksifosforiyhdisteen, joka on

komponentti (b), liukoisuus veteen on suurempi kuin komponentin (a) liukoisuus ilman komponenttia (b). Tämän keksinnön mukainen koostumus voi sisältää muita polaarisia liuottimia kuin vesi, jotka ovat veden kanssa sekoittuvia, koostumuksen komponentin (a) liukoisuuden edelleen parantamiseksi.

Tämän keksinnön mukaista koostumusta voidaan käyttää yksin antimikrobisena aineena, mutta sitä voidaan myös käyttää sopivassa kantaja-aineessa tai sopivalla kantaja-aineella.

Näin ollen eräänä tämän keksinnön piirteenä tarjotaan biosidikoostumus, joka käsittää kantajan ja vaikuttavan määrän komponenttien (a) ja (b) koostumusta keksinnön mukaisesti.

Kantaja on tyyppillisesti aine, joka osoittaa vähän, jos ollenkaan, antimikrobista aktiivisuutta, ja se voi olla, tai sisältää, ainetta, joka on altis mikro-organismien, erityisesti bakteerien tai sienien, kasvulle. Kantaja voi olla kiinteä aine, mutta se on edullisesti nestemäinen väliaine, ja biosidikoostumus voi olla komponenttien (a) ja (b) koostumuksen liuos, suspensio tai emulsio nestemäisessä kantajassa. Nestemäinen kantaja voi olla polaarinen neste, sellainen kuten etikkahappo, N,N-dimetyyli-formamidi, propyleeniglykoli, dimetyylisulfoksidi tai N-metyyli-2-pyrrolidoni, johon vähintään toinen ja edullisesti molemmat komponenteista (a) ja (b) ovat liukenevia. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää nesteiden seosta, toisen ollessa liuotin vähintään komponentille (b), sellainen kuten vesi, ja toisen ollessa ei-liuotin molemmille komponenteille, ja käyttäen tällaista seosta, koostumus tyyppillisesti käsittää emulsion tai pisaroita komponenttien (a) ja (b) liuksesta niiden liuottimessa dispergoituneena ei-liuottimeen. Jos käytetään suspensiota tai emulsiota, se sisältää tarkoituksenmukaisesti pinta-aktiivista ainetta, joka on tehokas pitämään epäjatkuva faasi suspensiona

tai emulsiona. Mitä tahansa tunnettua pinta-aktiivista ainetta käytettäväksi biosidikoostumuksissa voidaan käyttää tällaisessa järjestelmässä, esimerkiksi rasva-alkoholien, alkyyliifenolin, amiinien, sellaisten kuten etyleeni-  
5 diamiinin, alkyleenioksididukteja, ja anionisia pinta-aktiivisia aineita, kuten esimerkiksi sellaisia, joita saadaan saattamalla naftolisulfonaatteja reagoimaan formaldehydin kanssa.

10 Vaikka on yleisesti edullista käytettäessä tämän keksinnön mukaista koostumusta lisätä komponentti (a) ja komponentti (b) samanaikaisesti, esimerkiksi niiden seoksena, huomataan, että tietyissä olosuhteissa voi olla hyödyllistä lisätä komponentti (a) ja komponentti (b) peräkkäin.

15 Koostumuksen, joka sisältää komponenttia (a) ja (b), määrä, jonka biosidikoostumus sisältää, voi olla juuri riittävä antimikrobisen vaikutuksen saamiseksi, tai koostumusta voi olla läsnä oleellisesti suurempi osuus. Huomataan, että biosidikoostumus voidaan tarjota konsentroituna liuoksena, joka sen jälkeen laimennetaan käytettäväksi antimikrobisena aineena. Biosidikoostumuksen korkeammat konsentraatiot ovat käyttökelpoisia, esimerkiksi koostumuksen kuljetuksessa. Näin ollen komponenttien (a) ja (b) koostumuksen määrä, jonka biosidikoostumus sisältää, on tyypillisesti välillä 0,0001 - 30 paino-% biosidikoostumuksen komponenttia (a).  
20  
25

30 Tämän keksinnön mukainen koostumus on erityisen tehokas antibakteerisen ja/tai antifungaalisen aktiivisuuden tarjoamisessa. Näin ollen koostumuksia voidaan käyttää erilaisten väliaineiden käsittelyyn mikro-organismien kasvun ehkäisemiseksi.

Tämän keksinnön lisänäkökohtana tarjotaan menetelmä mikro-organismien kasvun ehkäisemiseksi väliaineella tai väliaineessa, joka käsittää väliaineen käsittelemisen sel-

laisella komponenttien (a) ja (b) koostumuksella, kuten edellä on määritelty.

Koostumusta voidaan käyttää olosuhteissa, joissa mikro-organismit kasvavat ja aiheuttavat ongelmia. Systeemit, joissa mikro-organismit aiheuttavat ongelmia, käsitävät nestemäiset, erityisesti vesipitoiset, systeemit, sellaiset kuten jäähditysvesinesteet, paperitehtaan liuokset, metallintyöstöliuokset, geologiset porauksen voiteluaineet, polymeeriemulsiot, kosmeettiset formulaatiot, sellaiset kuten shampoot, ja pinnan päällystyskoostumukset, sellaiset kuten maalit, vernissat ja lakat, ja myös kiinteät aineet, sellaiset kuten puuaines ja nahka. Tämän keksinnön mukaista koostumusta voidaan sisällyttää sellaisiin aineisiin antimikrobisen vaikutuksen aikaansaamiseksi.

