

872/80

32520

HATÓANYAGKÉNT TETRAORGANO-FOSZFÓNIUM-SÓKAT TARTALMAZÓ
BIOCID KÉSZÍTMÉNYEK

Albright & Wilson Limited, Warley, West Midlands, Nagy-Britannia

A bejelentés napja: 1990.02.23.

Elsőbbsége: 1989.02.24. (8904274.1) Nagy-Britannia

K I V O N A T

A találmány szerinti biocid készítmények kvaterner foszfónium-származékok vagy tercier foszfin-származékok, valamint tio-ciano-származékok elegyét tartalmazzák hatóanyagként. Az említett két hatóanyag szinergens aktivitást mutat, és mohák, zuzmók, algák, élesztők, gombák és baktériumok irtására alkalmas.

572/90

A

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

32530

= 53790 -

Képviselő:

DANUBIA SZABADALMI ÉS VÉDJEY IRODA KFT.

NGO

AO/N 57/18

AO/N 43/78

HATÓANYAGKÉNT TETRAORGANO-FOSZFÓNIUM-SÓKAT TARTALMAZÓ SINERGETIKUS
BIOCID KÉSZÍTMÉNYEK

Albright & Wilson Limited, Warley, West Midlands, Nagy-Britannia

Feltalálók:

VEALE Malcolm Alfred, Redditch, Worcestershire

TALBOT Robert Eric, Cannock, Staffordshire

MATTHEWS Nigel Stephen, Horfield, Bristol

COX David Albert Edward, Shirehampton, Bristol

LLOYD Graham Robert, Brewood, Staffordshire

NAGY-BRITANNIA

A bejelentés napja: 1990.02.23.

Elsőbbsége: 1989.02.24. (8904274.1) Nagy-Britannia

69275-1740-GI

A találmány tárgya hatóanyagként tetraorgano-foszfónium-sókat tartalmazó biocid készítmények.

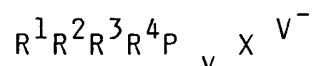
A rövidszénláncú hidroxil-alkil-foszfónium-sókat, különösen a tetrakisz-hidroxil-metil-foszfónium (a továbbiakban "THP") sókat és ezek biocidként történő alkalmazását vízkezelésre és növényvédelemre a 2 145 708, 2 178 960, 2 182 563, 2 201 592 és a 2 205 310 számú nagy-britanniai szabadalmi leírás ismerteti. A hosszúszénláncú alkil-foszfónium-sók vízkezelésre történő alkalmazását a 66544 számú európai szabadalom ismerteti. A 3 013 085 számú amerikai egyesült államok-beli szabadalmi leírás az olyan tetrakisz-(1-hidroxil-alkil)-foszfónium-sók patogén gombák fejlődésének gátlására történő alkalmazását ismerteti, ahol az alkilcsoportok legalább két szénatomot tartalmaznak. A 9 001 831 számú nagy-britanniai szabadalmi bejelentés olyan foszfónium-sókat ismerteti, amelyekben egy legfeljebb három szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport és három hidroxil-metil-csoport található.

A 2-(tio-ciano-metil-tio)-benzotiazol (a továbbiakban TCMTB) és ennek szulfinil- és szulfonil-származékát mint fungicidot a 3 520 976 számú amerikai egyesült államok-beli és a 2 016 023 számú francia szabadalmi leírás ismerteti.

Úgy találtuk, hogy a tetraorgano-foszfónium-sók vagy bizonyos trisz-organo-foszfínok, különösen a THP-sók és szerves tio-ciano-származékok kombinációja szinergizált biocid tulajdonságokkal rendelkezik.

A találmány tárgya tehát biocid kompozíciók, amelyek (i) legalább egy szerves foszforszármazékot, amely tetraorgano-foszfónium-só vagy triorgano-foszfin vagy ezeknek egy nitrogént tartalmazó vegyülettel alkotott vízoldható kondenzátuma lehet, valamint (ii) legalább egy tio-ciano-származékot, különösen egy $S-(C)_n-SCN$ képletű vegyületet tartalmaznak.

A tetraorgano-foszfónium-só bármely



képletű biocid aktivitással rendelkező vegyület lehet,

ahol

R^1 , R^2 , R^3 és R^4 jelentése azonos vagy eltérő, és pedig egy szerves csoport, például 1-20, előnyösen 8-20, különösen előnyösen 1-4 szénatomos alifás csoport, például egy alkil-, alkenil- vagy cikloalkil-csoport, amelyek adott esetben helyettesítve lehetnek, vagy egy aril- vagy aralkilén-csoport,

X jelentése egy v értékű anion, ahol

v 1-8, előnyösen 1 vagy 2 egész szám. —

A szerves csoport egy vagy több, előnyösen egy vagy két helyettesítőt tartalmazhat, például hidroxil-, ciano-, halogén- (klór- vagy brómatom) vagy karboxilcsoportot, amely adott esetben egy alkanollal észterezve lehet, a hidroxilcsoport adott esetben egy alkán-karbonsavval észterezve vagy egy alkilcsoporttal éterezve lehet, beleértve a poliéterezett formát is, mint a poli(alkilén-oxi)-származékban, mint a poli(etilén-oxi)- vagy poli(propil-

lén-oxi)-származékban, 1-10 oxi-alkilén- vagy egy mono- vagy diszacharid-csoporttal.

Foszfónium-só helyett vagy amellett egy $R^1R^2R^3P$ általános képletű organo-foszfín-származék is jelen lehet, ahol R^1 , R^2 és R^3 jelentése a fenti, vagy jelen lehet ennek egy olyan aminnal vagy amiddal alkotott kondenzátuma, például vízőldható kondenzátuma, amely legalább 2, előnyösen 4 hidrogénatomot tartalmaz a nitrogénatomhoz kapcsolva, így például karbamid, melamin, tiokarbamid, guanidin vagy dician-diamid.

THP-sóként előnyösen THP-szulfátot (THPS), THP-kloridot (THPC) vagy trisz(hidroxi-metil)-foszfint alkalmazunk.

Alkalmasak még a metil-trisz(hidroxi-metil)-foszfónium-sók, etil-trisz(hidroxi-metil)-foszfónium-sók és az alkil-trisz(hidroxi-metil)-foszfónium-sók, valamint a megfelelő bisz(hidroxi-metil)-foszfinok.

Bizonyos alkalmazási célokra kevésbé előnyös, de szintén szinergista hatású a dimetil-bisz(hidroxi-metil)-foszfónium-sók és a propil- és butil-trisz(hidroxi-metil)-foszfónium-sók.

