

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 972743 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **972743**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**A01N 47/34
A01N 43/78
C14C 9/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **19.12.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **25.06.1997**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **25.06.1997**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **19.12.1995 PCT/US1995/016586**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

30.12.1994 US 366907

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Buckman Laboratories International, Inc., 1256 North McLean Boulevard, Memphis, TN 38108-0305,
AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Dalton, Dennis L., Singapore, SINGAPORE, (SG)
2 • Oppermann, Robert A., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • Chambers, Hayley, Singapore, SINGAPORE, (SG)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

**2-(tiösyaanimetyyli)tiobentsotiazolin ja tiofanaattiyhdisteiden syner gistiset kombinaatit, jotka ovat hyödyllisiä fungisideinä
Synergistiska kombinationer av 2-(tiocyanometyyli)tiobenzotiazol och tio fanafföreningar användbara som fungicider**

2-(tiosyaanimetyyli)bensotiatsolin ja tiofanaattiyhdisteiden synergistiset kombinaatiot, jotka ovat hyödyllisiä fungisideinä

5 **Keksinnön tausta**

Keksinnön ala

Esillä oleva keksintö kohdistuu synergistisesti fungisidisten 2-(tiosyaanimetyyli)bensotiatsolin (TCMTB) ja tiofanaattiyhdisteen synergisten fungisidisten kombinaatioiden uusiin käyttöihin, jotka kontrolloivat sienten kasvua erilaisissa substraateissa ja vesisysteemeissä.

Läheisen tekniikan kuvaus

Sienet, joihin viitataan, myös homeet, ruosteet, härmät ja noet jne. ovat multisellulaarisia organismeja, joille on tyypillistä haarautunut solurakenne. Sienet kehittyvät mikroskooppisista itiöistä, joita on kaikkialla luonnossa (maaperässä, vedessä ja ilmassa) makroskooppiseksi rakenteiksi, jotka kasvavat lähes millä tahansa aineella, joka tarjoaa kosteuslähteen ja jonkinlaisen ravinteiden muodon.

Koska sieniä on laajalti läsnä kaikkialla ympäristössä, löytyy niitä myös useissa teollisuustoiminnoissa, joissa ne voivat aiheuttaa taloudellista vahinkoa sen seurauksena, että niitä kasvaa teollisissa raaka-aineissa ja tuotteissa. Sienikasvusto voi aiheuttaa pilaantumista eli aineen tai tuotteen haalistumista tai todellista hajoamista, jolloin sen taloudellinen arvo laskee.

Esimerkki teollisuudesta, jossa sienikasvu voi dramaattisesti alentaa lopputuotteen arvoa, on nahkateollisuus. Sienten erilaiset lajit, kuten homeet, pääsevät yhteyteen useissa vaiheissa nahan prosessoinnissa. Esimerkiksi peittäusvaiheessa, jossa vuodat siirretään happoympäristöön parkitusta varten, jopa vahvat peittäusliuokset joutuvat joidenkin mikro-organismien hyökkäyksen kohteeksi.

si. Sienet, erityisesti homeet, voivat olla hankalia ja aiheuttaa peitatusvaraston värin haalistumista erityisesti silloin, jos varastoa säilytetään jonkin aikaa ennen parkitusta. Lopulta parkitusprosessin kosteus, pH ja lämpötila luovat lähes ideaaliset olosuhteet useiden sienten, kuten *Aspergillus*, *Penicillium* ja *Paecilomyces*, kasvulle, jonka seurauksena vuodat saattavat haalistua ja lopullisen nahkatuotteen taloudellinen arvo alentua pysyvästi.

Muita teollisuuden aloja, joissa sienten kasvu on myös ongelma, ovat puutavarateollisuus: homeen kasvu puu-substraateilla, käsittelemättömän puutavaran niin sanottu sinistymisen ja lahoaminen, lastulevy ja muut puutuotteet; paperinvalmistusteollisuus: sienikasvu selluloosamassassa; sienilima paperitehdassysteemeissä; tekstiiliteollisuus: homekasvu ja sen tuloksena esiintyvä tekstiilikankaiden värjäytyminen ja hajoaminen; maatalouselinkeino: homeiden ja muiden sienten kasvu siemenissä, kasveissa ja viljassa; ja päällystysteollisuus: sienten läsnäolo liimoissa ja pintapäällysteissä. Tavallisia sienilajeja, jotka kasvavat tämantyyppisissä materiaaleissa, ovat *Aspergillus*, *Penicillium* ja *Paecilomyces*.

Kiinteiden aineiden lisäksi myös vesisysteemit, jotka sisältävät orgaanisia materiaaleja, joutuvat myös mikrobiologisen hyökkäyksen ja hajottamisen kohteeksi. Mikro-organismit saattavat kasvaa esimerkiksi vesisysteemeissä, kuten latekseissa, metallityöstönesteissä, jäähdytysvedessä, vesipohjaisissa emulsioissa, vesipitoisissa pesuaineissa ja vesiliuoksissa, emulsioissa tai suspensioissa formuloiduissa hartseissa. Tällaiset tuotteet sisältävät tavallisesti suhteellisen suuria määriä vettä. Lämpötila, jossa näitä tuotteita säilytetään, samoin kuin niiden pH, tekee nämä tuotteet herkiksi sienten kasvulle.