Koostumuksen määrä on tyyppillisesti välillä 0,0001 - 10 paino-%, edullisesti 0,0001 - 5 paino-% ja erityisesti 0,0005 - 0,1 paino-% koostumuksen komponenttia (a) suhteessa systeemiin, johon sitä lisätään. Monissa tapauksissa mikrobinen inhibitio on saavutettu 0,0005 - 0,01 paino-%:lla koostumuksen komponenttia (a).

Tämän keksinnön mukaisen koostumuksen komponentti (a) voi olla ainoa läsnä oleva antimikrobinen aine, tai tämän keksinnön mukaista koostumusta voidaan käyttää yhdessä muiden yhdisteiden kanssa, joilla on antimikrobisia ominaisuuksia. Koostumus voi sisältää enemmän kuin yhden yhdisteen, joka on komponentti (a) yhdessä yhden tai useamman yhdisteen kanssa, joka on komponentti (b). Vaihtoehtoisesti komponenttien (a) ja (b) koostumusta tämän keksinnön mukaisesti voidaan käyttää yhdessä yhden tai useamman tunnetun antimikrobisen yhdisteen kanssa. Antimikrobisten yhdisteiden seoksen käyttö voi tarjota koostumuksen, jolla on laajempi antimikrobinen kirjo, ja näin ollen koostumuksen, joka on yleisemmin tehokas kuin sen komponentit. Tunnettu antimikrobinen aine voi olla sellainen, jolla on antibakteerinen, antifungaalinen, antialgaa-

linen tai muu antimikrobinen luonne. Tämän keksinnön mukaisen koostumuksen seos muiden antimikrobisten yhdisteiden kanssa sisältää tyypillisesti 1 - 99 paino-%, suhteessa kaikkien antimikrobisesti aktiivisten yhdisteiden painoon, komponenttien (a) ja (b) koostumusta.

Esimerkkeinä tunnetuista antimikrobisista yhdisteistä, joita voidaan käyttää yhdessä tämän keksinnön mukaisen koostumuksen kanssa, voidaan mainita kvaternaariset ammoniumyhdisteet, sellaiset kuten dietyylidodekyylibentsyyliammoniumkloridi; dimetyylioktadekyyli(dimetyylibentsyyli)ammoniumkloridi; dimetyylididekyyliammoniumkloridi; dimetyylididodekyyliammoniumkloridi; trimetyylitetradekyyliammoniumkloridi; bentsyylidimetyyli(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-alkyyli)ammoniumkloridi; diklooribentsyylidimetyylidodekyyliammoniumkloridi; heksadekyylipyridiniumkloridi; heksadekyylipyridiniumbromidi; heksadekyylitrimetyyliammoniumbromidi; dodekyylipyridiniumkloridi; dodekyylipyridiniumbisulfaatti; bentsyylidodekyyli-bis(beta-hydroksietyyli)ammoniumkloridi; dodekyyli-bentsyylitrimetyyliammoniumkloridi; bentsyylidimetyyli(C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-alkyyli)ammoniumkloridi; dodekyylidimetyylietyyliammoniumetyylisulfaatti; dodekyylidimetyyli-(1-naftyylimetyyli)ammoniumkloridi; heksadekyylidimetyyli-bentsyyliammoniumkloridi; dodekyylidimetyylibentsyyliammoniumkloridi ja 1-(3-klooriallyyli)-3,5,7-triatsa-1-atsonia-adamantaanikloridi; ureajohdannaiset, sellaiset kuten 1,3-bis(hydroksimetyyli)-5,5-dimetyylihydantoiini; bis(hydroksimetyyli)urea; tetrakis(hydroksimetyyli)asetyleenidiurea; 1-(hydroksimetyyli)-5,5-dimetyylihydantoiini ja imidatsolidinyyliurea; aminoyhdisteet, sellaiset kuten 1,3-bis(2-etyyli-heksyyli)-5-metyyli-5-aminoheksahydropyrimidiini; heksametyleenitetra-amiini; 1,3-bis(4-aminofenoksi)propaani; ja 2-[(hydroksimetyyli)amino]etanoli; imidatsolijohdannaiset, sellaiset kuten 1[2-(2,4-dikloorifenyyli)-2-(2-propenylioksi)etyyli]-1H-imidatsoli; 2-(mektoksykarbonyyliamino)bentsimidatsoli; nitriiliyhdisteet,

