

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 163805 B

Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0477/81	(51) Int.Cl.5	B 27 K 3/34 C 09 D 5/14
(22) Indleveringsdag: 03 feb 1981		
(41) Alm. tilgængelig: 05 aug 1981		
(44) Fremlagt: 06 apr 1992		
(86) International ansøgning nr.: -		
(30) Prioritet: 04 feb 1980 CH 870/80		

(71) Ansøger: \*JANSSEN PHARMACEUTICA N.V.; Turnhoutsebaan 30; B-2340 Beerse, BE  
 (72) Opfinder: Jozef Frans Elisabetha van \*Gestel; BE, Benedikt Domien Maria \*Duytschaever; BE, Rene \*Muntwyler; CH, Max \*Schaerer; CH

(74) Fuldmægtig: Th. Ostenfeld Patentbureau A/S

(54) Fremgangsmåde til beskyttelse af træ og overtræk mod mikroorganismer

(56) Fremdragne publikationer

Belgisk patent nr. 877446, 877447

(57) Sammendrag 477-81

Midler og fremgangsmåde til beskyttelse af træ og overtræk mod mikroorganismer.

Et middel til beskyttelse af træ og overtræk mod forringelse fremkaldt af mikroorganismer indeholder mindst én forbindelse med formlen



eller et syreadditionssalt deraf, hvori X er nitrogen eller en CH-gruppe og R<sub>1</sub> er en gruppe med formlen



hvori Z er et nærmere angivet alkylradikal, Ar er phenyl, substitueret phenyl, thienyl, halogenthienyl, naphthalenyl eller fluor-enyl, og R betegner C<sub>1-10</sub> alkyl, cycloalkyl, cycloalkyl lavere alkyl, lavere alkenyl, aryl lavere alkyl, arylxoy lavere alkyl eller et radikal-O-R<sub>0</sub>, hvori R<sub>0</sub> betegner C<sub>1-10</sub> alkyl, lavere alkenyl, lavere alkynyl eller aryl lavere alkyl.

DK 163805 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til beskyttelse af træ og overtræk mod forringelse fremkaldt af mikroorganismer.

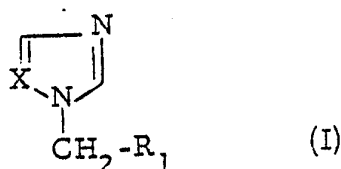
Det er kendt fra litteraturen, at mange halogenerede phenoler anvendes til beskyttelse af de ovenfor nævnte substrater og som mikrobedræbende og konserverende midler. Se i denne forbindelse f.eks. US patentskrifterne nr. 3.033.746, 3.062.710, 2.215.596 og 3.417.185, britisk patentskrift nr. 980.254, japansk patentbeskrivelse nr. 53-26303, tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.160.140, tysk offentliggørelsesskrift nr. 26 07 349, og Chemical Reviews, 28, 269 (1941). De halogenerede phenoler udviser enten betydelige mangler i deres aktivitetsspektrum, udviser et for højt toxicitetsniveau eller en ubehagelig lugt, er til dels vanskeligt tilgængelige, kræver en høj dosis eller er af andre årsager ikke eller kun med begrænsninger anvendelige i praksis. For eksempel udviser pentachlorphenol, som i vid udstrækning anvendes mod mugning og rådning af træ, alvorlige mangler, såsom mangel på lysægthed og høj toxicitet. Se f.eks. i denne forbindelse E. Graf og M. Segmüller, Textilveredlung, 12, 496 (1977) og V. Kubelka, M. Popl og J. Mosteck'y, Chem. Prum., 23, 304, (1973).

Desuden kendes 1-(4-chlorphenoxy)-1-imidazolyl-(1)-3,3-dimethylbutan-2-on fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.600.800 som et anti-fungalt middel til beskyttelse af materialer. Dette middel udviser imidlertid en utilstrækkelig beskyttende aktivitet.

Det har følgelig været et formål for den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en fremgangsmåde med en højere beskyttende aktivitet over for træ og overtræk mod forringelse fremkaldt af mikroorganismer, men uden de ovenfor citerede forbindelsers mangler.

Dette opnås ved en fremgangsmåde, der er ejendommelig ved, at en antimikrobielt virksom mængde af mindst én forbindelse udvalgt blandt azolderivater med den almene formel

