

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 760339 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 760339

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
A01N

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 12.02.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 12.02.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 16.08.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

15.02.1975 DE 2506482 27.09.1975 DE 2506482

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Bayer Aktiengesellschaft, 51368 Leverkusen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Pauli, O., BRD, SAKSA, (DE)

2 • Genth, Hermann, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Wolz, Hermann, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Orgaanisia dikarbonaatteja sisältävä aine

Ämne som innehåller organiska dikarbonater

Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusén, Länsi-Saksa

Orgaanisia dikarbonaatteja sisältävä aine - Ämne som innehåller organiska dikarbonater

Keksintö koskee orgaanista dikarbonaattia sisältävää ainetta ja sen käyttöä maaperän desinfiointiin ja kasvisairausten torjuntaan.

Saksalaisesta kuulutusjulkaisusta DT-AS 1 011 709 on tunnettua pyrohiilihappoesterien (orgaanisten dikarbonaattien) käyttäminen säilömisaineenä helposti pilaantuville aineille. Käyttämistä silmälläpitäen kasvien suojelussa eivät orgaaniset dikarbonaatit näyttäneet kuitenkaan tulevan kysymykseen juuri niiden, elintarvikkeiden säilytyksessä niin toivotun ominaisuuden vuoksi, että ne reagoivat yhdisteiden kanssa, jotka sisältävät aktiivisia vetyatomeja ja veden läsnäollessa muutaman tunnin kuluessa kvantitatiivisesti ja palautumattomasti fysiologisesti vaarattomiksi reaktiotuotteiksi.

On jo ennestään tullut tunnetuksi käyttää dietyyliidikarbonaattia (DEPC) kasvihuoneissa ennen taimien istutusta maaperän desinfiointiin tai siementen desinfiointiin (Report 1969 of the Horticultural Research Institute of Ontario, sivut 99 - 104).

Suorittamissamme kokeissa, jotka koskivat dietyyliidikarbonaatin käyttämistä maaperän desinfiointiin, todettiin kuitenkin, että jokaisessa tapauksessa esiintyi ei-toivottu ja haitallinen ruokamullan muuttuminen, jota

voidaan kuvata maaperän päällyskerroksen kovettumisena tai kuorettumisena. Useissa tapauksissa todettiin lisäksi vain riittämätön tai tulematta jäänyt vaikutus, joka voitiin katsoa johtuvan dietyyliidikarbonaatin hajoamisesta etyylialkoholisessa kantaliuoksessa tai siitä valmistetussa kasteluvesiliuoksessa. Kokeita varten liuotettiin nimittäin dietyylikarbonaatti, kuten edellä mainitussa kirjallisuusviitteessä sivulla 100 on esitetty, ensiksi 95 %:seen etyylialkoholiin ja sen jälkeen laimennettiin sopivasti vedellä. Dietyyliidikarbonaatin hajoaminen alkoholisessa liuoksessa on jo kauan ollut tunnettua (vertaa Baycovin zur Kaltentkeimung von Getränken, sivut 4, 5, Firmenschrift BAYER, 1964).

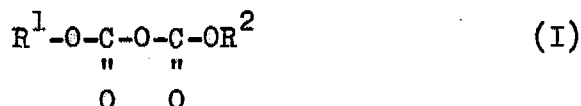
Lisäksi todettiin, että ruokamullan muuttuminen on pantava käytetyn kasteluliuoksen alkoholipitoisuuden syyksi.

Tehtävänä oli siis löytää orgaanista dikarbonaattia sisältävä aine, joka ei sisällä alkoholia ja jossa orgaaninen dikarbonaatti säilyy stabiilina pitkän ajan. Taloudellista käyttöä silmälläpitäen on nimittäin välttämättöntä, että erityisesti konsentraatti säilyttää pitkän ajan täyden tehonsa, koska erityistoimenpiteet varastointia varten ovat liian työläitä. Lisäksi tulee orgaanisen dikarbonaatin täydellisen liukenemisen olla taattu, koska laimentamattomat orgaaniset dikarbonaatit aiheuttavat usein kasvien vahingoittumisen.