sellaiset kuten 2-bromi-2-bromimetyylylglutaronitriili,  
 2-kloori-2-kloorimetyylylglutaronitriili, 2,4,5,6-tetra-  
 kloori-isoftaalidinitriili; tiosyanaattijohdannaiset, sel-  
 laiset kuten metyleeni-bis-tiosyanaatti; tinayhdisteet tai  
 5 -kompleksit, sellaiset kuten tributyylylitinaoksidi, -klori-  
 di, -naftoaatti, -bentsoaatti tai -2-hydroksibentsoaatti;  
 isotiatsolin-3-onit, sellaiset kuten 4,5-trimetyyleeni-4-  
 isotiatsolin-3-oni, 2-metyyli-4,5-trimetyyleeni-4-isotiat-  
 solin-3-oni, 2-metyyli-isotiatsolin-3-oni, 5-kloori-2-me-  
 10 tyyli-isotiatsolin-3-oni, 2-oktyyli-isotiatsolin-3-oni,  
 4,5-dikloori-2-oktyyli-isotiatsolin-3-oni, bentsisotiatso-  
 lin-3-oni ja 2-metyyllibentsisotiatsolin-3-oni; tiatsoli-  
 johdannaiset, sellaiset kuten 2-(tiosyanometyylitio)bents-  
 tiatsoli, ja merkaptobentstiatsoli; nitroyhdisteet, sel-  
 15 laiset kuten tris(hydroksimetyyli)nitrometaani; 5-bromi-5-  
 nitro-1,3-dioksaani ja 2-bromi-2-nitropropaani-1,3-dioli;  
 jodiyhdisteet, sellaiset kuten jodipropynylibutylikarba-  
 maatti ja trijodiallyylialkoholi; aldehydit ja johdannai-  
 set, sellaiset kuten glutraldehydi (pentaanidiaali),  
 20 p-kloorifenyyli-3-jodipropargyyliformaldehydi ja glykoksaa-  
 li; amidit, sellaiset kuten klooriasetamidi; N,N-bis(hyd-  
 roksimetyyli)klooriasetamidi, N-hydroksimetyyli-kloori-  
 asetamidi ja ditio-2,2-bis(bentsmetyyliamidi); guanidiini-  
 johdannaiset, sellaiset kuten polyheksametyleenibiguaniidi  
 25 ja 1,6-heksametyyleeni-bis[5-(4-kloorifenyyli)biguaniidi];  
 tionit, sellaiset kuten 3,5-dimetyylitetrahydro-1,3,5-2H-  
 tiadiatsiini-2-tioni; triatsiini johdannaiset, sellaiset  
 kuten heksahydrotriatsiini ja 1,3,5-tri-(hydroksietyyli)-  
 1,3,5-heksahydrotriatsiini; oksatsolidiini ja sen johdan-  
 30 naiset, sellaiset kuten bis-oksatsolidiini; furaani ja sen  
 johdannaiset, sellaiset kuten 2,5-dihydro-2,5-dialkoksi-  
 2,5-dialkyyli-furaani; karboksyylihapot ja niiden suolat ja  
 esterit, sellaiset kuten sorbiinihappo ja sen suolat ja  
 4-hydroksibentsoehappo ja sen suolat ja esterit; fenoli ja  
 35 sen johdannaiset, sellaiset kuten 5-kloori-2-(2,4-dikloo-

rifenoksi)fenoli; tio-bis(4-kloorifenoli) ja 2-fenyylimetoksyfenoli; sulfonijohdannaiset, sellaiset kuten diiodimetyyliparatolyyლისulfoni, 2,3,5,6-tetrakloori-4-(metyyლისulfonyyli)pyridiini ja heksaklooridimetyylისulfoni.

5 Tämän keksinnön lisänäkökohtia on kuvattu seuraavissa havainnollistavissa esimerkeissä. Jollei toisin osoiteta, kaikki viittaavat paino-osuuksiin. Tämän keksinnön mukaiset koostumukset altistettiin myös koostumuksen antimikrobisten ominaisuuksien arvioinnille. Arviointi suoritettiin kokonaan steriileissä olosuhteissa seuraavasti.

Mikrobiologisessa testauksessa koostumusten antimikrobinen aktiivisuus testattiin bakteereita ja/tai sieniä, hiiva mukaan lukien, vastaan. Käytetty bakteeri oli yksi tai useampi *Eshcherichia coli*'sta, *Pseudomonas aeruginosa*'sta, *Staphylococcus aureus*'sta ja *Bacillus subtilis*'sta. Käytetty sieni/hiiva oli yksi tai useampi *Aspergillus niger*'stä, *Candida albicans*'sta, *Aureobasidium pullulans*'sta, *Gliocladium roseum*'sta ja *Penicillium pinophilum*'sta.

Näihin testiorganismeihin viitataan alla EC:nä, PA:na, SA:na, BS:nä, AN:nä, CA:na, AP:nä, GR:nä ja PP:nä mainitussa järjestyksessä.

#### Mikrobiostaattinen arviointi

25 Testattava aine liuotettiin sopivaan liuottimeen ja saatu liuos laimennettiin lisäannoksella samaa liuotinta halutun tuotekonsentraation saamiseksi.

Sopivaan agarväliaineeseen lisättiin sellainen määrä tuoteliuosta, jolla saatiin haluttu tuotekonsentraatio. Agarväliaine, joka sisälsi tuotteen, kaadettiin petrimaljoille, ja niiden annettiin asettua.

30 Testiorganismit pintasiirrostettiin testimaljoille monipistesiirostaajalla. Kukin testimalja siirrostettiin sekä bakteereilla että sienillä ja hiivalla. Maljoja inkuboitiin neljä päivää 25 °C:ssa.

Inkubointiajan lopussa maljat tarkastettiin visuaalisesti mikro-organismien kasvun suhteen. Se tuotteen konsentraatio, joka esti tiettyjen mikro-organismien kasvun, määritettiin. Se on pienin ehkäisevä konsentraatio (M.I.C.).

Yleisesti, koostumukset arvioidaan bakteereita vastaan tasoilla 25 ja 100 ppm ja sieniä ja hiivaa vastaan tasoilla 5, 25 ja 100 ppm.

#### Esimerkki 1

Tämä havainnollistaa parantunutta liukoisuutta 1-hydroksi-2-pyridiinitionista saadun 1:2-sinkkikompleksin pyrofosfaattisuolojen läsnä ollessa.

