

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 166249 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2948/86

(51) Int.Cl.5

A 01 N 55/04

(22) Indleveringsdag: 23 jun 1986

B 27 K 3/50

(41) Alm. tilgængelig: 27 dec 1986

(44) Fremlagt: 29 mar 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 26 jun 1985 DE 3522788

(71) Ansøger: *Witco GmbH; Ernst-Schering-Strasse 14; Postfach 1620; D-W-4709 Bergkamen, DE

(72) Opfinder: Horst *Landsiedel; DE, Hans *Plum; DE

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

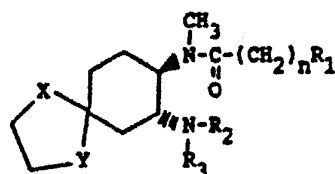
(54) Baktericide og fungicide midler samt anvendelse heraf

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2949-86

Substituerede phenoxy-, 1-, og 2-naphthalenyloxy-, indenyl-, indoly-, benzofuranyl- og benzo[b]thiofuranylcaboxamider af 7,8-(substitueret diamino)-1-oxaspiro[4,5]-decaner med formlen



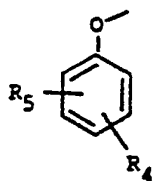
hvor n er et helt tal fra en til seks; én af X og Y betegner oxygen, og den anden betegner $-CH_2-$;

R_1 er udvalgt blandt

DK 166249 B

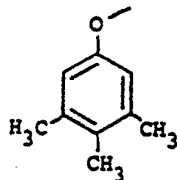
fortsættes

a)

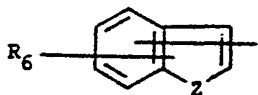


hvor R_4 og R_5 uafhængigt betegner hydrogen, fluor, chlor, brom, nitro, trifluormethyl, alkyl, alkoxy eller aryl

b)

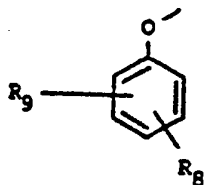


c)



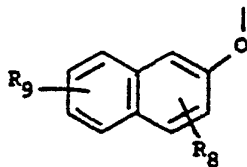
hvor R_6 betegner hydrogen, fluor, chlor, alkyl eller aryl; Z betegner $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, eller $-NR_7-$, hvor R_7 betegner hydrogen, alkanoyl eller alkyl;

d)



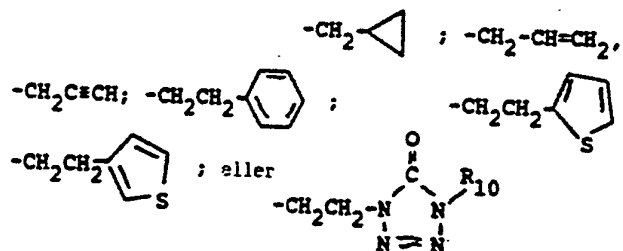
hvor R_8 og R_9 uafhængigt betegner hydrogen, fluor, chlor, brom, alkyl eller alkoxy; eller

e)



hvor R_8 og R_9 har de ovenfor angivne betydninger;

R_2 betegner methyl, og R_3 betegner hydrogen, alkyl,

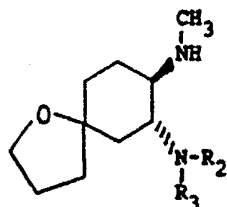


hvor R_{10} betegner alkyl; eller hvor R_2 og R_3 sammen med det nitrogenatom, til hvilket de er knyttet, danner

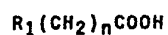
2949-86

en pyrrolidiny1-, piperidiny1- eller hexahydro-1H-azepi-
nylring;

og farmaceutisk acceptable syreadditionssalte deraf,
fremstilles ved omsætning af en oxaspirodiamin med
formlen



hvor R_2 og R_3 har de ovenfor angivne betydninger, med
en carboxylsyre med formlen



hvor n og R_1 har de ovenfor angivne betydninger, i nær-
værelse af et koblingsreagens udvalgt blandt dicyclohex-
ylcarbodiimid og carbonyldiimidazol, eller med det til-
svarende syrechlorid eller acylimidazol, hvorefter pro-
duktet fra reaktionen, om ønsket, omdannes til et farma-
ceutisk acceptabelt syreadditionssalt.

Forbindelserne er egnede til lettelse af smerte hos
varmblodede dyr.

Opfindelsen angår midler, der på grund af deres baktericide og fungicide egenskaber er egnede som desinfektionsmidler, træbeskyttelsesmidler og til at bibringe tekstiler, plast og byggematerialer baktericide og fungicide egenskaber eller som
5 konserveringsmidler samt til at gøre påstrygningsmidler biocide.