Tällaisten orgaanista materiaalia sisältävien vesisysteemien sienten degradaatio saattaa osoittaa itsessään useita ongelmia, kuten viskositeetin menetys, kaasun

muodostus, epämiellyttävät hajut, kohonnut pH, emulsion rikkoutuminen, värin muutokset ja geeliytyminen. Lisäksi vesisysteemien sienten edesauttava pilaantuminen voi aiheuttaa myös vesikäsitteilyjärjestelmän päällyskasvustoa, joka
 5 voi käsitellä jäähdytystornit, pumput, lämmönvaihtimet ja putkijohdot, lämmityssysteemit, pesusysteemit ja muut vastaavat systeemit.

Erilaisia kemikaaleja, jotka tunnetaan yleisesti teollisuusfungisideina, on käytetty ehkäisemään tätä teollisuus- ja raaka-aineiden sekä tuotteiden sienten aiheuttamaa hajoamista. Esimerkiksi 2-(tiosyaaanimetyyli)tiobentsotiatsoli (TCMTB) on eräs tehokas teollisuudessa käytetty fungisidi. TCMTB:n käyttöä teollisuusfungisidina on kuvattu US-patenteissa nro 4 293 559, 4 866 081, 4 595 691,
 10 4 944 892, 4 839 373 ja 4 479 961. TCMTB:a valmistaa Buckman Laboratories International, Inc., ja sitä myydään kauppanimillä Busan^R 30WB, Busan^R 1030, Busan^R 1118 sekä muina tuotteina.

Toinen esimerkki teollisuusfungisidista on tiofanaattimetyyli (TPM). TPM tunnetaan myös nimillä 4,4'-o-fenyylienebis[3-tioallofanaatti], dimetyyli[(1,2-fenyleeni)bis(iminokarbonotioyyli)]biskarbamaatti ja serokobiini-m. TPM:a käytetään fungisidina maanviljelyksessä, jossa sillä käsitellään esimerkiksi siemeniä siementen pinnalle
 20 muodostuvan sienikasvun suojaamiseksi. TPM:a valmistaa Nippon Soda Co., Ltd., (Japani) ja sitä myydään tuotteena Topsin-M.

Tällaisten fungisidien olemassaolosta huolimatta on olemassa tarve tuottavaan teknologiaan, joka suoritetaan tiettyssä systeemissä ja joka tarjoaa yhtä suuren tai paremman suojan alemmilla kustannuksilla ja alemmilla fungisidin pitoisuuksilla. Fungisidien pitoisuus ja vastaavat käsitteilykustannukset voivat olla suhteellisen korkeita. Tärkeitä tekijöitä etsittäessä tällaisia taloudellisia
 30 fungisideja ovat tietyn teollisuuskäytön tehokkuus, fun-

gisidisen tehon kesto, helppous käyttää ja fungisidin tehokkuus yksikköpainoa kohden.

Keksinnön yhteenveto

5 Huomioon ottaen teollisuuden tarpeen taloudellisem-
mille fungisideille, tarjoaa esillä oleva keksintö parem-
man fungisidin ja vastaavasti se tarjoaa ratkaisun useim-
mille teollisuusaloille, joissa sienet ovat ongelma.

Vastaavasti eräs esillä olevan keksinnön mukainen
suoritusmuoto antaa käyttöön menetelmän nahan suojelemi-
10 seksi nahan parkitusprosessin aikana. Tässä prosessissa
parkittavan nahan annetaan olla kosketuksessa TCMTB:n ja
tiofanaattiyhdisteen kanssa sellaisessa määrässä, joka on
synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden
sienen kasvua nahalla.

15 Toinen esillä olevan keksinnön mukainen suoritus-
muoto antaa käyttöön nesteen, jota voidaan käyttää nahan
yhdistelmäparkitusprosessissa. Neste sisältää TCMTB:a ja
tiofanaattiyhdistettä ja näitä kahta ainesosaa on läsnä
määrä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vä-
20 hintään yhden sienen kasvua parkittavalla nahalla.

Toinen esillä olevan keksinnön mukainen suoritus-
muoto antaa käyttöön menetelmän vähintään yhden sienen
kasvun kontrolloimiseksi tekstiilisubstraatilla tekstiili-
teollisuudessa. Tekstiilisubstraatin annetaan olla koske-
25 tuksessa TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen sellaisen määrän
kanssa, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vä-
hintään yhden sienen kasvua.

Vielä eräs esillä olevan keksinnön mukaisesta suo-
ritusmuodosta kohdistuu kastohuuhteeseen, jota käytetään
30 tekstiiliteollisuudessa. Esillä olevan keksinnön mukainen
kastohuuhte sisältää TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä sel-
laisen määrän, joka on synergistisesti tehokas kontrolloi-
maan vähintään yhden sienen kasvua tekstiilimateriaalilla.