1-hydroksi-2-pyridiinitionin 1:2-sinkkikompleksi, joka oli valmistettu US-patenttijulkaisun 2 809 971 esimerkin 16 mukaisesti, jauhettiin kivien avulla erilaisten pyrofosfaattisuolojen 0,1-molaarisessa liuoksessa, ja näin saatu dispersio laimennettiin vähitellen tislattulla vedellä, kunnes saatiin kirkas liuos. Sen jälkeen määritettiin 2:1-sinkkikompleksin konsentraatio.

Tulokset on esitetty alla.

<u>Näyte</u>	<u>Pyrofosfaattisuola</u>	<u>Liukoisuus</u> (ppm)
a	ei mitään	LS 10
b	dinatriumdivetypyrofosfaatti	25 - 100
c	tetranatriumpyrofosfaatti	250 - 500
d	tetralitiumpyrofosfaatti	100 - 250
e	dikaliumdinatriumpyrofosfaatti	250 - 500
f	tetra-ammoniumpyrofosfaatti	500 - 1 000
g	tetrakaliumpyrofosfaatti	500 - 1 000
h	dinatriumbisdietanoliamiini- pyrofosfaatti	250 - 500

LS = vähemmän kuin

#### Esimerkki 2

Tämä esimerkki havainnollistaa, että 1-hydroksi-2-pyridiinitionista pyrofosfaattisuolojen läsnä ollessa saa-

tavan 1:2-sinkkikompleksin lisääntynyt liukoisuus ei vaikuta haitallisesti mikrobiologiseen aktiivisuuteen.

Valmistettiin 1-hydroksi-2-pyridiinitionista saatavan 1:2-sinkkikompleksin 1-8:isia dispersioita erilaisten pyrofosfaattien 0,1-molaarisissa liuoksissa, kuten esimerkiksi 1 on kuvattu. Nämä dispersiot arvioitiin mikrobiostaattisen menetelmän mukaisesti, ja MIC-tasot määritettiin lukuisia bakteereita, sieniä ja hiivaa kohtaan. Saatut MIC-arvot on esitetty alla ppm:nä.

10

Näyte	Sienet/hiiva					Bakteerit			
	AN	CA	AP	GR	PP	EC	PA	SA	BS
a	25	25	5	5	5	25	NA	25	25
b	5	5	5	5	5	25	NA	25	25
c	5	5	5	5	5	25	NA	25	25
d	5	5	5	5	5	25	NA	25	25
e	5	5	5	5	5	25	NA	25	25
f	5	5	5	5	5	25	NA	25	25
g	5	5	5	5	5	25	100	25	25
h	5	5	5	5	5	25	100	25	25

15

20

25

NA = ei aktiivinen tasolla 100 ppm

### Esimerkki 3

3-hydroksi-4-metyylitiatsoli-2(3H)-tionista saatu 1:2-sinkkikompleksi valmistettiin kuten EP-patenttijulkaisun nro 249 328 esimerkissä 2 on kuvattu. Hienoksi jauhettu näyte osoitti vesiliukoisuutta, joka oli noin 5 ppm.

30

35

Sinkkikompleksi jauhettiin tetranatriumpyrofosfaatin 0,1-molaarisessa liuoksessa, kuten esimerkissä 1 on kuvattu. Tämä laimennettiin sen jälkeen tislattulla vedellä, kunnes saatiin kirkas liuos. 3-hydroksi-4-metyylitiat-

soli-2(3H)-tionista saadun 1:2-sinkkikompleksin liukoisuuden havaittiin olevan noin 10 000 ppm pyrofosfaattianionin läsnä ollessa.

#### Esimerkki 4

5 Valmistettiin siirrostte, joka sisälsi *Pseudomonas aeruginosa*'aa, *Proteus rettgeri*'ä, *Serratia marcescans*'a, *Aeromonas hydrophila*'aa, *Alcaligenes species*'ä, *Pseudomonas cepacia*'aa ja *Pseudomonas putida*'aa, kasvattamalla yksittäisiä organismeja ravintoagarilla ja inkuboimalla 24  
10 tuntia 30 °C:ssa. Testiorganismien jokaista yksittäistä suspensiota valmistettiin sitten konsentraatiossa  $1 \times 10^8$  pesäkettä muodostavaa yksikköä (cfu)/ml tilavuuden neljännesvahvuudessa Ringerin liuosta käyttämällä Thoma'n laskukammiota. Suspensiioseos saatiin sekoittamalla yhtä suuret  
15 tilavuudet yksittäisiä suspensioita. Tämä menetelmä toistettiin jokaiselle kolmesta altistuksesta, joihin koesubstraatit altistettiin, ja mikro-organismien konsentraatio jokaisessa substraatissa altistuksen jälkeen oli  $2 \times 10^6$  cfu/ml.

20 Valmistettiin standardilaboratorioakryylilateksin ja emulsiomaalin näytteitä (50 osaa), jotka sisälsivät 0, 10, 25, 50, 100, 125, 250, 500 ja 750 ppm 3-hydroksi-4-metyylitiatsoli-2(3H)tionin 1:2-sinkkikompleksia, joka valmistettiin 1-%:isena dispersiona 0,1 M tetranatriumpyrofosfaatin vesiliuoksessa.  
25

1-hydroksi-2-pyridiiniitiolin 1:2-sinkkikompleksin 1-%:inen dispersio 0,1 M tetranatriumpyrofosfaatin vesiliuoksessa arvioitiin samalla tavalla.