Midlerne ifølge opfindelsen indeholder som virksomme stoffer en blanding af

- a) tri-n-butyltinforbindelser og
- 10 b) N-propyl-N-2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl-1H-imidazol-1-carboxamid (Prochloraz).

Blandingen af de virksomme stoffer a og b er hensigtsmæssigt i vægtforholdet 9:1 til 1:9, især 3:1 til 1:3.

Den kraftige virkning af triorganotinforbindelser mod mikro-
15 organismer, f.eks. skadelige svampe og bakterier, er kendt. Virkningsoptimumet for denne klasse af forbindelser foreligger, når det samlede C-antal i de til tin bundne alkylgrupper er 9-12. Anvendelige er derfor især tri-n-butyltinforbindelser, f.eks. tri-n-butyltinoxid.

20 Produktet N-propyl-N-2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl-1H-imidazol-1-carboxamid er kendt som et godt virkende fungicid med et bredt virkningsspektrum. Særlig udtalt er virkningen mod ascomyceter (sæk-sporesvamp) og deuteromyceter, væsentligt svagere mod basidiomyceter.

25 Det har nu overraskende vist sig, at kombinationen af tri-n-butyltinforbindelser og N-propyl-N-2-(2,4,6-trichlorphenoxy)-ethyl-1H-imidazol-1-carboxamid udviser en synergistisk virkning mod mikroorganismer. Midlerne ifølge opfindelsen udvider virkningsspektrene for de enkelte stoffer betydeligt og for-
30 stærker den hæmmende virkning over for mikroorganismer, mod hvilke de enkelte stoffer allerede i sig selv udviser en god virkning (se tabel 1 og 2).

Af tributyltinforbindelser foretrækkes anvendelse af: tri-n-butyltinoxid, tri-n-butyltinchlorid såvel som estre af uorganiske og organiske syrer, såsom tri-n-butyltinnaphthenat, tri-n-butyltinlinoleat, tri-n-butyltintallat, tri-n-butyltinphosphat, tri-n-butyltinabietat, tri-n-butyltinversatat og tri-n-butyltinborat.

Midlerne ifølge opfindelsen kan især anvendes til træbeskyttelse, da der herved ud over at forhindre nedbrydningen forårsaget af trædelæggende svampe også opnås en beskyttelse mod træblegnende svampe og bakterieangreb. Bakterier bevirker ingen nedbrydning af træ, men kan dog begunstige et angreb af svampe.

Midlerne føres i form af opløsninger, eventuelt med farve eller hjælpestoffer, ind i træet ved påstrygning, indsprøjtning, påsprøjtning, neddykning eller imprægnering.

Yderligere kan midlerne ifølge opfindelsen anvendes til at bibringe materialer og påstrykningsmaterialer eller belægningssystemer biocide egenskaber, hvor de hensigtsmæssigt anvendes i form af præparater, såsom opløsninger, emulsioner, dispersioner med eller uden bindemidler eller med faste bærestoffer eller fortyndingsmidler og eventuelt ved tilsætning af befugtningsmidler, klæbemidler, emulgeringsmidler og dispergeringsmidler.

Koncentrationerne af de virksomme stoffer ligger i almindelighed i området fra 0,05 til 50 vægt% og bestemmes af kravene til anvendelsen og af substratets optagelsesevne.

Til træbeskyttelse anvendes midlerne ifølge opfindelsen, fortrinsvis i opløsning i benzinfraktioner, eventuelt med en tilsætning af penetrationsfremmende midler, bindemidler eller andre opløsningsmidler i koncentrationer fra 0,05 til 5 vægt% og i mængder fra 50 til 400 g opløsning af virksomme stoffer per m² træoverflade ved påstrygning, påsprøjtning eller lig-

nende.

En meget virkningsfuld træbeskyttelse opnås, når midlerne ifølge opfindelsen opløst i egnede stoffer indbringes i træet ved hjælp af specielle tekniske metoder, som f.eks. dobbelt-
5 vakuummethode, vakuummethode eller vakuumtrykmethode, således at der opnås en tilføring af fra 0,1 til 3,0, fortrinsvis fra 0,3 til 1,0 kg virksomt stof per m³ træ.

Med midlerne ifølge opfindelsen kan der også fremstilles vandfortyndbare formuleringer, der ligeledes kan anvendes til
10 træbeskyttelse, f.eks. ved påstrygning, imprægnering osv. med emulsioner, der indeholder 0,5 til 3 vægt% virksomt stof.

Til beskyttelse af træmaterialer kan der til midlerne ifølge opfindelsen i form af højkoncentrerede opløsninger eller formuleringer med emulgatorer sættes bindemiddel eller klæbestof
15 i mængder fra 0,1 til 2 vægt% i forhold til virksomt stof.