Nyt on huomattu, että nämä vaatimukset täyttää aine, jonka koostumus on seuraava

- 85 - 98 paino-% orgaanista dikarbonaattia,
0,1 - 15 paino-% alkyylifenyylipolyetyyliglykolieetteriä,
0,01 - 5,0 paino-% halogeenimuurahaishappoesteriä ja/tai
0,1 - 5,0 paino-% dialkyylikarbonaattia.

Keksinnön mukaiset orgaaniset dikarbonaatit ovat tunnettuja; ne vastaavat yleisesti kaavaa



၂၀၈၈

R^1 ja R^2 ovat samanlaisia tai erilaisia ja tarkoittavat alempaa alkyyliä, sykloalkyyliä, fenyyliä tai bentsyyliä.

Alompina alkyyliitähteinä mainittakoon suoraketjuiset tai haarautuneet alifaattiset tähteet, joissa on enintään 6 C-atomia, edullisesti enintään 4 C-atomia, tällaisina tulevat kysymykseen: metyyli, etyyli, propyyli, iso-propyyli, butyyli, isobutyyli, pentyyliitähteet, kuten amyyli ja isoamyyli, samoin isomeeriset heksyyliitähteet.

Sykloalkyylinä mainittakoon edullisesti syklopentyyli ja sykloheksyyli.

Edullisesti käytetään dietyylidikarbonaattia (dietyylidihiiilihappoesteriä) ja dimetyylidikarbonaattia.

Voidaan myös käyttää kaavan I mukaisten erilaisten orgaanisten dikarbonaattien seoksia, erityisesti dimetyyli- ja dietyylidikarbonaatin seoksia.

Keksinnön mukaiset halogeenimuuraishappoesterit vastaavat kaavaa



jossa

Hal tarkoittaa halogeenia ja R^3 tarkoittaa suoraketjuista tai haarautunutta alkyyliähdettä, jossa on 1-4 hiiliatomia.

Halogeenina mainittakoon: fluori, kloori, bromi, jodi, edullisesti kloori; kloorimuuraishappoalkyyliesterit soveltuvat erityisesti käytettäväksi niiden helpon saatavuuden vuoksi.

Alkyyliähteinä, joissa on 1-4 hiiliatomia, mainittakoon: metyyli, etyyli, propyyli, isopropyyli, butyyli, isobutyyli ja tert.-butyyli, erityisesti metyyli, etyyli ja propyyli.

Keksinnön mukaiset dialkyylikarbonaatit ovat samoin tunnettuja ja ne vastaavat yleisesti kaavaa

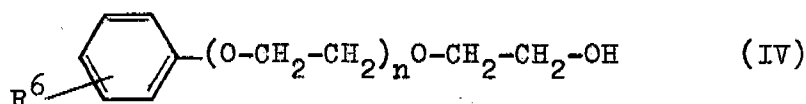


jossa

R^4 ja R^5 ovat samanlaisia tai erilaisia ja tarkoittavat suoraketjuista tai haarautunutta alkyyliähdettä, jossa on 1-4 hiiliatomia.

Kuten mainitiin, voidaan käyttää myös kaavan I mukaisten erilaisten dikarbonaattien seoksia, samoin voidaan käyttää kaavan II mukaisten erilaisten halogeenimuuraishappoesterien seoksia samoin kuin kaavan III mukaisen erilaisten dialkyylikarbonaattien seoksia.

Keksinnön mukaiset alkyylifenyylipolyglykolieetterit ovat samoin tunnettuja, ne vastaavat yleisesti kaavaa



jossa R^6 tarkoittaa alkyylitähdettä, jossa on 1-20, edullisesti 8-12 hiili-atomia ja n tarkoittaa lukua väliltä 4-30.

Keksinnön mukaisia alkyylifenyyli-polyglykolieettereitä voidaan valmistaa tunnetulla tavalla reagoittamalla alkyylifenoleja, joilla on kaava



jossa R^6 tarkoittaa samaa kuin edellä on esitetty, 5-31 moolin kanssa etyleenioksidia.

Alkyylitähteinä R^6 tulevat kysymykseen suoraketjuiset ja haarautuneet alkyylitähteet, joissa on mainittu hiiliatomien lukumäärä, edullisesti kuitenkin suoraketjuiset alkyylitähteet, joissa on 8-12 C-atomia, erityisesti nonyyli-tähde.