30 Koesubstraatit varastoitiin sitten 40 °C:ssa seitsemän päivää ja sen jälkeen altistettiin kolme erillistä kertaa yhdellä tilavuusosalla mikro-organismien sekoitettua suspensiota. Kaikkia substraatteja inkuboitiin sitten 30 °C:ssa ja niistä tutkittiin elävien bakteereiden läsnäolo 1, 3 ja 7 päivän kuluttua jokaisen altistuksen jälkeen  
35 (faasi 1).

Niitä näytteitä, jotka olivat saavuttaneet steriliiteetin, varastoitiin sitten edelleen 8 viikkoa 30 °C:ssa, ja sen jälkeen ne altistettiin uudelleen ja elävien organismien määrä määritettiin jälleen (faasi 2).

5 Elävät bakteerit osoitettiin sivelemällä pieniä näytteitä ravintoagarille ja inkuboimalla sen jälkeen 30 °C:ssa 2 päivää. Pesäkkeiden läsnäolo tai puuttuminen määritettiin visuaalisesti.

Tulokset on esitetty taulukossa 1.

10

Taulukko 1

		Akryylimaaali																	
		Faasi 1									Faasi 2								
		Altistus 1			Altistus 2			Altistus 3			Altistus 1			Altistus 2			Altistus 3		
15	Biosidi/ aktiivisen aineosan kons. ppm	1	3	7	1	3	7	1	3	7	1	3	7	1	3	7	1	3	7
	Yhdiste A																		
	10	5	5	0	5	5	5	5	5	5									
	25	5	3	0	5	4	0	5	5	4									
20	50	5	3	0	5	4	0	5	4	0									
	100	5	2	0	5	4	0	5	4	0									
	125	5	2	0	5	4	0	5	4	0					N. T.				
	250	5	1	0	4	4	0	5	4	0									
	500	5	1	0	4	3	0	5	3	0									
25	750	4	1	0	4	3	0	4	4	0									





## Merkitykset

- 5 - yhteenkasvamista
- 4 - voimakasta kasvua
- 3 - kohtalaista kasvua
- 5 2 - vähäistä kasvua
- 1 - aavistuksen verran kasvua
- 0 - ei kasvua
- NT - ei testattu

10 Yhdiste A on 3-hydroksi-4-metyylitiatsoli-2(3H)tio-  
nin 1:2-sinkkikompleksi, joka on valmistettu kuten EP-jul-  
kaisun 249 328 esimerkissä 2 on kuvattu.

Koostumus B on yhdisteen A 1-%:inen dispersio 0,1 M  
tetranatriumpyrofosfaatin vesiliuoksessa.

15 Koostumus C on 1-hydroksi-2-pyridiiniinonin 1:2-  
sinkkikompleksi, joka on valmistettu kuten US-patenttijul-  
kaisun 2 80 9971 esimerkissä 16 on kuvattu, ja se arvioi-  
daan 1-%:isena dispersiona 0,1 M tetranatriumpyrofosfaatin  
vesiliuoksessa.

20 **Esimerkki 5**

Esimerkissä 4 kuvattu menetelmä toistettiin käyt-  
tään 1-hydroksi-2-pyridiiniinonista saadun 1:2-sinkkikom-  
pleksin 1-%:ista vesidispersiota 0,1 M tetranatriumpyrofos-  
faatin vesiliuoksessa ja näytettä pyridiiniinonin sinkki-  
25 kompleksista, jota on kaupallisesti saatavana nimellä  
"Zink Omadine" Olin Chemicals'ilta.

Tässä esimerkissä biosidit arvioitiin myös korkeam-  
missa konsentraatioissa 1 500 ja 1 920 ppm.

30 Tulokset on esitetty taulukossa 2, jossa esitetään  
biosidin sellainen loppukonsentraatio, jolla saatiin ai-  
kaan kontrolli.

Taulukko 2

Biosidi	Akryylimaali		Akryylilateksi	
	Faasi 1	Faasi 2	Faasi 1	Faasi 2
5 ZPT/Na-pyrofosfaatti (a)	100 - 125	500 - 750	50 - 125	125 - 250
ZPT (b)	120	GT 1920	NT	NT

## Merkitykset

GT = suurempi kuin

10 NT = ei testattu

a = liuos, joka sisältää 1 % 1-hydroksi-2-pyridiinitionin 1:2-sinkkikompleksia

15 b = 1-hydroksi-2-pyridiinitionin 1:2 sinkkikompleksin dispersio, jota on kaupallisesti saatavana nimellä "Zinc Omadine" Olin Chemicals'ilta.

## Esimerkki 6

20 Valmistettiin näytteitä (10 tilavuusosaa) Difco'n leväravintoväliaineesta, jotka sisälsivät 0,16, 0,64, 2,5 ja 10 ppm 1-hydroksi-2-pyridiinitionin 1:2-sinkkikompleksia, joka oli valmistettu 1-%:isena vesidispersiona 0,1 M pyrofosfaattiliuoksessa, kuten esimerkissä 1 on kuvattu. Näytettä, joka ei sisältänyt biosidiä, käytettiin kontrol-

25 Edellä esitetyt näytteet siirrostettiin sitten 0,1 tilavuusosalla sekoitettua leväsuspensiota seuraavien levien 7 päivän viljelmistä.

Stichococcus bacillaris

Gloecapsa alpicola

30 Nostoc commune

Trentepohlia aurea

Näytteitä inkuboitiin sitten 15 - 20 °C:ssa ja niitä valaistiin keinotekoisella valolla, joka oli välillä

700 - 1 200 LUX:a, kahden viikon ajan, valaistuksen tullessa sivulta ja valaistuksen vaihdellessa 24 tunnin ajanjaksossa, jolloin valoa annettiin 16 tuntia ja pimeyttä 8 tuntia.