A biocid hatású foszfónium-származékok egy másik, szintén alkalmazható csoportja a 8-20 szénatomos alkil-metil-foszfónium- és trisz(hidroxi-metil)-foszfónium-sók. Ezek általában kevésbé aktívak, mint az előző bekezdésben említett kismolekulasúlyú biocidok, de bizonyos alkalmazásuk esetén előnyösek lehetnek.

Az alkalmazható foszfónium-származékok egy következő csoportja az, amelyet a 3 013 085 számú amerikai egyesült

államok-beli szabadalmi leírás ismerteti, az 1-hidroxi-
-(2-10 szénatomos alkil)-foszfónium-sók.

Az X anion bármely olyan szokásos anion lehet, amely olyan sókat képez, amely 25 °C-on vízben legalább 0,5 g/l koncentrációban oldódik, ilyen például a klorid, szulfát vagy foszfát, vagy kevésbé előnyösen szulfid, foszfit, bromid, nitrát, borát, acetát, formiát, laktát, metosulfát, citrát vagy karbonát. Más olyan anionok is alkalmazhatók azonban, amelyek kevésbé vízoldhatók, de szerves oldószerekben, például alkoholokban vagy szénhidrogénekben oldható sókat képeznek.

A találmány szerinti szinergizált készítmények másik kulcskomponense a tiociano-származék, amely C-SCN szerkezettel rendelkezik, különösen fontosak azok a származékok, amelyek S-C_n-SCN szerkezettel rendelkeznek, ahol n értéke 1-4, különösen 1 vagy 2.

Különösen fontos vegyületek azok, amelyeknek szerkezete N-C-S-C_n-SCN, például azok, amelyekben az N-C-S rész egy gyűrű része vagy egyszerűen tiocianát-csoport. Így alkalmazhatók olyan szerves tiocianátok, amelyek legalább két tiocianát-csoportot tartalmaznak, különösen azok, amelyekben a tiocianát-csoportokat 1 vagy 2 alifás vagy aromás szénatom választja el. Az ilyen vegyületek közül előnyös a metilén-bisz-tiocianát.

Az S-C_n-SCN csoport azonban kapcsolódhat, különösen közvetlenül kapcsolódhat egy heterociklusos gyűrűhöz, különösen egy benzolgyűrűvel kondenzált heterociklusos gyűrűhöz. Az SC_n-SCN csoport előnyösen egy 1,3-helyzetben

heteroatomot tartalmazó gyűrű 2-es helyzetéhez kapcsolódik, amelyben a heteroatomok lehetnek oxigén, kén vagy nitrogén, és ez a heterociklusos gyűrű különösen telítetlen gyűrű lehet. Előnyösen legalább egy heteroatom nitrogén, míg a másik lehet oxigén, nitrogén vagy különösen kénatom. Ezekben a vegyületekben az $N-C-S-C_n-SCN$ váz $N-C-S$ részét a heterogyűrű része képezi. Előnyös vegyületek a helyettesített 1,3-tiazol-, 1,3-oxazol- és 1,3-imidazol-származékok, különösen a benzotiazol-, benzoxazol- és benzimidazol-származékok.

Előnyösek tehát a (II) általános képletű vegyületek, ahol

R^5 jelentése halogénatom, például klór- vagy brómatom, alkilcsoport, például 1-6 szénatomos alkilcsoport, például metil-, etil-, propil-, izopropil- vagy butilcsoport, nitrocsoport, aminocsoport, alkil-amino- és dialkil-amino-csoport, ahol az alkilcsoportok 1-4 szénatomot tartalmazhatnak, mint például a metil- vagy etil-csoport, vagy hidroxilcsoport, amely adott esetben egy 2-6 szénatomos alkánkarbonsavval, például ecetsavval észterezve lehet, vagy egy 1-4 szénatomos alkilcsoporttal, például metil- vagy etil-csoporttal éterezve lehet;

X jelentése oxigén- vagy kénatom, szulfinil-, szulfonil- vagy NH-csoport;

Y jelentése tio-, szulfinil- vagy szulfonilcsoport;

m értéke 0 vagy 1-4, például 1 vagy 2;

n értéke 1-4.

R^5 jelentése előnyösen egy 4-, 5- és/vagy 6-helyzetben levő klóratom. A C_nH_{2n} csoport előnyösen egy $-(CH_2)_n-$ képletű csoport. Előnyösek azok a vegyületek, amelyekben m értéke 1 vagy különösen 0, n értéke 2 vagy különösen 1, X jelentése oxigén, NH-csoport vagy különösen kénatom. Előnyös vegyületek például a 2-(tio-ciano-metil-tio)-benz-tiazol, 2-(tio-ciano-metil-tio)-benzoxazol, 2-(tio-ciano-metil-tio)-benzimidazol és a megfelelő 2-(tio-ciano-metil-szulfonil)- és -szulfonil analógok. További előnyös vegyületek az 5-klór-benzotiazol, 5,6-diklór-benzotiazol és 4,6-diklór-benzotiazol 2-tio-ciano-metil-tio-származékai.

A tio-ciano-származékok úgy állíthatók elő, hogy klór-alkilén-tio-cianátot megfelelő merkaptó-származékkal, például egy 2-merkaptó-helyettesítőt tartalmazó benzoxazollal vagy benzotiazollal vagy benzimidazollal reagáltatunk. A szulfonil- és szulfonil-származékokat a megfelelő tio-származékok oxidálásával állítjuk elő. Ilyen vegyületek előállítását ismerteti például a 3 520 976 számú amerikai egyesült államok-beli és a 2 016 023 számú francia szabadalmi leírás.

Más előnyös tiocianát-származékok az alkilén-SCN-származékok, amelyekben az alkiléncsoporthoz egy szerves csoport kapcsolódik, amely lehet egy alkoxi-alkoxi-alkil-csoport vagy egy alkil-karbonil-oxi-alkil-csoport, különösen olyan szerves csoport, amely a tiocianátcsoport kénatomjához képest 3-as helyzetben egy oxigént tartalmaz. Az alkoxi-alkoxi-alkil-csoport lehet egy $R^6OR^7OR^8$ képletű csoport, ahol R^6 jelentése 1-8 szénatomos alkilcsoport, például

egy 2-6 szénatomos alkilcsoport, mint például butil-csoport, R^7 jelentése 1-7 szénatomos alkilcsoport, például 1 vagy előnyösen két szénatomos alkilcsoport, R^8 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, különösen metilcsoport. Az ilyen szerves csoport előnyösen például (2-butoxi-etil)-oxi-metilén-csoport. Az alkil-karbonil-oxi-alkil-csoport lehet egy R^9COOR^8 általános képletű csoport, ahol R^9 jelentése 1-24 szénatomos alkilcsoport, különösen 10-18 szénatomos alkilcsoport, és R^8 jelentése a fenti.