30

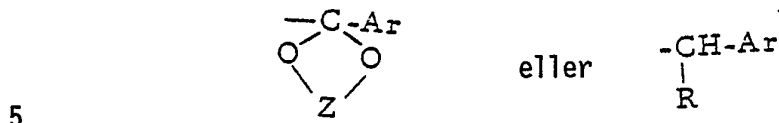


35

hvor

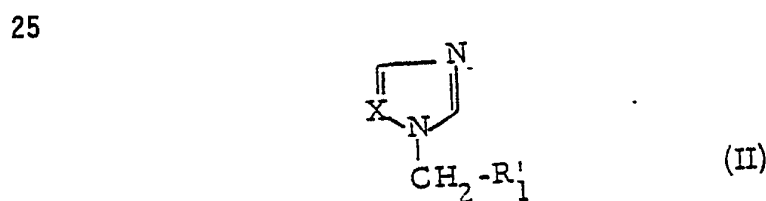
X betegner N eller CH, og

$R_1$  betegner et radikal med formlen



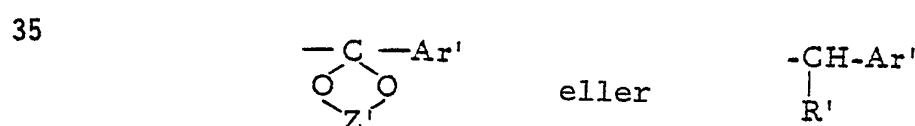
hvor Z betegner  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  eller  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{alkyl})-$ , hvori nævnte alkyl er et lige eller forgrenet alkyl-radikal med 1-10 carbonatomer, Ar betegner phenyl, substitueret phenyl, thienyl, halogenthienyl, naphthalenyl eller fluorenyl, hvori nævnte substituerede phenyl har fra 1 til 3 substituerter i form af halogen,  $\text{C}_{1-6}$  alkyl,  $\text{C}_{1-6}$  alkoxy, cyano, trifluormethyl eller nitro, og R betegner  $\text{C}_{1-10}$  alkyl, cycloalkyl, cycloalkyl lavere alkyl, lavere alkenyl, aryl lavere alkyl, aryloxy lavere alkyl eller et radikal- $\text{O}-\text{R}_0$ , hvori  $\text{R}_0$  betegner  $\text{C}_{1-10}$  alkyl, lavere alkenyl, lavere alkynyl og aryl lavere alkyl, hvori arylradikalet er phenyl, naphthalenyl eller substitueret phenyl, sidstnævnte med 1 til 3 substituerter i form halogen, cyano, nitro, phenyl, lavere alkyl eller lavere alkoxy, under forudsætning af, at når der er mere end én substituent til stede, kan kun en af disse være cyano, nitro eller phenyl, og de organiske eller uorganiske syre-additionssalte deraf appliceres til eller inkorporeres i træet eller overtrækkene.

Interessante forbindelser med formlen (I) anvendt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er sådanne, som har den almene formel (II):



30

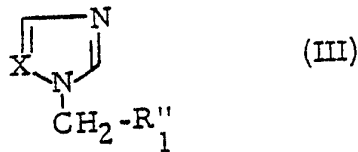
hvor X har den ovenfor angivne betydning, og  $\text{R}'_1$  er et radikal med formlen:



hvor  $Z'$  er en gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ,  
 $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  eller  
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ ;  $\text{Ar}'$  er usubstitueret phenyl eller phenyl substitu-  
 5 ret med 1 til 3 halogenatomer, fortrinsvis chloratomer,  $\text{C}_{1-6}$ alkylradika-  
 ler,  $\text{C}_{1-6}$ alkoxyradikaler, cyano eller nitrogrupper, og  $\text{R}'$  er  $\text{C}_{1-6}$ alkyl  
 eller  $\text{C}_{3-4}$ -alkenyloxy.

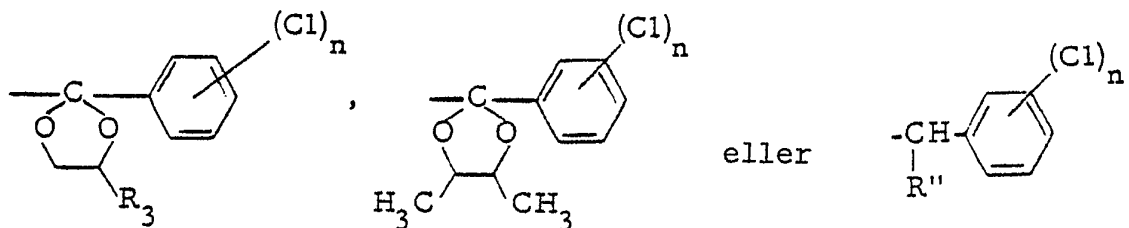
Specielt vigtige er forbindelser med den almene formel (III)

10



15 hvori  $X$  har den ovenfor definerede betydning, og  $\text{R}''_1$  er et radikal med  
 formlen

20



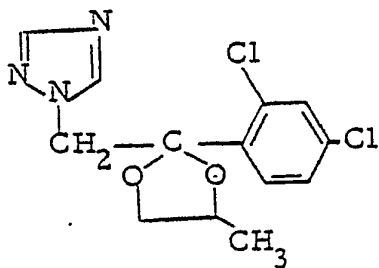
25 hvori  $\text{R}''$  er  $\text{C}_{1-4}$ alkyl,  $\text{C}_{3-4}$ lavere alkenyloxy,  $\text{R}_3$  er  $\text{C}_{1-3}$ alkyl, og  $n$  er  
 1 eller 2.

Foretrukne forbindelser er sådanne, som har formlerne:

30

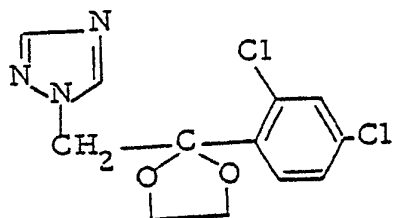
35

(IV)



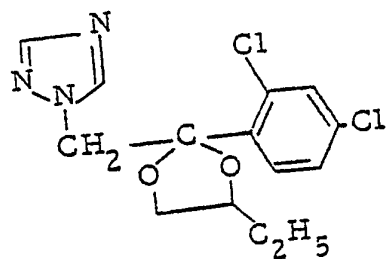
5

(V)



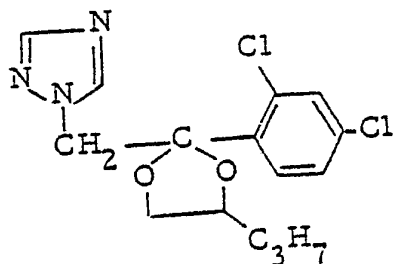
10

(VI)