5 Kahden viikon inkubointiajan jälkeen näytteet altistettiin uudelleen sekoitetulla leväsiirrosteella, ja jälleen tutkittiin 4 viikon inkubointiajan jälkeen. Pienin estävä konsentraatio, jolla leväkasvu tukahtui, määritettiin sitten visuaalisesti arvioimalla.

10 Tulokset on esitetty taulukossa 3.

### Taulukko 3

	<u>Näyte</u>	<u>Pyrofosfaattisuusola</u>	<u>MIC (ppm)</u>
	a	ei mitään	0,64
15	b	dinatriumdivetypyrofosfaatti	0,64
	c	tetranatriumpyrofosfaatti	2,5
	d	tetralitiumpyrofosfaatti	0,64
	e	dikaliumdinatriumpyrofosfaatti	0,16
	f	tetra-ammoniumpyrofosfaatti	0,64
20	g	tetrakaliumpyrofosfaatti	0,64
	h	dinatriumbisdietanoliamiini- pyrofosfaatti	0,64

### Esimerkki 7

25 Valmistettiin shampoo, jolla oli seuraava koostumus

Empicol* ESB70	16,5 osaa
Empilan* 2502	2,0 osaa
Empigen* BB	5,0 osaa
Natriumkloridi	1,0 osa

30 Sitruunahappo pH:hon 7

Vesi 100:aan osaan

\*Empicol, Empilan ja Empigen ovat Albright and Wilson'n rekisteröityjä tavaramerkkejä sekoittamalla Empicol ESB70:tä veteen ja sen jälkeen lisäämällä Empilan 2502:ta, jonka jälkeen Empigen BB:tä, jolloin saatiin kirkas homo-

35

geeninen liuos. Sitruunahapon vesiliuos lisättiin sekoittaen pH:n 7 saamiseksi. Lopuksi lisättiin natriumkloridi ja koko seos laimennettiin 100:ksi osaksi lisäämällä vettä.

5            Sen jälkeen valmistettiin näytteitä (20 osaa) edellä esitetystä shampoosta, joissa näytteissä oli taulukossa 4 esitetyt biosidikonsentraatiot 500, 125, 31,25 ja 7,8 ppm:ssä aktiivista aineosaa.

10            Edellä esitetyt näytteet altistettiin sitten 0,2 tilavuusosalle *Pseudomonas aeruginosa*'n (ATCC 19429) 24 tunnin viljelmän siirrosta, joka sisälsi noin  $1 \times 10^8$  pesäkettä muodostavaa yksikköä (cfu) millilitrassa. Näytteitä inkuboitiin sitten pimeässä 25 °C:ssa, 1 millilitran näytteitä otettiin 24 tunnin, 48 tunnin ja 7 päivän kuluttua ja elävien bakteerien lukumäärä määritettiin.

15

Tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4

	Näyte	Konsentraatio ppm	Elävät bakteerit		
			24 tunnin kuluttua	48 tunnin kuluttua	7 päivän kuluttua
5	ZDM	500	LT 10	LT 10	LT 10
		125	LT 10	LT 10	GT 3 x E4
		31,25	5,5 x E3	GT 3 x E4	GT 3 x E4
		7,8	GT 3 x E4	GT 3 x E4	GT 3 x E4
10	ZDMP	500	LT 10	LT 10	LT 10
		125	1 x E2	GT 3 x E4	GT 3 x E4
		31,25	1.6 x E2	GT 3 x E4	GT 3 x E4
		7,8	3.3 x E2	GT 3 x E4	GT 3 x E4
15	EBD	500	GT 3 x E4	GT 3 x E4	GT 3 x E4
		125	GT 3 x E4	GT 3 x E4	GT 3 x E4
		31,25	GT 3 x E4	GT 3 x E4	GT 3 x E4
		7,8	GT 3 x E4	GT 3 x E4	GT 3 x E4
20	EBDP	500	LT 10	LT 10	LT 10
		125	LT 10	LT 10	LT 10
		31,25	LT 10	LT 10	LT 10
		7,8	LT 10	LT 10	LT 10
25					
30	Kontrolli		2 x E2	3,6 x E7	4,7 x E8

LT = vähemmän kuin

35 GT = suurempi kuin

E = 10:n logaritminen potenssi

ZDM on dimetyyliditiokarbamaatin sinkkikompleksi, joka on lisätty vesidispersiona.

5 ZDMP on dimetyyliditiokarbamaatin sinkkikompleksin 1-%:inen dispersio 0,1 M tetrakaliumpyrofosfaatin vesiliuoksessa.

EBD on etyleenibisditiokarbamaatin sinkkikompleksi, joka on lisätty vesidispersiona.

10 EBDP on etyleenibisditiokarbamaatin sinkkikompleksin 1-%:inen dispersio 0,1 M tetrakaliumpyrofosfaatin vesiliuoksessa.

Empicol ESB70 on natriumlaurylietoksisulfaatin 60-%:inen vesiliuos.

Empilan 2502 on kookospähkinädietaanoliamidi

15 Empigen BB on alkyyli(C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>)betainin 30-%:inen vesiliuos.

#### Esimerkki 8

20 Tämä esimerkki havainnollistaa dimetyyliditiokarbamaatin sinkkikompleksin ja etyleenibisditiokarbamaatin sinkkikompleksin lisääntyneen liukoisuuden 0,1 M tetranatriumpyrofosfaattiliuoksen läsnä ollessa. Nämä liuokset valmistettiin menetelmällä, joka on kuvattu esimerkissä 1.