A kompozícióban a szerves foszforszármazék és a tiociano-származék 9:1 és 1:9 közötti, előnyösen 3:7 és 7:3 közötti tömegarányban lehet jelen.

A találmány szerinti mikrobicid kompozíció tartalmazhat továbbá legalább egy szerves tioszulfonsav 2-hidroxil-alkil-észterét, például egy (III) általános képletű vegyületet, ahol R^{10} és R^{12} jelentése azonos vagy eltérő, és pedig 1-12 szénatomos alkilcsoport, amely adott esetben helyettesítve lehet egy halogénatommal vagy hidroxilcsoporttal, vagy jelenthet egy arilcsoportot, amely adott esetben helyettesítve lehet egy alkilcsoporttal, halogénatommal, hidroxilcsoporttal vagy nitrocsoporttal, vagy jelenthet egy aralkilcsoportot, vagy R^{12} jelenthet hidrogénatomot is és R^{11} jelenthet hidrogénatomot vagy 1-12 szénatomos alkilcsoportot vagy arilcsoportot. Ilyen vegyületeket ismertet például a 3 639 604 számú amerikai egyesült államok-beli szabadalmi leírás. Ezek a vegyületek megakadályozhatják, hogy a tiocianátok bomlása következtében cianid képződjék.

A találmány szerinti biocid kompozíciók alkalmazhatók aerob vagy anaerob vízrendszerek kezelésére, amelyek mikroorganizmusokkal szennyezettek vagy ilyen szennyeződésnek vannak kitéve. A kompozíciók például hatásosak *Pseudomonas aeruginosa* és *Legionella pneumophilla* és algák ellen fűtővízben, hűtővízben, ipari eljárások vízrendszerében, geotermikus vízben, központi fűtésben és légkondicionáló rendszerekben, alkalmas továbbá úszómedencékben algairtásra, továbbá erőművek hűtővizének kezelésére és tengeri gépek és motorok fertőtlenítésére.

A találmány szerinti kompozíciók alkalmasak szulfát-redukáló baktériumok, például *Desulphovibrio* irtására olajmezőkön termelővíz, injektálóvíz, fúrófolyadékok vagy hidrosztatikus vizsgálóvíz esetén. Alkalmazhatók továbbá vizes alapú készítmények, mint például bitumen és korom-emulziók, enyvek, ragasztók, festékek, cellulóz-szuszenziók konzerválására.

A találmány szerinti biocid készítmények alkalmasak továbbá mezőgazdasági, házi és sebészeti fertőtlenítőszerként. Füstölőszerként alkalmazhatók gabonásilók és terménytároló területek füstölésére.

A találmány szerinti biocid kompozíciók használhatók továbbá mohafélék, mohák és májfű, zuzmó és szárnélküli algák irtására gyepekben, kertekben vagy utakon, ösvényeken, falakon vagy más szerkezeteken a vasútnál, repülőtereken és ipari létesítményekben.

A találmány szerinti biocid kompozíciók használhatók továbbá növények védelmére, gombák, baktériumok, vírusok

és más mikrobiológiai növénypatogének ellen úgy, hogy a készítményt a növényre vagy a talajra visszük fel, ahol növekednek vagy növekedni fognak, vagy magbevonó-szerként alkalmazzuk.

A találmány szerinti biocid kompozíciók szelektív aktivitása a koncentrációtól függ. Általában 10 és 2000 ppm közötti, előnyösen 20 és 1500, például 30 és 1000, különösen 50 és 500 ppm közötti koncentráció szelektív aktivitást mutat alacsonyabbrendű organizmusok ellen, például baktériumok, algák, moszatok és gombák ellen, de viszonylag alacsony toxicitást jelent magasabbrendű növények, halak és emlősök ellen. Magasabb koncentrációban, például 0,2 %-nál magasabb a telítettségig terjedő koncentrációban, előnyösen 0,5-75 %, például 1-60 % és 2 kg/ha-nál nagyobb dózis, például 2,5-5 kg/ha teljes herbicid hatást biztosít.

Úgy találtuk, hogy a találmány szerinti biocid kompozíciók a vízkezelés és mezőgazdasági alkalmazás esetén szinergens hatást mutatnak felületaktív anyagokkal.

Az alkalmazott felületaktív anyagok állhatnak például szulfonsav vagy kénsav-monoészter legalább egy, vízben kevésbé oldódó sójából, például egy alkil-benzol-szulfonát, alkil-szulfát, alkil-éter-szulfát, olefin-szulfonát, alkán-szulfonát, alkil-fenol-szulfát, alkil-fenol-éter-szulfát, alkil-etanol-amid-szulfát, alkil-etanol-amid-éter-szulfát, vagy egy α -szulfo-zsírsav vagy ennek észtere, ahol legalább egy 8-22 szénatomos, előnyösebben 10-20 szénatomos alifás alkil- vagy alkenilcsoport van jelen.

Az "éter" kifejezésen olyan vegyületeket értünk, amelyek egy vagy több glicerilcsoportot és/vagy egy oxi-alkilén- vagy polioxi-alkilén-csoportot, különösen 1-20 oxi-etilén- és/vagy oxi-propilén-csoportot tartalmaznak. Ezenfelül vagy ehelyett egy vagy több oxi-butilén-csoport is jelen lehet. Így például a szulfonát vagy szulfát felületaktív anyag lehet nátrium-dodecil-benzol-szulfonát, kálium-hexadecil-benzolszulfonát, nátrium-dodecil-dimetil-benzolszulfonát, nátrium-lauril-szulfát, nátrium-faggyúzsírsav-szulfát, kálium-oleoil-szulfát, ammónium-lauril-monoetoxi-szulfát vagy monoetanol-amin-cetil-(10 mól etoxi)-szulfát.

A találmány szerinti kompozícióban alkalmazható más anionos felületaktív anyag is, így például alkil-szulfoszukcinátok, mint például a nátrium-di-2-etil-hexil-szulfoszukcinát és nátrium-dihexil-szulfoszukcinát, alkil-éter-szulfoszukcinátok, alkil-szulfoszukcinamátok, alkil-éter-szulfoszukcinamátok, acil-szarkozinátok, acil-tauridok, izetionátok, szappanok, mint például sztearátok, palmitátok, rezinátok, oleátok, linoleátok, és alkil-éter-karboxilátok. Anionos foszfátészterek és alkil-foszfónátok, alkil-amino- és -imino-metilén-foszfónátok szintén alkalmazhatók. Minden esetben az anionos felületaktív anyag tipikusan legalább egy alifás szén-hidrogénmaradékot tartalmaz, amely 8-22, előnyösen 10-20 szénatomot tartalmaz, és éterek esetén egy vagy több gliceril és/vagy 1-20 oxietilén- és/vagy oxopropilén- és/vagy oxibutilén-csoportot tartalmaz.