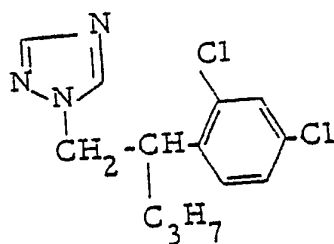
15

(VII)



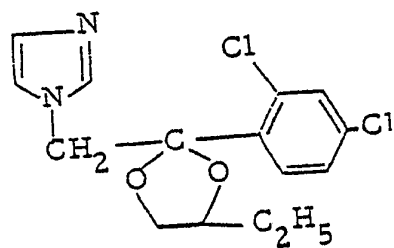
20

(VIII)



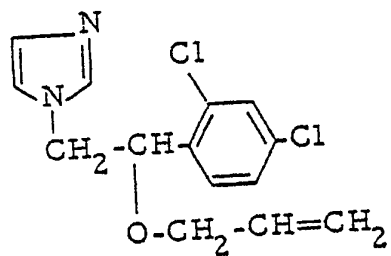
25

(IX)



35

(X)



og

Forbindelserne med formlerne (I) til (VIII), som kan anvendes i overensstemmelse med nærværende opfindelse, kan fremstilles ifølge US patentskrifterne nr. 3.575.999, 3.717.655, 3.636.002, 3.927.017, 4.156.008 og 4.079.062, de britiske patentskrifter nr. 2.026.486 og 2.027.701 og tysk offentliggørelsesskrift nr. 27 35 872.

Deres gode aktivitet mod menneske-, dyre- og plantepatogene fungi og gærarter er vist i de før citerede patentbeskrivelser. Som overtræk inden for rammerne af den foreliggende opfindelse anses oliemalinger, dispersionsmalinger, lakker og hvidtekalk, og der opnås ved anvendelsen af de pågældende midler farvede overtræk, lakfilm og kalklag. Som træ anses fx træprodukter, såsom tømmer, gavntræ, jernbanesveller, telefonpæle, hegn, træbeklædninger, kurvearbejde, krydsfinér, spånplade, snedkerarbejder, broer eller træprodukter som i almindelighed anvendes ved husbygning, eller træpulp anvendt ved papirfremstilling.

De materialer, som behandles ifølge opfindelsen, beskyttes mod mugning, rådning, tab af deres nyttige mekaniske egenskaber, såsom brudstyrke, resistens over for rystelser og forskydningsstyrke, eller forringelse af deres optiske eller andre nyttige egenskaber, såsom forekomst af lugt, misfarvning, pletdannelse og råd fremkaldt af følgende mikroorganismer: *Aspergillus* arter, *Penicillium* arter, *Verticillium* arter, *Alternaria* arter, *Rhizopus* arter, *Mucor* arter, *Paecilomyces* arter, *Saccharomyces* arter, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Stachybotrys atra*, *Myrothecium verrucaria*, *Oospora lactis* og andre træforrådnende og trænedbrydende svampe. Specielt skal deres gode aktivitet over for skimmelsvampe, såsom *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Trichoderma viride*, *Alternaria alternata*, fungi såsom *Chaetomium globosum*, *Trichophyton mentagrophytes*, *Coriolus versicolor*, *Coniophora cerebella*, *Poria monticola*, *Merulius (Serpula) lacrymans* og *Lenzites trabea*, og gærarter, såsom *Candida albicans* og *Saccharomyces* arter fremhæves.

Forbindelserne med formel (I) kan anvendes ifølge opfindelsen alene eller i kombination med passende bærere og/eller andre additiver. Passende bærere og additiver kan være faste eller flydende og svarer til de materialer, der sædvanligvis anvendes ved formuleringsteknikker, såsom naturlige eller regenererede uorganiske materialer, opløsningsmidler, dispergeringsmidler, emulgatorer, befugtningsmidler, adhæsionsmidler, fortykningsmidler eller bindemidler.

Forbindelserne med formel (I) viser god opløselighed i organiske opløsningsmidler og i drivgasser til aerosoler. Manglen på farve og lugt

af forbindelserne med formel (I) er i denne forbindelse af stor praktisk værdi.

Følgende midler kan anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen til applicering af forbindelserne med formel (I):

5 Faste former: puddere og befugtelige pulvere

Flydende former: koncentrater af de aktive ingredienser i organiske opløsningsmidler eller vand.

Til fremstilling af faste former (puddere, befugtelige pulvere) blandes de aktive ingredienser med de faste bærere.

10 Som bærermaterialer kan f.eks. anvendes kaolin, talkum, bolus, løss, kridt, kalksten, kridtgrus, attapulgit, dolomit, diatoméjord, præcipiteret kiseltsyre, jordalkalimetalsilikater, natrium- og kaliumaluminiumsilikater (feldspat og glimmer), calcium- og magnesiumsulfat, magnesiumoxid samt indbyrdes blandinger af disse.

15 Til disse blandinger kan der også sættes stabilisatorer for den aktive ingrediens og/eller non-ionisk, anionisk og kationisk aktive materialer som f.eks. kan forbedre de aktive ingrediensers overfladeadhæsivitet og/eller sikre en bedre befugtelighed (befugtningsmidler) og dispergeringsevne (dispergeringsmidler).

20 F.eks. kan følgende materialer anvendes: olein/kalkstensblanding, cellulosederivater (methylcellulose, carboxymethylcellulose), hydroxyethylenglycolethere af mono- og dialkylphenoler med 5 til 15 ethylenoxidenheder pr. molekyle og 8 til 9 carbonatomer i alkylradikalet, ligin sulfonsyrer og deres alkali- og jordalkalimetalesalte, polyethylenglycolethere (carb Wax), fedtalkoholpolyglycolethere med 5 til 20 ethylenoxidenheder pr. molekyle og 8 til 18 carbonatomer i fedtalkoholdelen, kondensationsprodukter af ethylenoxid, propylenoxid, polyvinylpyrrolidon, polyvinylalkoholer, urinstof/formaldehydkondensationsprodukter og latexprodukter.