Edullisesti käytetään nonyylifenyli-polyglykolieetteriä, jota saadaan reagoittamalla nonyylifenolia tavalliseen tapaan noin 10 moolin kanssa etyleenioksidia.

Keksinnön mukaisella aineella on oivallisen korkea varastointikestävyys, joka on yli 12 kuukautta, yleensä vähintään noin 24 kuukautta, ilman että esiintyy käytännöllisesti lainkaan orgaanisen dikarbonaatin kemiallista reaktiota ja siten vaikutuksen heikkenemistä eli vaikutushäviötä.

Keksinnön mukaisen aineen käyttö on yksinkertaista:

Keksinnön mukaiseen aineeseen, jota seuraavassa kutsutaan lyhyesti konsentraatiksi, lisätään niin paljon vettä, että syntyy ylipäänsä 0,05 - 3 paino-%:nen liuos, edullisesti noin 0,1 - 0,2 paino-%:nen liuos, laskettuna vesiliuoksen sisältämän orgaanisen dikarbonaatin perusteella.

Näin saadut käyttöliuokset ovat kirkkaita, helposti valutettavia, suihkutettavia ja sumutettavia liuoksia. Ne vaikuttavat erityisesti home-sieniä, hiivoja ja bakteereita vastaan ja niitä voidaan käyttää erityisesti myös fusaarioosin ja Schwarzfuss-sairauden torjuntaan. Keksinnön mukaista ainetta voidaan edullisesti käyttää edellä kuvatun käyttöliuoksen muodossa kukkamullan tai ruokamullan kerta-desinfiointiin ilman, että esiintyy mitään jäteprobleemoja. Tällaisessa mullassa kykenevät sen jälkeen herkätkukan siemenet kuten esim. krysanteemin, neilikan, lobelian ja syklaamin siemenet hekittymään mikrobien niitä vaivaamatta ja siten siirtymään itämisen arimman vaiheen yli ilman infektiota. Lisäksi on istukkaiden tai nuorten kasvien kastelaminen keksinnön mukaisen aineen edellä kuvatulla käyttöliuoksella kas-

vun tässä vaiheessa erityisen sovelias kasveilla usein esiintyvien home ja/tai bakteerisairauksien estämiseksi tai, mikäli infektio on jo tapahtunut, sen laajuuden vähentämiseksi siten, että kasvien edelleenkehittymisen aikana eivät vauriot ole havaittavissa ja että kasvien taloudellinen arvostus esim. myytäessä ei vähene. Erityisen edullisesti voidaan keksinnön mukaista ainetta käyttää lisäksi erityisen arkoihin nuoriin taimiin samoin kuin kukkiviin kasveihin, jopa kukkien ollessa avautuneina. Tämä koestettiin esimerkiksi neilikkojen, freeskin ja syklaamien osalta ilman että lehdistä ja kukissa esiintyi mitään vaurioita ja ilman että kasvien myyntikelpoisuus siitä kärsi.

Keksinnön mukaisen aineen erityinen etu tekniikan tasoon verrattuna pyrohiilihappoesterien käytön suhteen on, kuten jo mainittiin, keksinnön mukaisen aineen suuremmassa varastointikestävytydessä verrattuna orgaanisiin dikarbonaatteihin sinänsä. Jätettäessä käyttämättä alkoholia konsentraatin valmistukseen eli jätettäessä käyttämättä alkoholista kantaliuosta ei mitään vaikutushäviötä voi tapahtua dikarbonaatin edellämainitun alkoholyysin johdosta. Keksinnön mukaisella aineella on lisäksi varsin hyvä kostuttavuus ja tartuntakyky, mikä on erityisen oleellista kasvien käsittelylle, kun taas tekniikan tasoa vastaavalla dietyylidikarbonaatin vesi- ja alkoholipitoisella liuoksella ei ole lainkaan kostutuskykyä. Siten on orgaanisten dikarbonaattien käyttö kasvavien ja elävien kasvien suojaksi maaperästä ei-peräisin olevaa infektiota ja/tai jo esiintyvää sairautta vastaan ensi kerran mahdollista kestäväällä tavalla ja vähäisen ainemäärän avulla.