Előnyös anionos felületaktív anyagok a nátrium-sók. Kereskedelmi szempontból fontosak még a kálium-, lítium-, kalcium-, magnézium-, ammónium-, monoetanol-amin-, dietanol-amin-, trietanol-amin-, alkil-amin-sók, amelyek 1-7 alifás szénatomot tartalmaznak, valamint az alkil- és/vagy hidroxil-alkil-foszfónium-sók.

A felületaktív anyag adott esetben tartalmazhat nemionos felületaktív anyagokat, vagy ezekből állhat. A nemionos felületaktív anyagok lehetnek például mono- vagy di-(rövidszénláncú alkanol)-aminok 10-22 szénatomos alkanol-amidja, például kókuszdió mono-etanol-amid. Más nemionos felületaktív anyagok, amelyek adott esetben jelen lehetnek, például a tercier acetilén-glikolok, polietoxilezett alkoholok, polietoxilezett merkaptánok, polietoxilezett karbonsavak, polietoxilezett aminok, polietoxilezett alkilol-amidok, polietoxilezett alkil-fenolok, polietoxilezett gliceril-észterek, polietoxilezett szorbitánészterek, polietoxilezett foszfátészterek és propoxilezett vagy etoxilezett és propoxilezett előbb említett etoxilezett nemionos felületaktív anyagok, ahol az alkil- vagy alkenilcsoportok száma 8-22, és 20-ig terjedő etilén-oxi- és/vagy propilén-oxi-csoportot tartalmaznak. Tartalmazhatnak továbbá polioxi-propilén/polioxi-etilén kopolimereket, polioxi-butilén/polioxi-etilén kopolimereket és polioxi-butilén/polioxi-propilén kopolimereket. A polioxi-etilén-polioxi-propilén- és polioxi-butilén-származékok adott esetben például benzil-végcsoporttal lehetnek ellátva, hogy csökkentsük habzásra való hajlamukat.

A találmány szerinti kompozíciók tartalmazhatnak amfoter felületaktív anyagokat is.

Amfoter felületaktív anyagok például a betain, például a (IV) általános képletű betain, ahol R jelentése alkil-, cikloalkil-, alkenil- vagy aralkilcsoport, és előnyösen legalább egy, még előnyösebben legfeljebb egy R átlagosan 8-20, például 10-18 alifás szénatomot tartalmaz, a többi R csoport átlagosan 1-4 szénatomot tartalmaz. Különösen előnyösek az (V) általános képletű kvaterner imidazol-betainok, ahol R és R^1 jelentése alkil-, alkenil-, cikloalkil-, alkil-aril- vagy alkanolcsoportok, amelyek átlagosan 1-20 alifás szénatomot tartalmaznak, és R előnyösen átlagosan 8-20, előnyösen 10-18 alifás szénatomot tartalmaz, R^1 előnyösen 1-4 szénatomot tartalmaz. A találmány szerinti kompozícióban alkalmazható más amfoter felületaktív anyagok például az alkil-amin-éter-szulfátok, szulfobetainok és más kvaterner aminok vagy kvaternerezett imidazolin-szulfonsavak vagy ezek sói, és más kvaterner amin- vagy kvaternerezett imidazolin-karbonsavak és sóik és Zwitterionos felületaktív anyagok, például N-alkil-aurinok, karboxilezett amido-aminok, mint például $RCONH(CH_2)_2N^+$, $(CH_2CH_2CH_3)_2CH_3CO_2$ és aminosavak. Ezek mindegyike olyan szénhidrogéncsoportokat tartalmaznak, amelyek hozzájárulnak a felületaktív tulajdonságokhoz, ilyenek például a 8-20 alifás szénatomot tartalmazó alkil-, cikloalkil-, alkenil- vagy alkil-aril-csoportok.

Előnyösen például 2-faggyú-alkil-, 1-faggyú-amido-alkil-, 1-karboxi-metil-imidazolint, illetve 2-kókusz-alkil-

-N-karboxi-metil-2-hidroxi-alkil-imidazolint használunk. Általánosságban azt mondhatjuk, hogy bármely vízoldható amfoter vagy Zwitterionos felületaktív vegyület alkalmazható, amely egy 8-20 szénatomos alkil- vagy alkenil-csoportot tartalmazó hidrofób részt és egy amino-, kvaterner ammónium-, karboxilát-, szulfát-, szulfonsav-csoportot tartalmazó hidrofil részt tartalmaz.

A találmány szerinti készítmények kationos felületaktív anyagokat is tartalmazhatnak.

Kationos felületaktív anyagok például az olyan alkil-ammónium-sók, amelyek legalább 8, rendszerint 10-30, például 12-24 alifás szénatomot tartalmaznak, ilyenek különösen a tri-tetra-alkil-ammóniumsók. A találmány szerinti készítményben előnyösen használható alkil-ammónium-származék felületaktív anyagok egy vagy legfeljebb két viszonylag hosszú alifás láncot tartalmaznak molekulánként (például átlagosan 8-20 szénatom hosszúságú, rendszerint 12-18 szénatom hosszúságú láncot) és két vagy három viszonylag rövid, 1-4 szénatomos alkilcsoportot, például metil- vagy etilcsoportot, előnyösen metilcsoportot.

Ilyenek például a dodecil-trimetil-ammóniumsók. A benzalkóniumsók, amelyek egy 8-20 szénatomos alkilcsoportot és két 1-4 szénatomos alkilcsoportot, továbbá benzilcsoportot tartalmaznak, szintén használhatók.

A találmány szerinti készítményekben előnyösen használható kationos felületaktív anyagok egy másik csoportja az N-alkil-piridínium-sók, amelyekben az alkilcsoport lánc hossza átlagosan 8-22, előnyösen 10-20 szénatom. Más, hasonlóképpen alkilezett heterociklusos sók,

mint például az N-alkil-izokinolínium-sók, szintén használhatók.

Előnyösek azok az alkil-aril-dialkil-ammónium-sók, amelyekben átlagosan 10-30 alifás szénatom van, így például azok, amelyekben az alkil-aril-csoport egy alkil-benzil-csoport, amelynek alifás szénatomszáma átlagosan 8-22, előnyösen 10-20, és a másik két alkil-csoport rendszerint 1-4 szénatomos, például metilcsoport.

A találmány szerinti készítményekben alkalmazható kationos felületaktív anyagok egy további csoportja az alkil-imidazolin-sók, illetve kvaternerezett imidazolinsók, amelyekben legalább egy átlagosan 8-22, előnyösen 10-20 szénatomos alkilcsoport van. Ilyenek például az alkil-metil-hidroxi-etil-imidazolínium-sók, alkil-benzil-hidroxi-etil-imidazolínium-sók és a 2-alkil-1-alkil-amido-etil-imidazolin-sók.