30 I vand dispergerbare koncentrater, d.v.s. befugtelige pulvere, pastaer og emulgerbare koncentrater repræsenterer midler, som kan fortyndes med vand til en hvilken som helst ønsket koncentration. De består af aktiv ingrediens, bærere, lejlighedsvis stabilisatorer for den aktive ingrediens, overfladeaktive materialer og anti-skummidler og lejlighedsvis opløsningsmidler.

De befugtelige pulvere og pastaer fås ved blanding og formaling af de aktive ingredienser med dispergeringsmidler og pulverformige bærere i passende apparatur til ønsket homogenitet. De samme bærere, som er angiv-

vet ovenfor i forbindelse med de faste former, kan anvendes. I mange tilfælde er det fordelagtigt at anvende blandinger af flere bærere.

Som dispergeringsmidler kan der f.eks. anvendes anioniske, kationiske eller non-ioniske produkter såsom f.eks.:

5

- sulfaterede alifatiske alkoholer med 8 til 18 carbonatomer i alkylkæden, f.eks. sulfateret laurylalkohol, oleylalkohol eller kokosnøddeolie,

10

- sulfaterede umættede fedtsyrer eller fedtsyre lavere alkylestere, som i fedtradikalet indeholder 8 til 20 carbonatomer, f.eks. oliesyre eller ricinusoliesyrer og olier indeholdende sådanne fedtsyrer, f.eks. ricinusolie,

- alkylsulfonater, hvori alkylkæden indeholder 8 til 20 carbonatomer, f.eks. dodecylsulfonat,

15

- alkylarylsulfonater med lige eller forgrenede alkylkæder med mindst 6 carbonatomer, f.eks. nonyl- eller dodecylbenzensulfonater eller 3,7-diisobutyl-naphthalensulfonater,

- sulfonater af polycarboxylsyreestere, f.eks. dioctylsulfosuccinat,

20

- alkalimetal-, ammonium- eller aminsalte af fedtsyrer med 10 til 20 carbonatomer, der angives som sæber, f.eks. colophoni umsalte,

- estere af polyalkoholer, især mono- og diglycerider af fedtsyrer med 12 til 18 carbonatomer, f.eks. monoglycerider af laurin-, stearin- eller oliesyre,

25

- sure estere dannet ved omsætning af en organisk dicarboxylsyre, såsom f.eks. malein-, malon-, oxal- eller ravsyre eller fortrinsvis en polybasisk uorganisk syre, såsom phosphorsyre eller navnlig svovlsyre, med additionsproduktet af 1 til 60 mol ethylenoxid og/eller propylenoxid med fede aminer, fedtsyrer, fede amider eller fede alkoholer, hver med 8 til 22

30

carbonatomer eller med phenoler, som yderligere er substitueret med mindst en C<sub>4-10</sub>alkylgruppe, en benzyl- eller phenylgruppe, eller med tri- til hexa-valente alkanoler med 3 til 6 carbonatomer,

35

- salte af primære, sekundære og tertiære alkylaminer, såsom hydrochlorider, nitrater, sulfater, alkylsulfater, formiater, acetater, lactater og citrater,

- salte af omsætningsprodukterne af C<sub>10-20</sub> fedtsyrer med di- eller polyaminer, f.eks. chloridet, sulfatet, alkylsulfatet, acetatet, lactatet og citratet af stearinsyre-N-(β-aminoethyl)amid eller af N-oleytriethylentetramin,
- 5 - salte af omsætningsprodukterne af C<sub>10-20</sub> alkylhalogenider med polyalkylenpolyaminer, f.eks. chloridet, sulfatet, alkylsulfatet, acetatet, lactatet og citratet af N-lauryldiethylentetramin, N-octyltetraethylentetramin, N-octadecyltriethylentetramin eller N-octadecyltrimethylendiamin,
- 10 - salte af additionsprodukterne af ethylenoxid med alkyleret eller acyleret di- eller polyalkylenpolyamin, f.eks. chloridet, sulfatet, alkylsulfatet, acetatet, lactatet og citratet af N-octadecyl-N,N',N'-dioxyethyltrimethylendiamin, N-hexadecyl-N,N',N'-trioxyethyl-ethylendiamin eller N-octadecyl-N,N',N'',N''-tetraoxyethyl-diethylendiamin,
- 15 - kvaterniserede alkylaryl- eller aralkylalkylaminer, hvis nitrogenatom bærer mindst ét lipofilt radikal med 10 til 20 carbonatomer, f.eks. lauryl-dimethyl-benzylammoniumchlorid, cetyl-dimethylbenzylammoniumchlorid eller hexadecyl-trimethylammoniumbromid,
- 20 - kvaterniserede pyridiner, hvis N-atom bærer et alkyl- eller et alkylolradikal med 10 til 20 carbonatomer, f.eks. laurylpyridiniumchlorid eller sulfat, cetylpyridiniumbromid, octadecyloxymethylenpyridiniumchlorid,
- 25 - kvaterniserede imidazoliner, som i deres 2-stilling er substitueret med hydrofobe radikaler, såsom alkyl- eller alkylphenoxymethylenradikaler, alkoxyethylenradikaler med 10-18 carbonatomer i alkoxydelen, og alkylthiomethylenradikaler med 10-18 carbonatomer i alkylthiodelen, f.eks. 1-hydroxyethyl-1-methyl-2-heptadecenylimidazoliummethosulfat, 1-aminoethyl-1-methyl-2-heptadecenylimidazoliumtoluolsulfonat eller 1-(ω-hydroxyethyldecaoxyethylen)-1-methyl-2-
- 30 - kvaterniserede benzimidazoliner, f.eks. N-lauryl-N-methylbenzimidazoliumchlorid
- 35 - kvaterniserede tetrahydropyrimidiner, f.eks. 1-methyl-1-