Käytettäessä keksinnön mukaista ainetta ei tällöin esiinny minkäänlaisia ei-toivottuja sivuvaikutuksia. Maaperän laatu ei muutu, maaperän vallitsevassa rakenteessa ei tapahtu mitään kovettumista, kokkaroitumista eikä murtumista, siemenen itäminen ja kasvien kasvu ei vaikeudu eivätkä kasvit vahingoitu mikä olisi havaittavissa lehdistä esiintyvänä täplinä.

Keksinnön mukaisen käytön yhteydessä ei myöskään tapahtu maaperän täydellistä sterilisoitumista, mikä monissa tapauksissa olisi ei-toivottavaa, vaan ainoastaan fytopatogeenisten mikrobien pitkälle menevä väheneminen, joten tarkoitettu kasvisairauksien torjunta on mahdollista ilman, että eliminoidaan normaali ja välttämätön maaperän mikroflora.

Keksinnön mukaista ainetta käytettäessä ei alkoholipitoisten kantaliuosten valmistus ole tarpeen, se voidaan lisätä suoraan kasteluliuoksiin, tämän johdosta säästetään ainetta ja työaikaa.

Seuraavissa esimerkeissä käytetään seuraavia konsentraatteja:

Konsentraatti A:

96 paino-% dimetyylidikarbonaattia
2 paino-% kloorimuurahaishappometyyliesteriä
2 paino-% nonyylifenoli-polyglykolieetteri-10

Konsentraatti B:

92 paino-% dietyylidikarbonaattia
2 paino-% kloorimuurahaishappometyyliesteriä
2 paino-% kloorimuurahaishappometyyliesteriä
2 paino-% dietyylidikarbonaattia
2 paino-% nonyylifenoli-polyglykolieetteri-30

Konsentraatti C:

40 paino-% dimetyylidikarbonaattia
55 paino-% dietyylidikarbonaattia
2 paino-% dimetyylidikarbonaattia
1 paino-% kloorimuurahaishappo-n-propyyliesteriä
2 paino-% nonyylifenoli-polyglykolieetteri-20

Huomautus:

Nonyylifenoli-polyglykolieetterissä ilmoittaa väliviivan jälkeen merkitty numero niiden etyleenioksidimoolien lukumäärää, jota suunnilleen käytettiin polyeetterin valmistukseen.

Esimerkki 1

Konsentraatteja A, B ja C säilytettiin välillä 20 - 25°C olevassa lämpötilassa ja niiden orgaanisen dikarbonaatin sisältö analysoitiin epä-säännöllisin väliajoin. 12 kuukauden varastointiajan kuluessa ei havaittu orgaanisen dikarbonaatin pitoisuuden minkäänlaista vähenemistä.

Konsentraatin B varastointia ja tutkimusta jatkettiin vielä 12 kuukauden ajan, so. yhteensä 24 kuukautta, havaitsematta orgaanisen dikarbonaatin pitoisuuden minkäänlaista vähenemistä.

Esimerkki 2

Tavallinen kasvihuoneesta otettu kukkamulta sisälsi 5×10^9 bakteeria grammaa kohti ja 2×10^9 homesientä grammaa kohti. Se kasteltiin konsentraatin B 0,1 paino-%:sella vesiliuoksella käyttäen sitä 2 litraa m^2 kohti. Noin 10 tunnin kuluttua (määrittelyyn tarvittavan ajan jälkeen suoritettiin uusi määrittely 8 - 12 tuntia myöhemmin) oli bakteerien lukumäärä alentunut arvoon 2×10^2 ja homesienten lukumäärä arvoon 3×10^3 , kummassakin tapauksessa grammaa kohti multaa. Bakteerien lukumäärän pieneneminen arvoon 2×10^1 ja homesienten lukumäärän pieneneminen arvoon 3×10^1 , kummassakin tapauksessa grammaa kohti multaa, saavutettiin, kun 2 litran sijasta käytettiin 4 lit-

raa 0,1 paino-%:sta vesiliuosta jokaista m^2 kohti.