Vielä eräs esillä olevan keksinnön mukainen suori-
35 tusmuoto kohdistuu menetelmään puutavaran suojaamiseksi

sienten hajottavalta vaikutukselta. Puutavaran annetaan olla kosketuksessa TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen sellaisen määrän kanssa, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua puutavaralla.

5 Puutavaran suojaamismenetelmään liittyen kohdistuu toinen esillä olevan keksinnön mukainen suoritusmuoto puutavaraprosessissa käytettyyn kastohuuhteeseen. Esillä olevan keksinnön mukainen kastohuuhte sisältää TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä sellaisen määrän, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua puutavaralla.

10 Esillä oleva keksintö kohdistuu myös menetelmään sienten aiheuttaman hajoamisen ehkäisemiseksi vesipitoisissa systeemissä, joka kykenee tukemaan sienten kasvua, jossa menetelmässä vesisysteemiä käsitellään sellaisella yhteismäärällä TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua.

20 Esillä olevan keksinnön mukaiset menetelmät johtavat parannettuun fungisidiseen tehokkuuteen alhaisemmissa pitoisuuksissa ja alhaisempiin kustannuksiin kuin käyttämällä joko TCMTB:a tai tiofanaattiyhdisteitä yksin. TCMTB:n synergistisellä kombinaatiolla tiofanaattiyhdisteen kanssa saavutetaan ylivoimainen fungisidinen aktiivisuus alhaisemmissa pitoisuuksissa kuin jommallakummalla fungisidilla yksin tyypillisiä sienioranismeja vastaan, jotka kasvavat ja aiheuttavat teollisuusmateriaalien, kuten nahan, puutavaran, käsittäen lastulevyn ja vanerin, tekstiilien ja vesipitoisten liuosten, suspensioiden tai emulsioiden, hajoamista.

30 Edellä mainitut ja muutkin esillä olevan keksinnön ominaisuudet ja edut käyvät ilmeisemmiksi seuraavasta edullisten suoritusmuotojen kuvauksesta.

Piirustusten kuvaus

35 Kuviossa 1 esitetään synergististen tehojen standardiarviointi, jota käytetään tavallisesti kirjallisuus-

dessä. Minimi-inhibitio-pitoisuus (MIC) määritettynä käytettäessä kaksoislaimennosmenetelmää, piirretään vastaavaa mikrobisidiseososuutta vastaan.

5 Kuviossa 2 esitetään MIC-arvot TCMTB:n ja TPM:n erilaisille seoksille, kuten on määritetty sienten seosta vastaan.

Edullisten suoritusmuotojen kuvaus

Seuraavassa kuvataan yksityiskohtaisesti esillä olevan keksinnön mukaisia edullisia suoritusmuotoja.

10 Esillä olevan keksinnön mukaisesti TCMTB:n synergistisellä yhdistelmällä tiofanaattiyhdisteen kanssa saavutetaan ylivoimainen fungisidinen aktiivisuus alhaisemmissa pitoisuuksissa kuin kummallakaan fungisidilla yksin. Esillä olevan keksinnön mukaiset menetelmät johtavat pa-

15 rempaan fungisidiseen aktiivisuuteen alhaisemmissa pitoisuuksissa ja pienemmillä kustannuksilla kuin käyttämällä joko TCMTB:a tai tiofanaattiyhdisteitä yksin. Kuten alla on kuvattu, on TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen synergistinen kombinaatio fungisidisesti tehokkaampi tyypillisiä

20 sieniä vastaan, jotka kasvavat ja aiheuttavat teollisuusmateriaalien, kuten nahan, puutavaran, käsittäen lastulevyn ja vanerin, tekstiilien ja vesipitoisten systeemien, vaurioitumista.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti sienikasvun

25 kontrollointi tarkoittaa sitä, että sienen kasvu substraattilla alenee toivotuille tasoille ja/tai sienten kasvu substraattilla pidetään halutulla tasolla tai sen alapuolella substraatin säilyttämiseksi. Esillä olevan keksinnön mukaisissa menetelmissä, joissa käytetään TCMTB:n ja tio-

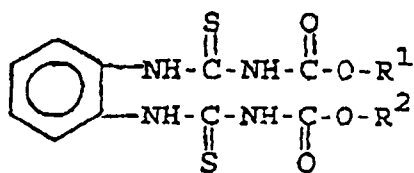
30 fanaattiyhdisteen synergististä kombinaatiota, kyetään monissa tapauksissa jopa alentamaan sienten kokonaismäärää ei-havaittaviin rajoihin ja pitämään se sillä tasolla merkittävän pitkän ajan.