A találmány szerinti készítményekben alkalmazható kationos felületaktív anyagok egy további előnyös csoportja az amido-aminok, mint például a 8-22 szénatomos zsírsavak vagy azok észtere, gliceridje vagy más amidképző származéka egy di- vagy poliaminnal, mint például etilén-diaminnal vagy dietilén-triaminnal olyan arányban alkotott vegyülete, hogy legalább egy szabad amincsoport maradjon. Kvaternerezett amido-aminok szintén alkalmazhatók.

Az olyan alkil-foszfónium- és hidroxi-alkil-foszfónium-sók, amelyek egy 8-20 szénatomos alkilcsoportot és három 1-4 szénatomos alkil- vagy hidroxi-alkil-csoportot tartalmaznak, szintén használhatók kationos felületaktív

anyagként a találmány szerinti készítményekben.

Általában kationos felületaktív anyagként bármely vízoldható vegyület, amely egy pozitívan töltött csoportot, rendszerint egy nitrogénatomot tartalmazó csoportot és egy vagy két, átlagosan 8-22 szénatomos alkilcsoportot tartalmaz, használható.

A kationos felületaktív anyag anionos része bármilyen anion lehet, amely hozzájárul a vízoldhatósághoz, így például lehet formiát, acetát, laktát, tartarát, citrát, klorid, nitrát, szulfát vagy egy 4 szénatomig terjedő alkil-szulfát, mint például metánszulfát. Nem előnyös, ha a felületaktív anyag anionja hosszúszénláncú alkil-szulfát vagy szerves szulfonát.

Polifluorozott anionos, nemionos vagy kationos felületaktív anyagok szintén alkalmazhatók a találmány szerinti készítményekben. Ilyen felületaktív anyagok például a polifluorozott alkil-szulfátok és a polifluorozott kvaterner ammónium-származékok.

A találmány szerinti készítmények tartalmazhatnak szemipoláros felületaktív anyagokat is, mint például amin-oxidokat, például olyan amin-oxidot, amely egy vagy két (előnyösen egy) 8-22 szénatomos alkilcsoportot, továbbá előnyösen rövidszénláncú alkilcsoportokat, például 1-4 szénatomos alkilcsoportokat vagy benzilcsoportokat tartalmaz.

A találmány szerinti készítményekben különösen előnyösen alkalmazhatók azok a felületaktív anyagok, amelyek nedvesítőszerként alkalmazhatók, az ilyen felület-

aktív anyagok csökkentik a víz és a hidrofób szilárd felület közötti felületi feszültséget. Előnyösek azok a felületaktív anyagok, amelyek bizonyos határon túl nem stabilizálják a habokat.

Az említett felületaktív anyagok közül kettő vagy több elegye is alkalmazható. Különösen előnyösek az olyan elegyek, amelyek nemionos felületaktív anyagokat és kationos és/vagy amfoter és/vagy szemipoláros felületaktív anyagokat vagy anionos felületaktív anyagokat tartalmaznak. Kevésbé előnyösek az anionos és kationos felületaktív anyagok keverékei, amelyek gyakran nem kompatibilisek.

A találmány szerinti készítményekben a szerves foszforszármazék és a felületaktív anyag tömegaránya 1:1000 és 1000:1, rendszerint 1:50 és 200:1, előnyösen 1:20 és 100:1, még előnyösebben 1:10 és 50:1, például 1:1 és 20:1, különösen előnyösen 2:1 és 15:1 közötti.

A szerves foszforszármazék, tio-ciano-származék és felületaktív anyag elegyének hatásos dózisa rendszerint 2 és 2000 ppm, előnyösen 20 és 1000 ppm, például 50 és 500 ppm, különösen előnyösen 100 és 250 ppm közötti.

A vízkezelőszerként alkalmazott kompozíciók tartalmazhatnak továbbá más biocideket, oxigénmegkötőszereket, diszpergálószeret, habzásgátlószereket, oldószereket, vízkő-kirakódást gátló szereket, korróziógátló szereket és/vagy flokkulálószeret.

A mohafélék, zúzmók, gomba vagy mikroba növényi kártevők irtására szolgáló találmány szerinti készítmények az említett biocidek hatásos mennyisége mellett a kert- és mezőgazdaságban elfogadható hígító-, hordozó- és/vagy

egyéb segédanyagot tartalmazzák.

A szerves foszforszármazékok vizes oldat formájában, telítettségi koncentrációig terjedő koncentrációban lehetnek. A tio-ciano-származékokkal történő keverés előtt rendszerint 50-80 tömeg%, például 75 tömeg% koncentrációban lehetnek, alkalmazáskor azonban 0,01-10 tömeg% koncentrációra hígítjuk. Ha a magasabbrendű növények károsítását el kívánjuk kerülni, a biocidok koncentrációját 1 tömeg%, előnyösen 0,2 tömeg% alatt tartjuk. Eljárhatunk úgy is, hogy a biocidokat inert, szemcsés, nem-fitotoxikus szilárd anyagokkal, például talkummal keverjük vagy ilyen anyagokra abszorbeáljuk, vagy szerves oldószerekben oldjuk vagy szuszpendáljuk, vagy diszperziót vagy emulziót készítünk. A találmány szerinti készítményeket előnyösen szerves oldószerekkel, például alkoholokkal, szénhidrogénekkel, amidokkal, mint például dimetil-formamiddal, valamint ciklikus amidokkal, mint például N-metil-pirrolidonnal készített emulgeálható koncentrátum formájában készítjük el, amely felületaktív anyagokat szintén tartalmazhat, például olyanokat, amelyeket fent ismertettünk. Más mohairtószerrel vagy biocidokkal, például herbicidekkel, fungicidekkel, baktericidekkel, inszekticidekkel és gyomirtószerrel vagy felületaktív anyagokkal, nedvesítőszerrel, tapadásfokozó szerrel, emulgeálószerrel, szuszpendálószerrel, töltőanyagokkal, hatásfokozó anyagokkal, hormonokkal, növény-növekedés-szabályozó anyagokkal vagy növényi tápanyagokkal együtt is alkalmazhatók.

A találmány szerinti készítmények alkalmazhatók gyepre, virág- és zöldségágyásokra, szántóföldre, kaszálóra, gyümölcsösben vagy erdőben, továbbá vízkultúra ágyásokban, vetőmagra, gyökérzetre, lombozatra, virágzatra, gyümölcsre és/vagy a növények törzsére, alkalmazható ösvényekre, utakon, falakon, fafeldolgozó üzemekben, téglafalakon vagy más fertőzésnek kitett felületeken.