	<u>Näyte</u>	<u>Pyrofosfaattisuola (0,1 M)</u>	<u>Liukoisuus (ppm)</u>
25	a	ZDM	ei mitään
	b	ZDM	tetranatriumpyrofosfaatti
	c	EBD	ei mitään
	d	EBD	tetranatriumpyrofosfaatti

LS = vähemmän kuin

30 ZDM = dimetyyliditiokarbamaatin sinkkikompleksi

EBD = etyleenibisditiokarbamaatin sinkkikompleksi

#### Esimerkki 9

35 Esimerkissä 7 kuvattu menetelmä toistettiin, paitsi että siinä esimerkissä käytetyt yhdisteet ja formulaatiot

korvattiin kaupallisesti saatavalla sinkkipyritionin formulaatiolla tai 1-hydroksi-2-pyridiinitionin ja sinkin 2:1-kompleksin 1-%:isella dispersiolla 0,1 M tetranatrium-pyrofosfaatin vesiliuoksessa, joka oli valmistettu kuten  
 5 esimerkissä 1 on kuvattu. Tulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5

Näyte	Konsentraatio (ppm)	Elävät bakteerit		
		24 tunnin kuluttua	48 tunnin kuluttua	7 päivän kuluttua
ZPT	500	LT 10	LT 10	LT 10
	125	LT 10	LT 10	LT 10
	31,25	LT 10	2,8 x E5	GT 3 x E6
	7,8	GT 3 x E6	GT 3 x E6	GT 3 x E6
ZPT/Pyr	500	LT 10	LT 10	LT 10
	125	LT 10	LT 10	LT 10
	31,25	LT 10	LT 10	LT 10
	7,8	GT 3 x E6	GT 3 x E6	GT 3 x E6

LT = vähemmän kuin

GT = suurempi kuin

E = 10:n logaritminen potenssi

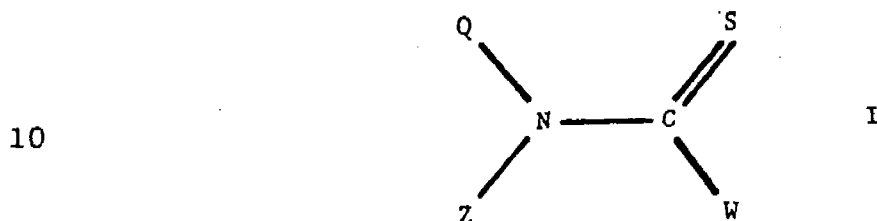
ZPT on 1-hydroksi-2-pyridiinitionin 1:2-sinkkikompleksin 1-paino-%:inen vesidispersio.

ZPT/Pyr on 1-hydroksipyridiinitionin 1:2-sinkki-kompleksin 1-%:inen dispersio 0,1 M tetranatriumpyrofosfaatin vesiliuoksessa.

## Patenttivaatimukset:

1. Koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää

5 (a) metallisuolan tai -kompleksin yleisen kaavan I mukaisen orgaanisen yhdisteen kanssa



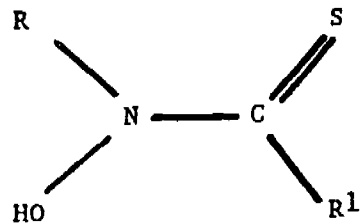
ja

15 (b) oksifosforiyhdisteen, jossa  
Z on vety tai vetykarbyyli, joka voi olla substituoitu, ja jossa vetykarbyyliryhmä sisältää korkeintaan 10 hiiliatomia;

20 Q on vety, -OH, vetykarbyyli, joka voi olla substituoitu, ja jossa vetykarbyyliryhmä sisältää korkeintaan 10 hiiliatomia, tai Q ja Z yhdessä sen typpiätomien kanssa, johon ne ovat kiinnittyneet, muodostavat heterosyklisen renkaan; W on -SH, vetykarbyyli, joka voi olla substituoitu, ja jossa vetykarbyyliryhmä sisältää korkeintaan 10 hiiliatomia, tai W ja Z yhdessä niiden typpi- ja hiiliatomien kanssa, joihin ne ovat kiinnittyneet, muodostavat heterosyklisen renkaan,

25 edellyttäen että Z ja Q eivät kumpikin ole vety, ja joko Q on -OH tai W on -SH, ja kun W on -SH, Q ei ole -OH, ja kun Q on -OH, W ei ole -SH.

30 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, jossa metallisuola tai -kompleksi on metallisuola tai -kompleksi yleisen kaavan II mukaisen orgaanisen yhdisteen kanssa



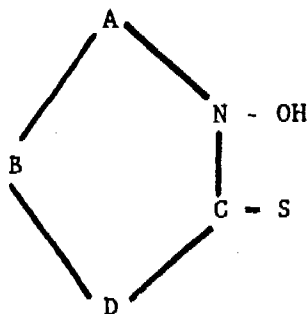
II

5

t u n n e t t u siitä, että

R ja R<sup>1</sup>, jotka voivat olla samanlaiset tai erilaiset, ovat vetykarbyyliryhmiä tai substituoituja vetykarbyyliryhmiä, joissa vetykarbyyliryhmä sisältää korkeintaan 10 hiiliatomi-  
10 mia, tai jossa R ja R<sup>1</sup> yhdessä niiden typpi- ja hiiliatomien kanssa, joihin ne ovat kiinnittyneet, muodostavat heterosyklisen renkaan.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, jossa  
15 metallisuola tai -kompleksi on metallisuola tai -kompleksi yleisen kaavan III mukaisen orgaanisen yhdisteen kanssa