Esillä olevan keksinnön mukaisissa menetelmissä

35 käytetään synergististä fungisidista tehoa TCMTB:n ja tio-

fanaattiyhdisteen välillä, jolla kontrolloidaan sienten kasvua erilaisissa teollisuussysteemeissä. TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen kombinaatiolla saavutetaan ylivoimainen fungisidinen aktiivisuus alhaisemmissa pitoisuuksissa kontrolloitaessa sieniorganismien kasvua verrattuna tilanteeseen, jossa käytetään sama määrä pelkästään TCMTB:a tai tiofanaattiyhdistettä. Tämä ylivoimainen synergistinen teho tarjoaa huomattavaa taloudellista etua ja lisää fungisidin tehokkuutta painoyksikköä kohden. Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä TCMTB ja tiofanaattiyhdiste voidaan lisätä erikseen tai yhdessä yksittäisessä formulaatiossa. Kumpaakin näistä menetelmistä kuvataan alla tarkemmin.

Esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoiset tiofanaattiyhdisteet ovat seuraavan kaavan mukaisia yhdisteitä,



joissa R^1 ja R^2 ovat sama tai erilainen ryhmä ja ne ovat C_{1-6} -alkyyli-ryhmä, edullisesti etyyli tai metyyli, edullisimmin metyyli. Erityisen edullinen on dimetyyliesteri tai TPM. TCMTB on kuten edellä on kuvattu.

Esillä oleva keksintö antaa käyttöön menetelmän nahan suojaamiseksi nahanparkitusprosessissa ja tämä menetelmä käsittää vaiheen, jossa parkittava nahka on kosketuksessa TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen kanssa. Tässä menetelmässä TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä on läsnä sellainen yhdistetty määrä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua nahalla. TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä voidaan käyttää parkitusprosessissa samanlaisia määriä ja samalla tavalla kuin muita fungisideja. Tämä riippuu tiettyyn raja-asteeseen asti vaa-

pystyy määrittämään sen helposti. Raaka-aineista ja prosessin olosuhteista riippuen suojaus sienihyökkäystä vastaan voidaan saada yleensä välillä 0,075 - 0,200 % kierto-

5 varaston painosta käyttämällä TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen keksinnön mukaista synergististä kombinaatiota. Suuremmat annokset parantavat tuloksia.

Tyypillinen nahan parkitusprosessi koostuu useista vaiheista, joihin kuuluvat, näihin kuitenkin rajoittumatta, peittausvaihe, kromiparkitusvaihe, kasviparkitusvaihe,

10 parkituksen jälkeinen pesuvaihe ja rasvausseostusvaihe. Jokaisessa vaiheessa TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen synergistinen kombinaatio voi olla sopivan parkitusneste-

komponentti, jota käytetään parkituksessa olevalle nahalle. Kun TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä sisällytetään

15 parkitusliuokseen, suojaa tämä nahkaa sienten aiheuttamalta vaurioitumiselta.

TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä voidaan käyttää kaikissa prosessointivaiheissa nahan parkitusprosessissa eikä ainoastaan niissä vaiheissa, joissa sieniongelma ilmenee.

20 Edullisesti TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen kombinaatio dispergoidaan kauttaaltaan sekoittamisen aikana relevanttiin nesteeseen riippuen prosessista, johon sitä lisätään, esimerkiksi peittausnesteeseen. Tämä käyttömene-

telmä varmistaa sen, että keksintöä käytetään vuodille tai

25 nahalle sellaisella tavalla, että se johtaa haluttuun vuo-

tien tai nahan suojaukseen sienten hyökkäystä tai degradaatiota vastaan.

Tyypillisiä parkitusnesteitä ovat esimerkiksi peittausneste, kromiparkitusneste, kasviparkitusneste, parkituksen jälkeinen pesuneste ja rasvausneste.

30 Esillä oleva keksintö kohdistuu tästä syystä johtuen myös nahan parkitusprosessissa käytettyyn nesteeseen. Neste sisältää TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä sellaisen yhdistetyn määrän, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua nahalla.

35

Esillä oleva keksintö antaa käyttöön myös menetelmän vähintään yhden sienen kasvun kontrolloimiseksi tekstiilisubstraatilla tekstiilINVALMISTUSPROSESSISSA. Menetelmässä annetaan tekstiilisubstraatin olla kosketuksessa TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen kanssa, joita on yhdistetty synergistisesti tehokas määrä kontrolloimaan vähintään yhtä sientä. TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä voidaan käyttää tekstiiliproseessissa samanlaisia määriä ja samantalaisella tavalla kuin muita fungisideja. Tämä riippuu tiettyyn rajaan asti käsiteltävästä materiaalista ja vaaditusta sieniresistenssin asteesta. Alan ammattilainen pystyy määrittämään tämän helposti. Vaaditun suojauksen asteesta ja prosessointiolosuhteista riippuen suojaus sienihyökkäystä vastaan voidaan saada yleensä välillä 1,00 - 3,00 % kankaan painoon perustuen käyttämällä TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen keksinnön mukaista synergististä kombinaatiota. Edullisesti kontaktivaihe käsittää tekstiilisubstraatin kastamisen huuhteeseen, joka sisältää TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä.