A kompozíciók hasznosak lehetnek többek között gyepben vagy ösvényeken vagy falakon megtelepedett algák, illetve mohák irtására vetőmagbevonószer, vagy gomba, baktérium vagy vírusfertőzés leküzdésére szolgáló permetezőszer formájában lombozatra, virágzatra és gyümölcsökre. Alkalmasak penész, ecsetpenész, üszög, fuzárium, mozaikbetegség vagy elszáradást okozó fertőzések irtására a talajra vagy a növény gyökérzetére alkalmazva (például káposztafélek palántái esetén golyvás gyökérzet meggátolására), alkalmas továbbá növények különböző gombás, vírusos, élősködő és baktériumos betegségeinek irtására, így például penészgombák, mint például bürgönyapenész, üszög, például almavarrasodás, gyökérrothadás, hagyma gyökérrothadása ellen. A készítmények különösen hatásosak gabonamagvak védelmére, így például búza, árpa, rozs, zab, rizs, kukorica, köles és szezám védelmére a növényi betegségek széles skálájával szemben.

A találmány szerinti készítményekkel védhető termények továbbá például a cukornád, gyökérszöldségek, mint például karotta, paszternák, tarlórépa, cékla, cukorrépa, retek, karórépa és mangold; káposztafélek,

például káposzták, brokkoli, karfiol és bimbós kel;
hüvelyesek, mint például borsófélék, széles bab,
francia bab, futóbab, lencse; uborka és tökfélék,
például uborka, velőtök, lopótök és sütőtök; olaj-
repce, élőfa, gumifa, gyapot, kávé, kakaó, juta, para-
dicsomfélék, burgonya, yamgyökér, dohány, banán, kókusz-
pálma, olajpálma, hagymafélék, például hagyma, póréhagyma,
fokhagyma, snidling és zöldhagyma, földimogyoró, cirok,
oliva, rózsa, kender, len, lucerna, lóhere, tea és
gyümölcsök, például citromfélék, almák, szilvák, őszi-
barackok, nektarin, körték, cseresznyefélék, szőlőfélék,
bogyós gyümölcsök, ribizli, datolya, füge, avokádó,
mandulák és sárgabarackok védelmére.

A szerves foszforszármazékok és a tio-ciano-származékok elegye rendszerint hatásosabb biocid, mint az egyes vegyületek külön-külön. Vízkezelőszerként vagy helyileg azonban alkalmazhatók külön-külön is.

A találmány szerinti megoldást a következő példákkal szemléltetjük közelebbről a korlátozás szándéka nélkül.

A példákban a következő rövidítéseket alkalmazzuk:

ai : hatóanyag

THPS: bisz/tetrakis(hidroximetil)-foszfónium/-szulfát

TCMTB: 2-tio-ciano-metil-tio-benzotiazol.

1. PéldaAlgásodás gátlása papírgyári rendszerben

Mikrobicid hatás vizsgálatát végeztük egy tipikus papírgyártó üzemben. Mértük a mikroba populáció csökkenését különböző koncentrációknál az idő függvényében.

A biocid aktivitást a következő esetekben vizsgáltuk:

- (i) : THPS 75 tömeg/térf%-os vizes oldat
- (ii) : TCMTB A készítmény (összetételt lásd később)
- (iii) : 4000 ppm ai A készítmény TCMTB törzs emulzió
vízzel hígítva
- (iv) : 4000 ppm aktív törzs emulzió/oldat, amely
2000 ppm TCMTB-t tartalmaz A készítmény formájában
és 2000 ppm THPS-t.

TCMTB A készítmény

<u>Összetétel</u>	<u>tömeg%</u>
80 töm% ai technikai fokozatú TCMTB	20,0
fenyő olaj	2,5
dietilén-glikol-monoetil-éter	2,5
kalcium-alkil-aril-szulfát, nemionos felületaktív keverék	5,0
víz	70,0

Papírgyári törzs pép

farost vivőlé	0,333
---------------	-------

(0,125 % ketén-dimer-emulziót és 0,2 % retenciós segédanyagot tartalmaz.)

Teszt organizmusok

<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	NCIB 8295
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	NCIB 8194
<i>Klebsiella</i> sp	NCIB 10104
<i>Serratia marcescens</i>	NCIB 952B

Élesztő

A keton-dimer emulzióból izolált vad, rózsaszín pigment termelő törzs.

Gombák

<i>Aspergillus niger</i>	CMI 17454
<i>Aureobasidium pullulans</i>	CMI 70103
<i>Penicillium expansum</i>	CMI 39761
<i>Chaetomium globosum</i>	CMI 16203

A baktériumokat tripton-szója levesen növesztettük 30 °C-on 24 óra hosszat.

A gombákat és az élesztőt burgonya-dextróz agar lemezekén növesztettük 22±2 °C-on, a gombákat 10 napig, az élesztőt 3 napig.

1.2 Teszt-oltóanyag készítése

A baktériumtenyészeteket 1:9 arányban hígítottuk 0,25-szörös erősségű Ringer-oldattal.

A gomba és élesztő ferde tenyészeteket 10 ml 0,25-szörös erősségű Ringer-oldathoz adtuk. A tenyészet felületét egy steril üvegbottal kapartuk le, és a spórákat, illetve konídiumokat a Ringer-oldatban szuszpendáltuk. A kapott szuszpenziókat 1:9 arányban továbbhígítottuk 0,25-szörös erősségű Ringer-oldatban. 5 ml aliquotokat használtunk

baktérium, illetve vegyes oltóanyagként.

1.3 Teszt

100 ml törzs péphez 1 ml frissen készített oltóanyagot adtunk. A beoltott rendszerhez azután az alábbi táblázatban megadott koncentrációjú aktív hatóanyagot adtuk. A kezeletlen kontrollmintákat használtuk az alapérték meghatározására az eredmények kiértékeléséhez.

A túlélő organizmusok számát 2, 4 és 24 óra múlva határoztuk meg. A tesztmintákat 1:99 arányban hígítottuk pufferolt pepton-oldattal, amely 0,25 tömeg% Tween 80-t tartalmazott. A hígítást 10^{-4} értékig végeztük. A hígításokat és a mintát tripton-szója-agaron szélesztettük (millisz/mióra módszer -0,02 ml). A vizsgálatot 22 ± 2 °C-on végeztük. A lemezeket 4 napig tartó inkubálás után olvastuk le, és az eredményeket feljegyeztük. Az átlagos kontroll értékkel szemben az élő csíraszám logaritmikus csökkenését számoltuk minden koncentráció esetén.