- phenylethyldecaglycolether-2-  
undecyltetrahydropyridiniummethosulfat,
- aminooxider, såsom N-cetyl-N,N-dimethylaminooxid, N-octadecyl-N,N-dioxyethylaminooxid eller N-stearyl-N,N-dimethylaminooxid,
  - 5 - additionsprodukter af fortrinsvis 5 til 80 mol alkyleneoxid, især ethyleneoxid, hvorhos individuelle ethyleneoxidenheder kan være erstattet af substituerede epoxider, såsom styryloxid og/eller propyleneoxid, med højere umættede eller mættede fede alkoholer, fede syrer, fede aminer eller fede amider med 8 til 22
  - 10 carbonatomer eller med phenylphenol eller alkylphenoler, hvori alkylradikalet har mindst 4 carbonatomer,
  - kondensationsprodukter af propyleneoxider, især ethyleneoxid og/eller propyleneoxid, og
  - 15 - omsætningsprodukter af en C<sub>8-22</sub> fedtsyre med en primær eller sekundær amin, som er substitueret med mindst ét hydroxy-lavere alkyl- eller lavere-alkyloxy-lavere alkylradikal, eller alkyleneoxidadditionsprodukter af disse hydroxyalkylradikalholdige omsætningsprodukter, hvorved omdannelsen udvirkes på en sådan måde, at forholdet mellem hydroxyalkylaminen og fedtsyren kan
  - 20 være 1:1 og højere end 1, f.eks. 1,1:1 til 2:1.

Som anti-skummidler kan der f.eks. anvendes siliconeolier.

Til fremstilling af flydende former, såsom opløsninger, emulgerbare koncentratere eller pastaer, opløses eller dispergeres respektivt emulgeres de aktive ingredienser i passende forhold i et opløsningsmiddel eller dispergeringsmiddel, som kan indeholde yderligere additiver, f.eks. dispergeringsmidler eller emulgatorer.

30 Materialet, som skal beskyttes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, bør bibringes et indhold af aktiv ingrediens på 50 til 20.000 ppm, fortrinsvis fra 2000 til 15.000 ppm.

35 Midlerne, der benyttes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, anvendes fortrinsvis i form af opløsninger. Til dette formål opløses en eller flere af de aktive ingredienser med formel (I) i passende organiske opløsningsmidler eller opløsningsmiddelblandinger, eventuelt i blanding med vand.

Indholdet af aktiv ingrediens i det ovenfor angivne middel er fra 0,01 til 95 vægtprocent, fortrinsvis fra 0,1 til 3 vægtprocent, og især fra 0,2 til 1,5 vægtprocent.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes med fordel til konservering af træ og overtræk og til at gøre dem rådbestandige, i hvilken forbindelse de aktive substanser udviser en længe varende aktivitet over for skadelige mikroorganismer.

- 5 Træ og overtræk, som behandles på denne måde, beskyttes mod mug og råd fremkaldt af mikroorganismer.

De former, hvori de aktive ingredienser påføres, svarer til de sædvanlige formuleringer. Midler til beskyttelse af træ og overtræk bør indeholde de aktive ingredienser i findelt form. Til påføringen kan der  
10 følgelig anvendes opløsninger, dispersioner og emulsioner af de aktive ingredienser. Vandige dispersioner kan f.eks. fås ud fra pastaer eller koncentrater og kan anvendes i væskeform eller som en aerosol.

De vandige opløsninger, respektive dispersioner, indeholder hensigtsmæssigt tensider, f.eks. anionisk aktive materialer, såsom sæber og  
15 andre carboxylater (f.eks. alkalisaltes af højere fedtsyrer), derivater af svovloxysyrer (f.eks. natriumsaltet af dodecylbenzensulfonsyre, vandopløselige salte af svovlsyre, monoestere af højere alkoholer eller af deres polyglycolethere, såsom opløselige salte af dodecylalkoholsulfat eller af dodecylalkoholpolycoletersulfat), derivater af phosphoroxysyrer (f.eks. phosphater), derivater med et surt (elektrofilt) nitrogen i  
20 deres hydrofile radikal (f.eks. disulfinsalte), kationisk aktive tensider, såsom aminer og deres salte (f.eks. lauryldiethylentriamin), oniumforbindelser, aminooxider, eller non-ioniske tensider, såsom polyhydroxyforbindelser, tensider på basis af mono- eller polysaccharider, højere  
25 acetylglycoler, polyglycolethere (f.eks. polyglycolethere af højere fede alkoholer, polyglycolethere af højere alkylsubstituerede phenoler).

Behandlingen gennemføres passende ved temperaturer fra 10 til 100°C, f.eks. fra 10 til 70°C, fortrinsvis omkring stuetemperatur.