Esillä oleva keksintö kohdistuu myös tekstiilINVALMISTUSPROSESSISSA käytettyyn upotushuuhteeseen, joka sisältää TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä sellaisen yhdistetyn määrän, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua tekstiilimateriaalilla.

Esillä oleva keksintö antaa lisäksi käyttöön menetelmän puutavaran suojaamiseksi sienten aiheuttamilta vaurioilta ja tämä menetelmä käsittää vaiheen, jossa puutavaran annetaan olla kosketuksessa TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen kanssa. TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä on läsnä sellainen yhdistetty määrä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua puutavaralla. Kontaktivaihe suoritetaan suihkuttamalla puutavara TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen vesiliukoisella dispersiolla tai upottamalla puutavara TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä sisältävään hauteeseen.

Edullisesti puutavaran kosketusvaihe käsittää puutavaran upottamisen hauteeseen, jossa on synergistinen kombinaatio TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä. TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä on edullisesti dispergoitu kauttaaltaan vesipitoiseen hauteeseen (esimerkiksi sekoittamalla) ennen puutavaran upottamista hauteeseen. Yleensä puutavara upotetaan hauteeseen, nostetaan, sen annetaan kuivua ja sitten se ilma kuivataan. Upotusaika riippuu, kuten tiedetään, useista tekijöistä, kuten puutavaran kosteuspitoisuudesta, puun tyypistä ja tiheydestä jne.

Esillä oleva keksintö kohdistuu myös upotushauteeseen, jota käytetään suojaamaan puutavaraa sienten aiheuttamilta vaurioilta ja joka sisältää TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä. TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä on läsnä yhteensä sellainen määrä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua puutavaralla. TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä voidaan käyttää puutavaran suojelussa samanlaisia määriä ja samanlaisella tavalla kuin muita fungisideja. Tämä riippuu tiettyyn rajaan asti vaaditusta sieniresistenssin asteesta ja alan ammattilainen pystyy määrittämään tämän helposti. Puun tyypeistä ja käsittelyliuoksen komponenteista riippuen suojaus sienihyökkäystä vastaan voidaan saada aikaan yleensä välillä 0,70 - 4,50 painoprosenttia käsitelystä liuoksesta kaan painoon perustuen käyttämällä TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen keksinnön mukaista synergististä kombinaatiota.

Vielä eräs esillä olevan keksinnön mukainen kohde on menetelmä sienten aiheuttamien vaurioiden estämiseksi vesipitoisissa systeemissä, joka kykenee pitämään yllä sienten kasvua. Vesisysteemiä käsitellään TCMTB:lla ja tiofanaattiyhdisteellä, joita on läsnä yhteensä sellainen määrä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua. Vesisysteemi voi olla latek-

si, metallintyöstöneste, vesiemulsio, vesipitoinen pesuaine ja vesipitoinen hartsiformulaatio.

Eräs esillä olevan keksinnön mukainen suoritusmuoto on menetelmä erityisesti paperinvalmistusprosessissa paperin tai paperimassan sienten aiheuttamien vahinkojen estämiseksi. Paperin tai paperimassan annetaan olla kosketuksessa TCMTB:iin ja tiofanaattiyhdistettä on läsnä yhteensä sellainen määrä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa prosessissa märkätaitetun massan annetaan olla kosketuksessa TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen synergistisen kombinaation kanssa suihkuttamalla esillä olevan keksinnön mukaista vesipitoista dispersiota paperimassalle, sen jälkeen kun paperimassa lähtee painokoneesta. Vaihtoehtoisesti voidaan paperimassan antaa olla kosketuksessa siten, että TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä sekoitetaan paperimassaan/kiertovesiseokseen ennen paperimassan pääsyä formaatioviiraan.

Kun käsitellään paperia ja kartonkia, voidaan TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä laittaa kiertovesijärjestelmään, jolloin se pääsee paperin tai kartongin rakenteseen. Vaihtoehtoisesti, kuten muidenkin tunnettujen fungisidien kohdalla, voidaan TCMTB ja tiofanaattiyhdiste sekoittaa käytettävään päällystysmateriaaliin, jolla lopullinen paperi tai kartonki päällystetään.

Käyttötarkoituksesta riippuen voidaan esillä olevan keksinnön mukaisissa menetelmissä käytetty fungisidinen koostumus valmistaa useilla sinänsä tunnetuilla menetelmillä. Se voidaan valmistaa nestemuodossa emulsiona tai liuoksena liuottamalla TCMTB ja tiofanaattiyhdiste liuottimeen tai liuottimien yhdistelmään. Sopivia liuottimia ovat, näihin kuitenkin rajoittumatta, monoklooribentseeni, sykloheksanoni, tetrahydrofuraani, dietyleeniglykoli-monometyylieetteri jne. Fungisidinen koostumus voidaan

valmistaa konsentraattina, joka laimennetaan ennen aiottua käyttöä.