Esimerkki 3

Kukkamulta kasteltiin 12 tuntia ennen salvian siementen kylvämistä konsentraatin A 0,1 paino-%:sella vesiliuoksella kastelukannun avulla annostuksen ollessa 2 litraa jokaista m^2 kohti. Siementen itäminen tapahtui käsittelemättömään kukkamultaan verrattuna samanvertaisesti ja ilman mitään tartuntaa.

Esimerkki 4

Kukkamultaan, joka oli kasteltu kastelukannun avulla 10 tuntia ennen istutustöiden alkua konsentraatin A 0,1 paino-%:sella vesiliuoksella käyttäen sitä 2 litraa jokaista m^2 kohti, istutettiin nuoria lobelian taimia.

Istutetut kasvit kasvoivat oleellisesti paremmin kuin käsittelemättömässä mullassa eikä *Fusarium culmorum*-laji niitä lainkaan vaivannut, kun taas käsittelemättömään multaan istutetuista kasveista oli *Fusarium colmorum*-lajin tartunnan johdosta kahden viikon kuluttua 4 %:ssa oli kasvu hidastunut 8 % kasveista oli täysin kuihtunut.

Esimerkki 5

Multaan, joka oli kastelukannulla kasteltu konsentraatin A 0,1 paino-%:lla liuoksella käyttäen sitä 1 litra m^2 kohti, istutettiin 8 tunnin kuluttua kastelun jälkeen krysanteemin taimia. 6 viikon kuluttua osoittautui taimien kasvu paremmaksi ja erittäin aroissa nuorissa taimissa ei esiintynyt vaurioita eikä kukinnan alun hidastumisia. Käsittelemättömään multaan istutetusta vertailuryhmästä poistettiin 2-3 % kasveista tuholaisten vaivaamina ja 1 % kasveista kitukasvuina.

Esimerkki 6

Multaan, joka oli kasteltu 2 litralla konsentraatin B 0,1 paino-%:sella vesiliuoksella istutettiin neilikan taimia ja bromalian taimia. Kasveista oli 0 % *Fusarium*-lajin vaivaamia, kun taas käsittelemättömään multaan istutetuista vertailukasveista oli 14 % *Fusarium*-lajin vaivaamia.

Esimerkki 7

Vasta idätetyt lobelian siemenet, jotka oli kylvetty käsittelemättömään kukkamultaan, kasteltiin suoraan konsentraatin C 0,1 paino-%:sella vesiliuoksella käyttäen sitä 2 litraa jokaista m^2 kohti. Arvosteltaessa tuloksia 10-14 päivän jälkeen olivat kaikki siemenet itäneet ja säilyneet ilman tartuntaa. Viallisten määrä käsittelemättömissä vertailukokeissa oli välillä 5 - 10 %.

4 kuukautta vanhoja syklaamintaimia kasteltiin suoraan konsentraatin A 0,1 paino-%:sella vesiliuoksella käyttäen sitä 2 litraa ja toisessa ryhmässä 4 litraa jokaista m^2 kohti. Kaikki käsiteltyt kasvit ~~men~~estyivät hyvin eikä niissä esiintynyt mitään vahingollisten mikrobien aiheuttamaa vaivaa. Käsittelemättömästä vertailuryhmästä oli 2 % kasveista viallisia eivätkä ne olleet käyttökelpoisia.

Esimerkki 9

Nuoria freesian taimia kasteltiin suoraan kerran konsentraatin B 0,1 paino-%:sella vesiliuoksella käyttäen sitä 2 litraa m^2 kohti ja kertaalleen 4 litralla m^2 kohti ja 30 minuutin kuluttua kasteltiin noin 1 litralla vettä m^2 kohti. Tällöin havaittiin vertailukasveihin verrattuna fusarioosin selvä peruuntuminen 98 %:ssa kasveista samoin kuin parempi kasvu 20 %:lla kasveista.

Kun täysikasvuisia freesian taimia kasteltiin suoraan konsentraatin A 0,1 paino-%:lla vesiliuoksella käyttäen sitä 2 litraa m^2 kohti, ei ilmennyt mitään vaurioita myöskään siinä tapauksessa, että sen jälkeen ei kasteltu vedellä.