III

20

25 t u n n e t t u siitä, että

A on typpi- tai hiiliatomi, joka voi olla substituoitu tai ryhmä -CH=CH-;

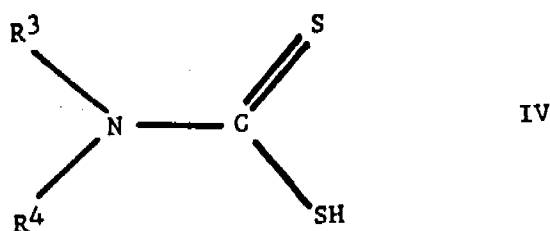
B ja D ovat toisistaan riippumatta happi- tai rikki- tai typpi- tai hiiliatomi, joka voi olla substituoitu; tai

30 A ja/tai B ja/tai B ja/tai D voivat olla osa rengassysteemiä; sillä edellytyksellä, että B ja D eivät kumpikin ole rikki tai kumpikin happi.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus,  
t u n n e t t u siitä, että

A ja mahdollisesti toinen tai molemmat ryhmistä B ja D ovat ryhmä  $-C(R^2)_2$ , ryhmä  $-CR^2=$ , ryhmä  $\text{>}C=NR^2$ , ryhmä  $-NR^2$ - tai ryhmä  $-N=$ , ja  $R^2$  on vetyatomi, vetykarbyyliryhmä, substituoitu vetykarbyyliryhmä, tai kaksi  $R^2$ -ryhmää yhdessä sen hiiliatomin tai niiden hiiliatomien kanssa, johon ne ovat kiinnittyneet, muodostavat renkaan.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, jossa metallisuola tai -kompleksi on metallisuola tai -kompleksi yleisen kaavan IV mukaisen orgaanisen yhdisteen kanssa



t u n n e t t u siitä, että  $R^3$  ja  $R^4$ , jotka voivat olla samanlaiset tai erilaiset, ovat vety, vetykarbyyli, joka voi olla substituoitu, jossa vetykarbyyliryhmä sisältää korkeintaan 10 hiiliatomia, tai jossa  $R^3$  ja  $R^4$  yhdessä sen typpiätomien kanssa, johon ne ovat kiinnittyneet, muodostavat heterosyklisen renkaan, edellyttäen että  $R^3$  ja  $R^4$  eivät kumpikin ole vety.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että metallisuola tai -kompleksi yleisen kaavan I mukaisen orgaanisen yhdisteen kanssa on

25 N-metyyli-N-hydroksitiobentsamidin ja sinkin,  
 N-metyyli-N-hydroksitioasetamidin ja sinkin,  
 N-metyyli-N-hydroksitiopropionamidin ja sinkin,  
 N-metyyli-N-hydroksitioisobutyryamidin ja sinkin,  
 30 N-metyyli-N-hydroksitiobutyryamidin ja sinkin,  
 3-hydroksi-4-metyyllitiatsoli-2(3H)-tionin ja sinkin,  
 1-hydroksi-4-imino-3-fenyyli-2-tioni-1,3-diatsaspiro[4,5]-  
 dekaanin ja kuparin,  
 4,5-dimetyyli-3-hydroksitiatsoli-2(3H)-tionin ja kuparin,  
 35 4,5-dimetyyli-3-hydroksitiatsoli-2(3H)-tionin ja sinkin,

4-etyyli-3-hydroksi-5-metyylitiatsoli-2(3H)-tionin ja sinkin,

1-hydroksi-2-pyridiinitionin ja sinkin

2:1-kompleksi,

5 3-hydroksi-4-metyylitiatsoli-2(3H)-tionin ja raudan 3:1-kompleksi,

dimetyyliditiokarbamaatin ja sinkin 2:1-kompleksi, tai etyleenibisditiokarbamaatin ja sinkin kompleksi.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen  
10 koostumus, t u n n e t t u siitä, että oksifosforiyhdiste on happo tai sellaisen hapon suola, joka sisältää sekä fosfori- ja happiatomeja.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen koostumus,  
15 t u n n e t t u siitä, että happo tai suola valitaan ortofosfaateista, ortofosfiiteista, hypofosfiiteista, trifosfaateista, heksametafosfaateista tai pyrofosfaateista.

9. Koostumus, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 1-hydroksi-2-pyridiinitionin ja tetranatriumpyrofosfaatin 1:2-sinkkikompleksin, 3-hydroksi-4-metyylitiatsoli-2(3H)-tionin ja tetranatriumpyrofosfaatin 1:2-sinkkikompleksin, dimetyyliditiokarbamaatin ja tetranatriumpyrofosfaatin 1:2 sinkkikompleksin tai etyleenibisditiokarbamaatin ja tetranatriumpyrofosfaatin sinkkikompleksin.

10. Koostumus, t u n n e t t u siitä, että se  
25 käsittää 1-hydroksi-2-pyridiinitionin ja tetrakaliumpyrofosfaatin 1:2-sinkkikompleksin, 3-hydroksi-4-metyylitiatsoli-2(3H)tionin ja tetrakaliumpyrofosfaatin 1:2-sinkkikompleksin, dimetyyliditiokarbamaatin ja tetrakaliumpyrofosfaatin 1:2-sinkkikompleksin tai etyleenibisditiokarbamaatin ja tetrakaliumpyrofosfaatin sinkkikompleksin.