Vesipitoisen koostumuksen valmistuksessa voidaan siihen lisätä pinta-aktiivista ainetta, jotta saadaan formulaatio, joka emulgoituu vesisysteemissä tai vedessä. Emulsio vedessä voidaan valmistaa lisäämällä koostumukseen pinta-aktiivista ainetta ja emulgointiainetta vedessä. Pinta-aktiivinen aine on edullisesti ioniton pinta-aktiivinen aine, kuten esimerkiksi polyoksi-propyleenialkyyli-fenolieetteri, polyoksietyleenipolyoksi-propyleeni segmenttipolymeeri, polyoksietyleenialkyylietteri ja polyoksietyleenirasvahappesteri.

Esillä olevan keksinnön mukainen koostumus voidaan valmistaa myös jauhemuodossa. Edullisessa valmistusmenetelmässä TCMTB, jota saadaan kaupallisesti teknisenä liuostuotteena, saostetaan kantajalla, kuten piimaalla tai kaoliinilla, ja sekoitetaan TPM:n kanssa teknisen jauheen muotoon. Pinta-aktiivista ainetta voidaan lisätä jauhe-seokseen sellaisen kostuvan jauheen valmistamiseksi, joka dispergoituu veteen ja vesipitoisiin systeemeihin. Pinta-aktiivinen aine on edullisesti ioniton. Ioniton pinta-aktiivinen aine on edullisemmin polyoksi-propyleenialkyyli-fenolieetteri, polyoksietyleenipolyoksi-propyleeni-segmenttipolymeeri, polyoksietyleenialkyylietteri tai polyoksietyleenirasvahappesteri. Esillä olevan keksinnön mukainen koostumus voidaan lisäksi valmistaa tahnana liuottamalla se orgaaniseen liuottimeen ja lisäämällä pinta-aktiivista ainetta.

TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä voidaan käyttää yhdessä yksittäisenä formulaationa ja se voidaan lisätä systeemiin tai sitä voidaan käyttää substraatille. Vaihtoehtoisesti TCMTB ja tiofanaattiyhdiste voidaan lisätä systeemiin tai sitä voidaan käyttää substraatille erillisinä komponentteina siten, että niiden kokonaismäärä on synergisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kas-

vua. Edullisessa suoritusesimerkissä TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen synergistiset kombinaatiot ovat sellaisia, joiden TCMTB:n paino-osuus tiofanaattiyhdisteeseen on välillä 99:1 - 1:99, edullisemmin välillä 60:40 - 20:80 ja edullisimmin välillä 50:50 - 30:70. Suhde voi vaihdella riippuen aiotusta käytöstä, sienestä ja materiaalista tai tuotteesta, jolle sitä käytetään.

Menetelmän, jossa käytetään edellä kuvattuja koostumuksia, on osoitettu omaavan synergistä aktiivisuutta, kuten on määritetty käyttämällä standardilaboratoriotekniikoita, kuten jäljempänä on kuvattu. Seuraavien esimerkkien tarkoituksena on kuvata, kuitenkin millään lailla niiden rajoittamatta, esillä olevaa keksintöä.

Esimerkki 1

TCMTB:n ja TPM:n fungisidinen aktiivisuus

TCMTB:n ja TPM:n samanaikaisen käytön synergistiset vaikutukset sieniä vastaan mitattiin kaksoislaimennusmenetelmällä. Kaksi kiinteässä muodossa olevaa komponenttia liuotettiin metyylikarbitoliin tai asetoniin. Liuokset valmistettiin siten, että niiden pitoisuudet olivat välillä 0,01 - 1 painoprosenttia TCMTB:a tai TPM:a. Sitten kutakin liuosta lisättiin sopiva määrä, jolloin saatiin 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0 ppm jne. TCMTB:a tai TPM:a 10 millilitraan steriloitua kasvulihamialikvootteja minimi-inhibitio-pitoisuuden omaavissa (MIC) koeputkissa, eli 10 ml:n putkissa, jotka oli valmistettu boorilasista ja joissa oli muoviset kierrekorkit.

Sekoittamisen jälkeen kuhunkin koeputkeen lisättiin 0,1 ml itiösuspensioymppiä, joka sisälsi seosta, jossa oli ainakin kolmentyyppistä sientä, kuten *Penicillium*, *Aspergillus niger* ja *Aspergillus nivalans*. Seos eristettiin homeisista kromiparkituista nahkanäytteistä ja tämä sisälsi vähintään kolmea sientä. Koeputkia ravisteltiin kunnollisesti sen varmistamiseksi, että sieni-itiöt sekoittuivat kasvualustaan. Sitten putkia inkuboitiin 32 °C:ssa 7 päi-

vää. Kunkin fungisidin tai fungisidikombinaation alhaisinta pitoisuutta, joka esti sienten kasvua alustassa eli kunkin minimi-inhibitiopitoisuutta (MIC), pidettiin loppupisteinä ja nämä on esitetty jäljempänä taulukossa 1.