Patenttivaatimukset:

1. Aine maaperän desinfiointiin ja kasvisairausten torjuntaan,
t u n n e t t u siitä, että se sisältää

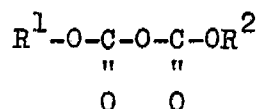
85 - 98 paino-% orgaanista dikarbonaattia

0,1 - 15 paino-% alkyylifenyyli-polyetyyliyglykolia ja

0,01 - 5,0 paino-% halogeenimuurahaishappoesteriä ja/tai

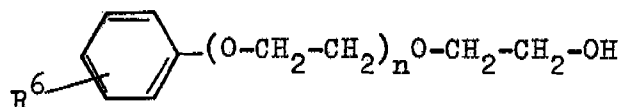
0,1 - 5,0 paino-% dialkyylikarbonaattia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että orgaaninen dikarbonaatti vastaa kaavaa



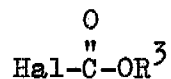
jossa R^1 ja R^2 ovat samanlaiset tai erilaiset ja tarkoittavat alempaa alkyyliä, sykloalkyyliä, fenyyliä tai bentsyyliä.

3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että alkyyylifenyylipolyglykolieetteri vastaa kaavaa



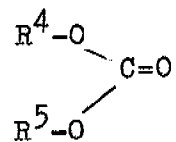
jossa R^6 tarkoittaa alkyylitähdettä, jossa on 4-20 hiiliatomia, ja n tarkoittaa lukua väliltä 4 - 30.

4. Patenttivaatimuksien 1-3 mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että halogeenimuurahaishappoesteri vastaa kaavaa



jossa Hal tarkoittaa halogeenia ja R^3 tarkoittaa suoraketjuista tai haarautunutta alkyylitähdettä, jossa on 1-4 hiiliatomia.

5. Patenttivaatimuksien 1-4 mukainen aine, t u n n e t t u siitä, että dialkyylikarbonaatti vastaa kaavaa



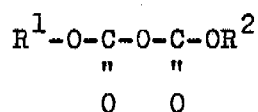
jossa R^4 ja R^5 ovat samanlaiset tai erilaiset ja tarkoittavat suoraketjuista tai haarautunutta alkyylitähdettä, jossa on 1-4 hiiliatomia.

6. Patenttivaatimuksien 1-5 mukaisen aineen käyttö maaperän desinfiointiin ja kasvisairausten torjuntaan.

Patentkrav:

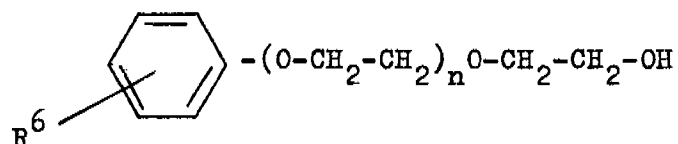
1. Medel för markdesinfektion och bekämpande av växtskjukdomar, k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller 85-98 vikt-% organiskt dikarbonat, 0,1-15 vikt-% alkylfenyl-polyetylglykol och 0,01-5,0 vikt-% halogenmyrsyraester och/eller 0,1-5,0 vikt-% dialkylkarbonat.

2. Medel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det organiska dikarbonatet motsvarar formeln:



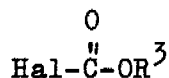
vari R^1 och R^2 är lika eller olika och står för lägre alkyl, cykloalkyl, fenyl eller bensyl.

3. Medel enligt patentkraven 1-2, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkylfenylpolyglykoletern motsvarar formeln:



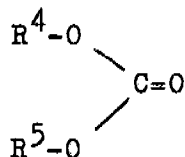
vari R^6 är en alkylrest med 4-20 kolatomer och n står för ett tal från 4 till 30.

4. Medel enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att halogenmyrsyraestern motsvarar formeln:



vari Hal står för halogen och R^3 för en rakkedjad eller förgrenad alkylrest med 1-4 kolatomer.

5. Medel enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att dialkylkarbonatet motsvarar formeln



vari R^4 och R^5 är lika eller olika och står för en rakkedjad eller förgrenad alkylrest med 1-4 kolatomer.

6. Användning av medlet enligt patentkraven 1-5 för markdesinfektion och för bekämpande av växtsjukdomar.