I kraft af deres gode opløselighed i organiske opløsningsmidler er  
30 de aktive substanser også velegnede til applikation i ikke-vandige medier. Materialerne, som skal beskyttes, kan derved let imprægneres med opløsningerne. Som organiske opløsningsmidler kan der anvendes alifatiske og aromatiske carbonhydrider, deres chlorerede derivater, syreamider, mineralolier, alkoholer, ethere, glycolethere, såsom f.eks. methylenchlorid, propylenglycol, methoxyethanol, ethoxyethanol, N,N-dimethyl-  
35 formamid, alene eller i blanding med hinanden, og der kan tilsættes dispergeringsmidler (f.eks. emulgatorer såsom sulforeret ricinusolie, fedtalkoholsulfater etc.) og/eller andre additiver.

Behandlingssammensætninger indeholder i afhængighed af deres anvendelsesformål fra 0,1 til 50 g, fortrinsvis fra 1 til 30 g aktiv substans pr. liter. Ved at kombinere de omhandlede forbindelser med overfladeaktive, specielt vaskeaktive stoffer, opnås der 5  
 5 fortræffelig aktivitet over for mikroorganismer, specielt fungi.

Disse detergenter kan forekomme i en hvilken som helst ønsket form, f.eks. flydende, pastaagtig, fast, fnugget eller granulær. Til dette formål kan de aktive substanser inkorporeres i vandige formuleringer, som indeholder et eller en blanding af flere af ovenstående tensider.  
 10 Deres antimikrobielle aktivitet bibeholdes fuldstændigt herved.

Indholdet af aktiv ingrediens i detergenter er beregnet på vægtbasis i almindelighed fra 0,1 til 20 %, for det meste fra 0,1 til 3%. Vandige tilberedninger af sådanne detergenter, som indeholder de aktive stoffer, kan f.eks. anvendes til antimikrobiel behandling af træ og  
 15 overtræk.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan yderligere anvendes til at beskytte de mest forskelligartede overflader mod forringelse fremkaldt af mikroorganismer. Med fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan der også opnås beskyttelse af beholdere, hvori en hvilken som helst teknisk formulering opbevares, af gulve, vægge og indretninger i stalde, slagterier, frugtkældre, æggeinkubatorer o.l., som forurenes af organiske materialer.  
 20

De pågældende indretninger, respektivt overflader, bliver i afhængighed af deres form sprøjtet, børstet eller penslet med, dyppet eller  
 25 udblødt i en vandig eller organisk opløsning eller dispersion af den aktive substans. Som organiske opløsningsmidler kan fx nævnes vandublandbare opløsningsmidler, såsom lavere alkoholer (fx ethanol, methanol), ethylenglycolmonomethylether eller -monoethylether.

Der anvendes fortrinsvis en sådan mængde af midlet, at indretningen  
 30 efter applikationen indeholder 0,01-50 g/m<sup>2</sup> af den aktive substans.

Forbindelserne med formel (I) er også egnede til beskyttelse af ikke levende organiske materialer, såsom raffineringmidler. Ved inkorporering i vokser og polisher opnås midler med antimikrobiel virkning til behandling af gulve og møbler. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan  
 35 de aktive ingredienser også anvendes i kombination med andre antimikrobielle midler, hvorved der ofte kan opnås en forøget aktivitet. Som antimikrobielle midler, der kan anvendes i kombination med forbindelserne med formel (I), kan forbindelser i følgende klasser komme i betragtning:

Phenolderivater såsom 3,5-dichlorphenol, 2,5-dichlorphenol, 3,5-dibromphenol, 2,5-dibromphenol, 2,5-(resp. 3,5)-dichlor-4-bromphenol, 3,4,5-trichlorphenol, chlorerede hydroxydiphenylethere såsom f.eks. 2-hydroxy-3,2',4'-trichlordiphenylether, phenylphenol, 4-chlor-2-phenylphenol, 4-chlor-2-benzylphenol, dichlorophen, hexachlorophen; aldehyder såsom formaldehyd, glutaraldehyd, salicylaldehyd; alkoholer såsom phenoxyethanol; antimikrobielt aktive carboxylsyrer og deres derivativer; organometalliske forbindelser såsom tributyltinforbindelser; iodforbindelser såsom iodophorer, iodoniumforbindelser; mono-, di- og polyaminer såsom dodecylamin eller 1,10-di(n-heptyl)-1,10-diaminodecan; kvaternære ammoniumforbindelser såsom benzyl-dimethyldodecylammoniumchlorid, dimethyldodecylammoniumchlorid, benzyl-di(2-hydroxyethyl)dodecylammoniumchlorid; sulfonium- og fosfoniumforbindelser; mercaptoforbindelser såvel som deres alkali-, jordalkali- og tungmetalsalte såsom 2-mercaptopyridin-N-oxid og dets natrium- og zinksalt, 3-mercapto-pyridazin-2-oxid, 2-mercapto-quinoxalin-1-oxid, 2-mercapto-quinoxalin-di-N-oxid såvel som de symmetriske disulfider af nævnte mercaptoforbindelser; urinstoffer såsom tribrom- eller trichlorcarbanilid, dichlor-trifluormethyl-diphenylurinstof; tribromsalicylanilid; 2-brom-2-nitro-1,3-dihydroxypropan; dichlorbenzoxazolon; chlorhexidin; isothia- og benzisothiazolonderivater.