5 Kuten taulukosta 1 käy ilmi, eivät TCMTB:n pitoisuudet 2,0 ppm ja suuremmat pitoisuudet osoittaneet kasvua, kun taas alle 2 ppm:n pitoisuuksissa esiintyi kasvua. Täten TCMTB:n (100 %) minimi-inhibitiopitoisuus (MIC) on 2,0 ppm. Kun taulukossa 1 esitetään "80 % TCMTB ja 20 %
10 TPM vastaavan MIC-arvon ollessa 1,1 ppm", tarkoittaa tämä sitä, että 1,1 ppm TCMTB/TPM:n 80:20 kombinaatiota oli kontrolli.

Kaaviossa 1 esitetään arviointistandardit synergistisille vaikutuksille, kuten yleisesti kirjallisuudessa
15 käytetään. Minimi-inhibitiopitoisuus (MIC), joka määritettiin käyttämällä kaksoislaimennusmenetelmää, merkitään vastaavia mikrobisidin seososuuksia vastaan. Jos saadut MIC-arvot muodostavat suoran viivan, joka yhdistää pisteet X ja Y, on mikrobisidinen vaikutus ainoastaan additiivnen.
20 Additiivinen teho tarkoittaa sitä, että yhdistettyjen komponenttien teho on sama kuin kunkin yksittäin käytetyn komponentin tehon summa. Jos merkityt MIC-arvot muodostavat käyrän additiivisen linjan yläpuolelle, on mikrobisidinen vaikutus antagonistinen, joka tarkoittaa sitä, että
25 kaksi komponenttia neutraloivat toisiaan. Yhdistettyjen komponenttien teho on huonompi kuin kunkin yksittäisen komponentin teho. Kuitenkin, jos merkityt MIC-arvot muodostavat käyrän additiivisen linjan alapuolelle, ovat mikrobisidiset tehot synergistisiä. Kun synergistinen teho saavutetaan, on yhdistettyjen komponenttien teho suurempi kuin yksittäisten komponenttien tehon summa.

30 Alla olevassa taulukossa 1 esitetään MIC-arvot TCMTB:lle, TPM:lle ja erilaisille seoksille, jotka on määritetty tämän tekniikan mukaisesti. Kuviossa 2 esitetään
35 nämä samat MIC-arvot graafisessa muodossa edellä kuvattua

sieniseosta vastaan. Kuviossa 2 esitetään myös se, että TCMTB/TPM-kombinaatiot ovat selvästi synergistisiä mikrobisidisen tehon suhteen tässä tutkimuksessa käytettyjen sienten seoksia vastaan. Kuten käyrästä voidaan nähdä, olivat vahvimmat synergistiset ominaisuudet TCMTB/TPM-suh-
 5 teissa välillä 60:40 - 20:80.

Taulukko 1

TCMTB:n, TPM:n ja TCMTB/TPM-kombinaatioiden minimi-inhibi-
 10 tiopitoisuudet (MIC) homeisesta kromiparkitusta nahasta eristettyjen sienilajien seosta vastaan.

	% TCMTB	% TPM	MIC (ppm)
	100	0	2,0
15	80	20	1,1
	60	40	0,1
	40	60	0,1
	20	80	0,1
	0	100	2,0

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä nahan suojaamiseksi nahanparkitusprosessissa, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheen, jossa parkittava nahka on kosketuksessa

(a) 2-(tiosyaanimetyylitio)bentsotiatsolin (TCMTB) ja

(b) tiofanaattiyhdisteen kanssa, jolloin (a) ja (b) ovat läsnä yhdistettynä määränä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua nahassa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nahanparkitusprosessi käsittää:

a) peittausvaiheen, jossa TCMTB ja tiofanaattiyhdiste on sisällytetty peittausvaiheen aikana nahalle laitettavaan peittausnesteeseen;

b) kromiparkitusvaiheen, jossa TCMTB ja tiofanaattiyhdiste on sisällytetty kromiparkitusnesteeseen, jota laitetaan nahalle kromiparkitusvaiheen aikana;

c) kasviparkitusvaiheen, jossa TCMTB ja tiofanaattiyhdiste on sisällytetty kasviparkitusnesteeseen, jota laitetaan nahalle kasviparkitusvaiheen aikana;

d) parkituksen jälkeisen pesuvaiheen, jossa TCMTB ja tiofanaattiyhdiste on sisällytetty parkituksen jälkeiseen pesunesteeseen, jota laitetaan nahalle parkituksen jälkeisen pesuvaiheen aikana; ja/tai

e) rasvausseostusvaiheen, jossa TCMTB ja tiofanaattiyhdiste on sisällytetty rasvanesteeseen, jota laitetaan nahalle rasvausseostusvaiheen aikana.