Hatóanyag nélkül

<u>Érintkezési idő (óra)</u>	<u>Élő csíraszám (cfu/ml)</u>	
0	$8,5 \times 10^6$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{Log élő csíraszám} = 7,50$
2	$4,5 \times 10^6$	
4	$3,2 \times 10^7$	
24	$8,0 \times 10^8$	

cfu/ml = kolónia képző egység/ml

Log redukció = teszt-koncentráció osztva az átlag
kontroll-értékkel

Vizsgált anyag: TCMTB A készítmény formájában

Hatóanyag kon- centrációja (ppm)	Érintkezési idő (óra)					
	2		4		24	
	Élő csí- raszám	Log re- dukció	Élő csí- raszám	Log re- dukció	Élő csí- raszám	Log re- dukció
100	$4,5 \times 10^6$	0,85	$5,0 \times 10^6$	0,80	$2,1 \times 10^6$	2,18
200	$5,0 \times 10^6$	0,80	$6,7 \times 10^5$	1,67	$2,5 \times 10^5$	2,10
300	$2,5 \times 10^6$	1,10	$4,9 \times 10^5$	1,81	$1,9 \times 10^5$	2,22
400	$6,7 \times 10^5$	1,67	$5,5 \times 10^4$	2,76	$1,9 \times 10^5$	2,22
500	$7,4 \times 10^5$	1,63	$6,1 \times 10^5$	1,72	$6,0 \times 10^4$	2,72

Vizsgált anyag: THPS 75 % koncentrátumból

Hatóanyag kon- centrációja (ppm)	Érintkezési idő (óra)					
	2		4		24	
	Élő csí- raszám	Log re- dukció	Élő csí- raszám	Log re- dukció	Élő csí- raszám	Log re- dukció
25	$5,0 \times 10^5$	1,80	$1,0 \times 10^6$	1,50	$5,0 \times 10^6$	0,80
50	$1,2 \times 10^5$	2,42	$2,5 \times 10^4$	3,10	$2,5 \times 10^5$	3,10
100	$2,0 \times 10^2$	5,20	$6,5 \times 10^2$	4,69	$1,9 \times 10^5$	2,22
150	$2,0 \times 10^2$	5,20	$4,5 \times 10^2$	4,85	$4,5 \times 10^2$	4,85
200	$6,5 \times 10^2$	4,69	$4,0 \times 10^2$	4,90	$2,0 \times 10^2$	5,20

Vizsgált anyag: TCMTB 4000 ppm ai A készítmény törzs
emulzióból vízzel hígítva

Hatóanyag kon- centrációja (ppm)	Érintkezési idő (óra)					
	2		4		24	
	Élő csí- raszám	Log re- dukció	Élő csí- raszám	Log re- dukció	Élő csí- raszám	Log re- dukció
75	$3,0 \times 10^6$	1,02	$1,0 \times 10^6$	1,50	$2,0 \times 10^6$	1,20
100	$4,5 \times 10^6$	0,85	$2,0 \times 10^6$	1,20	$1,5 \times 10^6$	1,32
200	$2,5 \times 10^6$	1,10	$6,0 \times 10^5$	1,72	$1,9 \times 10^5$	2,22
300	$7,7 \times 10^5$	1,61	$8,0 \times 10^5$	1,60	$2,3 \times 10^5$	2,14
400	$6,5 \times 10^5$	1,69	$3,7 \times 10^5$	1,93	$1,4 \times 10^5$	2,35

Vizsgált anyag: TCMTB/THPS 2000 ppm TCMTB és 2000 ppm
THPS törzs emulzióból keverve

Hatóanyag kon- centrációja (ppm)	Érintkezési idő (óra)					
	2		4		24	
	Élő csí- raszám	Log re- dukció	Élő csí- raszám	Log re- dukció	Élő csí- raszám	Log re- dukció
75	$1,9 \times 10^3$	4,22	<10	>75	<10	>7,5
100	$1,4 \times 10^3$	4,35	<10	>75	$5,0 \times 10^1$	5,8
200	$5,0 \times 10^1$	5,8	<10	>75	<10	>7,5
300	<10	>7,5	<10	>75	<10	>7,5
400	<10	>7,5	<10	>75	<10	>7,5

2. példa

Pépkészítő malom visszavezetett vizét, amely keton-dimert tartalmazott, vizsgáltuk az 1. példa szerinti módon TCMTB, THPS és 50:50 arányú TCMTB/THPS oldat alkalmazásával a baktérium, élesztő és gomba szám logaritmikus csökkenésére nézve.

A két órai érintkezési idő után kapott logaritmikus baktériumszám csökkenést ábrázoltuk a koncentráció függvényében az 1. ábrán. 70 % fölötti teljes biocid koncentráció esetén az ábrán rombuszokkal ábrázolt kevert biocid magasabb csíraölő hatást mutatott, mint akár a THPS (háromszög), akár a TCMTB (négyyszög) önmagában azonos biocid koncentrációnál.

A 2. ábrán az élesztők esetén 4 óra után kapott logaritmikus csíraszám-csökkenést ábrázoltuk. A kevert biociddal (kereszt) folyamatosan magasabb ölő aktivitást kaptunk, mint akár a THPS (rombusz), akár a TCMTB (négyyszög) esetén.

3. példa

Gyanta és timsó tartalmú ragasztót tartalmazó visszavezetett vizet vizsgáltunk az 1. példa szerinti módon.

A 3. ábrán a gombák esetén 24 óra után kapott eredményeket ábrázoltuk. Az 50:50 arányú kevert biocid (keresztek) állandóan magasabb csíraszám-csökkenést mutatott, mint akár a TCMTB (négyyszögek), akár a THPS (rombusz).

A vizsgálatok azt mutatják, hogy a TCMTB és THPS között szinergizmus következik be.

4. példa

THPS-t, TCMTB-t és a THPS és TCMTB 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1 arányú elegyét vizsgáltuk 100 ppm teljes hatóanyagkoncentrációnál baktérium, élesztő és gomba elleni aktivitásra nézve keton-dimert tartalmazó visszavezetett vízben.

Szinergizmus volt megfigyelhető minden aránynál, az optimális szinergizmus azonban a 3:7 tömegarányú THPS és TCMTB keveréknél volt megfigyelhető. Ez a kompozíció mind a három mikroorganizmus esetén 6 órai érintkezési idő után teljes irtóhatást mutatott.