### Eksempel 1

Undersøgelse af de aktive substansers fungicide aktivitet ved agarinkorporeringsprøve:

Af forbindelserne med formel (I) fremstilles hver gang en 5% forrådsopløsning i ethylenglycolmonomethylether. Ud fra denne forrådsopløsning fremstilles en fortyndingsrække, hvori koncentrationerne hver gang afviger med en faktor på 10. 0,3 ml af de således opnåede opløsninger anbringes i sterile Petri-skåle og blandes med 15 ml varmt flydende næringsmedium (mycofil-agar). Næringsmedierne indeholder så 1000, 100, 10, 1 og 0,1 ppm af den aktive substans. Efter størkning af pladerne dryppes en kim-suspension af *Aspergillus niger* ATCC 6275 på disse med en Pasteur-pipette eller en inokuleringsindretning. Inkubationstiden er 3 til 4 dage ved 28°C. Derefter anføres det, ved hvilken koncentration af den aktive substans der fortsat kan iagttages vækst af kimene. De undersøgte forbindelser viser god aktivitet over for *Aspergillus niger*.

Eksempel 2

Af forbindelserne med formel (I) fremstilles hver gang en 5% forrådsopløsning i ethylenglycolmonomethylether. Ud fra denne forrådsopløsning fremstilles en fortyndingsrække, hvori koncentrationerne hver gang afviger med en faktor på 10. 0,3 ml af de således opnåede opløsninger anbringes i sterile Petri-skåle og blandes med 15 ml varmt flydende næringsmedium (gær-malt-agar, ege-malt-agar, Sabouraud-maltose-agar). Næringsmediet indeholder så 1000, 100, 10, 1 eller 0,1 ppm aktiv substans. Efter at pladerne er størknet, dryppes der med en Pasteur-pipette eller en inokuleringsindretning en kimsuspension af følgende organismer på dem:

- Poria placenta EMPA 229
- Serpula lacrymans EMPA 342
- 15 Coniophora puteana EMPA 62
- Glucophyllum trabeum EMPA 100
- Aureobasidium pullulans EMPA 316
- Sclerophoma pityophila EMPA 315

20 Inkubationstiden er 3-4 dage ved 28°C. Det anføres derefter, ved hvilken koncentration af den aktive substans, der fortsat kan iagttages vækst af kimene. De undersøgte forbindelser viser god fungistatisk aktivitet over for disse prøvesvampe.

25 Eksempel 3

Emulgerbare koncentrat: Følgende substanser anvendes til fremstilling af et 25% emulgerbart koncentrat:

- 25 dele aktiv ingrediens
- 30 2,5 dele epoxideret vegetabilsk olie
- 10 dele af en alkylarylsulfonat/fedtalkohol-polyglycoleterblanding
- 5 dele N,N-dimethylformamid
- 57,5 dele xylen.

35

Ud fra sådanne koncentrat kan der ved fortynding med vand fremstilles emulsioner med en hvilken som helst ønsket koncentration.

Eksempel 4

Et olie-opløseligt koncentrat fremstilles ved blanding af følgende stoffer.

- 5            20 dele aktiv substans  
               40 dele ethylenglycolmonoethylether  
               10 dele N,N-dimethylformamid  
               30 dele xylene.

- 10           Dette koncentrat sammenblandes med en skæreoile i en koncentration på 0,1%. Derved opnås beskyttelse mod mikrobiologisk forringelse.

Eksempel 5

Et befugteligt pulver fås ved blanding af følgende stoffer:

- 15           55 dele aktiv substans  
               3 dele polyethylenoxid  
               5 dele ligninsulfonsyre  
               20 dele diatoméjord  
 20           17 dele ler.

Pulveret suspenderes i vand og kan sprøjtes på overflader til inhi-bering af svampevækst.

25 Eksempel 6 (Trærådprøve)

- Den aktive substans opløses i et passende organisk opløsningsmiddel. Træet, som skal beskyttes, behandles ved dypeteknikken (europæisk norm 113). Der må vælges en sådan koncentration, at der forefindes 1-3 kg aktivt stof pr. m<sup>3</sup>. Det behandlede træ begraves i 12-16 uger i en kompostjord ved 29±10°C og 97% relativ luftfugtighed. Derefter vaskes træet i koldt vand og tørres.

Det behandlede træ viser en meget bedre beskyttelse mod angreb af mikroorganismer, som lever i jorden, end ubehandlet træ.

35 Eksempel 7 (Brown-rådprøve)

- Pinus sylvestris træblokke på 5 x 2,5 x 0,5 cm autoklaveres i 20 minutter, tørres derefter i 19,5 time ved 100-110°C, køles i eksikator og vejes (tør begyndelsesvægt).

1 ml af en 0,125% opløsning af prøveforbindelsen i en 1/1 methanol/vandblanding fordeles ensartet over træblokken, således at slutkoncentrationen i træet er 2 kg a.i./m<sup>3</sup>. Blokke behandlet med vand og med 1/1 methanol/vand medtages som kontrolprøver.

5 Blokkene henstår til tørring i et kammer med laminar strømning. Afdampning af opløsningsmidlet gennemføres i en ovn på 50°C i tre timer.

Blokkene overføres så til malt-agar petri-skåle, som 8 dage tidligere er inokuleret med *Coniophora puteana*. To blokke, behandlet med samme koncentration aktiv ingrediens, anbringes i Petri-skålen på en lille 10 ramme af rustfrit stål, således at kontakt med svampens luftmycelium muliggøres, mens kontakt med agarmediet undgås.

Blokkene udsættes for svampeangreb i 8 uger ved 25°C. De befries så for vedhæftende mycelium, ovntørres i 19,5 time ved 100-110°C og tørres. I den efterfølgende tabel er anført de på fire blokke opnåede middelre- 15 sultater.