3. Nahanparkitusprosessissa käytettävä neste, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

(a) TCMTB:a ja

(b) tiofanaattiyhdistettä,

jolloin (a) ja (b) ovat läsnä yhdistettynä määränä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua parkittavalla nahalla, joka neste on peittäusneste, kromiparkitusneste, kasviparkitusneste, parkituksen jälkeinen pesuneste tai rasvausneste.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen neste, t u n n e t t u siitä, että tiofanaattiyhdiste on tiofanaattimetyyli (TPM).

5. Menetelmä vähintään yhden sienen kasvun kontrolloimiseksi tekstiilisubstraatilla tekstiilivalmistusprosessissa, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheen, jossa tekstiilisubstraatti on kosketuksessa

(a) TCMTB:n ja

(b) tiofanaattiyhdisteen

15 kanssa, jolloin (a) ja (b) ovat läsnä yhdistettynä määränä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kosketusvaihe käsittää tekstiilisubstraatin upottamisen hauteeseen, joka sisältää TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä.

7. Upotushaude, jota käytetään puutavaran suojauksessa sienten aiheuttamilta vaurioilta tai jota käytetään tekstiilivalmistusprosessissa, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

(a) TCMTB:a ja

(b) tiofanaattiyhdistettä,

30 jolloin (a) ja (b) ovat läsnä yhdistetty määrä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua puutavaralla tai tekstiilimateriaalilla.

8. Menetelmä puutavaran suojaamiseksi sienten aiheuttamilta vahingoilta, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheen, jossa puutavara on kosketuksessa

(a) TCMTB:n ja

35 (b) tiofanaattiyhdisteen

kanssa, jolloin (a) ja (b) ovat läsnä yhdistettynä määränä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua puutavaralla.

5 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kosketusvaihe käsittää puutavaran upottamisen hauteeseen, edullisesti vesipitoiseen hauteeseen, joka sisältää TCMTB:a ja tiofanaattiyhdistettä.

10 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi käsittää vaiheen, jossa TCMTB ja tiofanaattiyhdiste dispergoidaan tasaisesti sekoittamalla.

15 11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kosketusvaihe käsittää TCMTB:n ja tiofanaattiyhdisteen vesipitoisen dispersion suihkuttamisen puutavaralle.

20 12. Menetelmä sienten aiheuttamien vahinkojen ehkäisemiseksi vesipitoisissa systeemeissä, jotka tukevat sienten kasvua, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheen, jossa vesipitoista systeemiä käsitellään

(a) TCMTB:lla ja

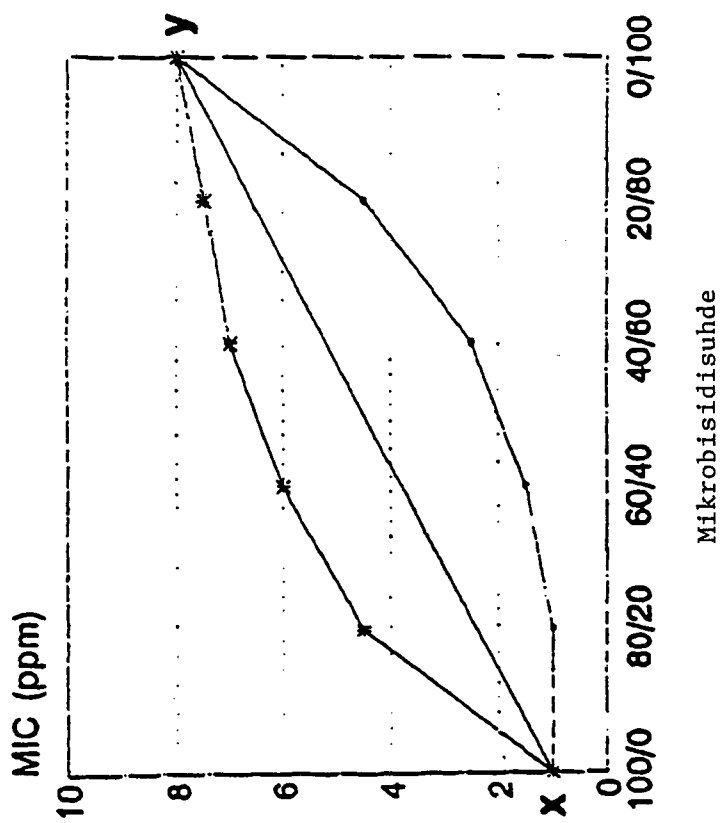
(b) tiofanaattiyhdisteellä,

25 jolloin (a) ja (b) ovat läsnä yhdistettynä määränä, joka on synergistisesti tehokas kontrolloimaan vähintään yhden sienen kasvua.

13. Patenttivaatimuksen 1, 5, 8 tai 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tiofanaattiyhdiste on tiofanaattimetyyli (TPM).

30 14. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen systeemi on lateksi, metallintyöstöneste, vesiemulsio, vesipitoinen pesuaine, jäähdytysvesi tai vesipitoinen hartsiformulaatio.

FIG. 1



-- Synergistiset vaikutukset
 - Additiiviset vaikutukset
 * Antagonistiset vaikutukset

FIG. 2