Szabadalmi igénypontok

1. Szinergens biocid kompozíció, azzal j e l l e m e z v e , hogy
 - (i) kvaterner foszfónium-származék vagy tercier foszfinszármazék hatóanyagot és
 - (ii) egy $-S-(C)_n-SCN-$ csoportot tartalmazó tio-ciano-származék hatóanyagot tartalmaz.
2. Az 1. igénypont szerinti kompozíció, azzal j e l l e m e z v e , hogy kvaterner foszfónium-származék hatóanyagként legalább egy (VI) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol R jelentése $-CH_2OH$, $-CH_3$, C_2H_5 vagy $-CH_2CHCH_2$ képletű csoport, X jelentése egy csekély vízoldhatóságot biztosító anion, v megegyezik az X anion vegyértékével.
3. A 2. igénypont szerinti készítmény, azzal j e l l e m e z v e , hogy olyan (VI) általános képletű hatóanyagot tartalmaz, ahol R jelentése $-CH_2OH$ képletű csoport.
4. A 2. vagy 3. igénypont szerinti készítmény, azzal j e l l e m e z v e , hogy olyan (VI) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol X jelentése szulfát, klorid, foszfát, foszfit, bromid, nitrát, szulfit, borát, acetát, formiát, laktát, metánszulfát, citrát vagy karbonát.
5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal j e l l e m e z v e , hogy (i) komponensként legalább egy (VII) általános képletű szerves foszfinszármazékot tartalmaz, ahol R jelentése a 2. igénypont szerinti.

6. Az 5. igénypont szerinti készítmény, azzal j e l l e m e z v e , hogy olyan (VII) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol R jelentése $-\text{CH}_2\text{OH}$ képletű csoport.

7. Az 1-6. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal j e l l e m e z v e , hogy (i) komponensként legalább egy (VIII) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol R, X és v jelentése a 2. igénypont szerinti.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal j e l l e m e z v e , hogy (i) komponensként legalább egy (IX) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol R jelentése 1-10 szénatomos alkilcsoport, X és v jelentése a 2. igénypont szerinti.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal j e l l e m e z v e , hogy (i) komponensként legalább egy (X) általános képletű vegyületet tartalmaz, ahol R' jelentése 8-20 szénatomos alkilcsoport, R'' jelentése metil- vagy hidroximetil-csoport, X és v jelentése a 2. igénypont szerinti.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal j e l l e m e z v e , hogy (ii) komponensként 2-(tio-ciano-metil-tio)-benzotiazolt tartalmaz.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal j e l l e m e z v e , hogy (ii) komponensként metilén-bisz-tiocianátot tartalmaz.

12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal j e l l e m e z v e , hogy az (i) és (ii) kompo-

nensek aránya 1:9 és 10:1 közötti.

13. A 12. igénypont szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy az (i) és (ii) komponensek aránya 1:3 és 9:1 közötti.

14. Az 1-13. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy még felületaktív anyagot tartalmaz.

15. Az 1-14. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy az (i) és (ii) komponensek vizes oldatából áll.

16. Az 1-15. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy kevés vízzel elegyedő oldószert is tartalmaz.

Goldal 100
[Signature]

A meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
8.
Vata [Signature]

-53790-

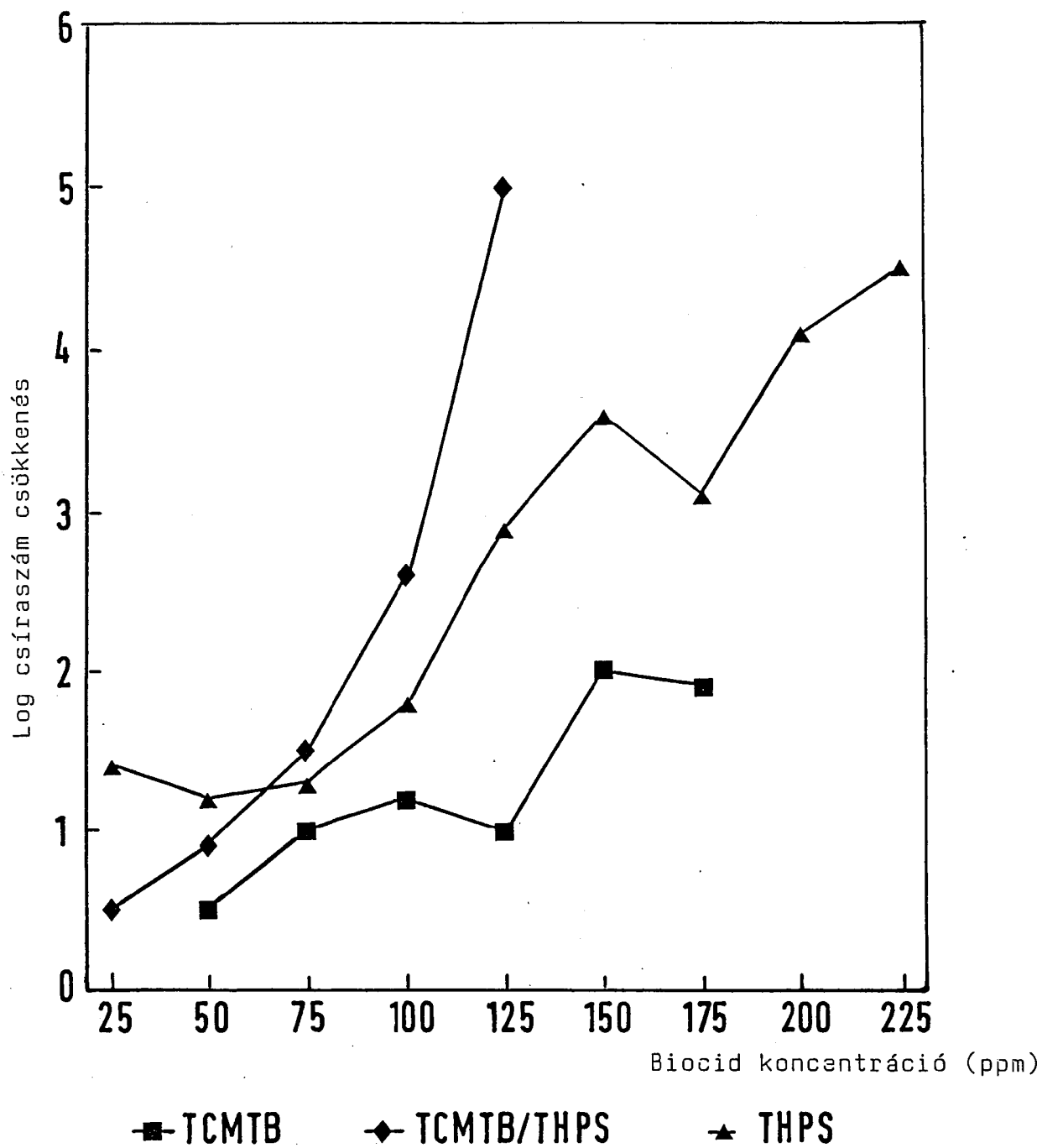


FIG.1