Behandling	Middelvægttab i %
1. vand	28,05
20 2. 1/1 methanol/vand	30,45
3. forbindelse (V) 2 kg/m <sup>3</sup>	14,15
4. forbindelse (VI) 2 kg/m <sup>3</sup>	2,03

#### 25 Eksempel 9 (Hvidrådprøve)

*Fagus sylvatica* træblokke på 5 x 2 x 05 cm ovntørres i 18 timer, køles i ekssikkator og vejes. Prøveblokkene lægges i en Petri-skålbund og anbringes i en ekssikkator. Trykket reduceres til 40 mbar med en sugpumpe. Blokkene imprægneres med en prøveopløsning indeholdende 3000 30 eller 15 ppm af den aktive substans i 50% vandig methanol gennem et rør, som fører til Petri-skålen. Når blokkene er godt dækket, aflastes vaku- umet, Petri-skålen fjernes fra ekssikkatoren og henstilles i to timer til mætning af blokkene. Kontrolblokke behandles på samme måde med 50% vandig methanol. Blokkene duppes med filterpapir og vejes, og mængden af 35 optaget prøveforbindelse beregnes. Der anvendes 4 blokke for hver forbindelse og hver koncentration.

Blokkene steriliseres så ved, at man tre gange behandler dem i 5 minutter med damp på ca. 100°C. 6 dage efter behandling overføres blok-

kene til malt-agar Petri-skåle, som 20 dage tidligere er inokuleret med *Coriolus versicolor*. 2 blokke, en behandlet og en kontrol, anbringes på en ramme af rustfrit stål i Petri-skålen. Prøveblokkene udsættes for svampeangreb i 8 uger ved 25°C. For at undgå udtørring, samles Petri-skålene i en plastpose.

Blokkene vurderes visuelt efter følgende vurderingssystem.

	Vurdering 0	=	intet angreb
	Vurdering 1	=	let angreb
10	Vurdering 2	=	moderat angreb
	Vurdering 3	=	alvorligt angreb

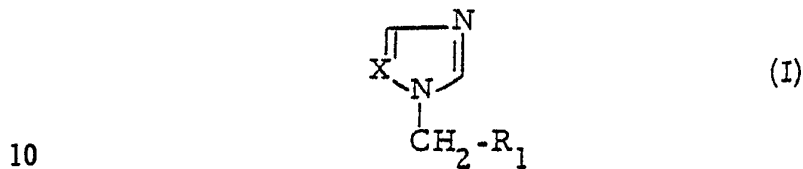
Blokkene befries for vedhæftende mycelium, tørres i 18 timer ved 100-110°C, køles i ekssikator og vejes.

De på fire blokke pr. gang opnåede middelresultater er anført i efterfølgende tabel.

	Behandling	Konc. a.i. i kg/m <sup>3</sup>	Vægttab i %	Visuel vurdering
20	1. Forbindelse (V) 3000 ppm	1,93	0	0
	kontrol	-	17	3
25	2. Forbindelse (V) 3000 ppm	0,93	0	0
	kontrol	-	19	3
	3. Forbindelse (VI) 3000 ppm	1,85	0	0
30	kontrol	-	20	3
	4. Forbindelse (VI) 3000 ppm	0,96	0	0
	kontrol	-	16	3

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåde til beskyttelse af træ og overtræk mod forringelse fremkaldt af mikroorganismer, KENDETEGNET ved, at en antimikrobielt virksom mængde af mindst én forbindelse udvalgt blandt azolderivater med den almene formel

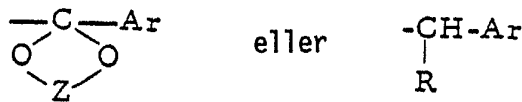


hvor

X betegner N eller CH, og

R<sub>1</sub> betegner et radikal med formelen

15



20 hvori Z betegner -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(CH<sub>3</sub>)- eller -CH<sub>2</sub>-CH(alkyl)-, hvori nævnte alkyl er et lige eller forgrenet alkyl-radikal med 1-10 carbonatomer, Ar betegner phenyl, substitueret phenyl, thienyl, halogenthienyl, naphthalenyl eller fluorenyl, hvori nævnte substituerede phenyl har fra 1 til 3 substituentter i form af halogen, C<sub>1-6</sub> alkyl, C<sub>1-6</sub> alkoxy, cyano, trifluormethyl eller nitro, og R betegner C<sub>1-10</sub> alkyl, cycloalkyl, cycloalkyl lavere alkyl, lavere alkenyl, aryl lavere alkyl, aryloxy lavere alkyl eller et radikal-O-R<sub>0</sub>, hvori R<sub>0</sub> betegner C<sub>1-10</sub> alkyl, lavere alkenyl, lavere alkynyl og aryl lavere alkyl, hvori arylradikalet er phenyl, naphthalenyl eller substitueret phenyl, sidstnævnte

30 med 1 til 3 substituentter i form halogen, cyano, nitro, phenyl, lavere alkyl eller lavere alkoxy, under forudsætning af, at når der er mere end én substituent til stede, kan kun en af disse være cyano, nitro eller phenyl, og de organiske eller uorganiske syre-additionssalte deraf appliceres til eller inkorporeres i træet eller overtrækkene.

35

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT azolderivatet er 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-methyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT azolderivatet er 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4,-triazol.

5 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT azolderivatet er 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol.

10 5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT azolderivatet er 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol.

15 6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT azolderivatet er 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazol.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT azolderivatet er 1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-imidazol.

20 8. Fremgangsmåde ifølge krav 1, KENDETEGNET ved, AT azolderivatet er 1-( $\beta$ -allyloxy-2,4-dichlorphenethyl)imidazol.

25

30