Til beskyttelse af tekstiler, f.eks. bomuldsvæv, mod mikroorganismer, kan midlerne påføres som opløsninger, f.eks. i ethanol, xylen og/eller ketoner med koncentrationer af virksomt stof fra 0,05 til 3 vægt% ved påsprøjtning eller imprægnering, idet der eventuelt kan tilsættes et hydrofoberingsmiddel.
20

Til at gøre virkningsspektret bredere til opnåelse af en særlig virkning mod specielle mikroorganismer eller til bibrindelse af insekticid virkning kan midlerne ifølge opfindelsen
25 kombineres med andre virksomme stoffer. Hertil egner sig f.eks.:

3-jod-2-propynyl-butyl-carbamate,
kobbernaphthenat,
kobber-8-oxiquinolin,
30 N-cyklohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carboxylsyreamid,
N,N-dimethyl-N'-phenyl-N'-fluordichlormethyl-thiosulfonyldi-

amid,
 N-trichlormethylthio-phthalimid,
 γ -hexachlorcyklohexan,
 permethrin.

5 Eksempler

Eksempel 1

En farveløs formulering med lavt bindemiddelindhold bestående af

	1	vægt del tri-n-butylnitoxid
10	1	vægt del N-propyl-N-2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl- 1H-imidazol-carboxamid
	0,1	vægt del permethrin
	5	vægt dele diethylenglycolmonobutylether
	10	vægt dele langoliet alkydharpiks (50%)
15	82,9	vægt dele højt kogende testbenzin (krystalolie 60),

udviser en god indtrængningsevne og er velegnet til anvendelse som træbeskyttelsesgrundlag til bygningstræ.

Eksempel 2

En farvet træbeskyttelseslasur bestående af

20	2,2	vægt dele tri-n-butylnitrat
	1,0	vægt dele N-propyl-N-2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl- 1H-imidazol-carboxamid
	40	vægt dele langoliet alkydharpiks (50%'s)
	0,5	vægt dele sikkativ
25	0,5	vægt dele antiaflejringsmiddel
	9,2	vægt dele jernoxidrødpasta
	0,8	vægt dele jernoxidsortpasta
	6	vægt dele diethylenglycolmonobutylether
	39,8	vægt dele højt kogende testbenzin (krystalolie 60),

er velegnet til påstrygning på træbyggedele, der skal holde målene, såsom vinduesrammer, døre osv.

Eksempel 3

En vandfortyndbar kombination af virksomt stof bestående af

- | | | |
|---|----|---|
| 5 | 20 | vægtdele tri-n-butyltinlinoleat |
| | 20 | vægtdele N-propyl-N-2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl-1H-imidazol-carboxamid (70%'s i xylen) |
| | 60 | vægtdele ikke-ionisk emulgator |

- kan fortyndes med vand i det brede område 1:5-1:50 og giver
- 10 stabile emulsioner til påstrygning, påsprøjtning eller neddykning af f.eks. frisk fældet træ.

Den ufortyndede formulering anvendes i koncentrationer fra 0,2 til 3 vægt% til at give biocid virkning til vandige påstrygningsmidler, f.eks. dispersioner på acrylat-basis.

- 15 For at sammenligne virkninger blev runde papirfiltre (diameter 5,5 cm) gennemvædet med de i tabel 1 og 2 nærmere karakteriserede ethanolopløsninger, lufttørret og derefter anbragt i petriskåle med agar, der var podet med bakteriesuspensioner eller svampesporesuspensioner, og hensattes i 2 dage ved
- 20 +37°C (bakterier) eller 3 uger ved +30°C (svampe).

Derefter bestemmes hæmningszonerne omkring prøverne (bredde af den bevoksningsfrie zone i mm).

Tabel 1 Agar-pålægningsforsøg, hæmningszoner omkring prøverne i mm

Inprægneringsopløsning Virksomt stof	Vægt% i ethanol	Bakterier		Svampe			
		Bacillus subtilis	Bacillus mesentericus	Lenzites trabea	Poria monticula	Aspergillus ustus	Trichoderma viride
TBTO	1,0	12-15	12-15	12-15	12-15	3-5	3-5
	0,5	12-15	10-10	10-12	12-15	2-3	3-4
	0,25	10-12	8-10	5-6	10-12	1-2	2-3
Prochloraz	1,0	4-6	8-10	0+	0+	10-12	10-12
	0,5	2-3	6-8	0++	0+	8-10	8-10
	0,25	1-2	5-7	0+++	0++	1-2	2-3
TBTO : Prochloraz (1:1 vægtdele)	1,0	12-15	12-15	> 15	> 15	12-15	12-15
	0,5	12-15	12-15	12-15	12-15	8-10	10-12
	0,25	12-15	12-15	10-12	10-12	3-4	5-6
							Pullularia pullulans
							6-8
							3-5
							0
							12-15
							12-15
							10-12
							> 15
							> 15
							12-15

TBTO = tributyltinoxid

Prochloraz = N-propyl-N-2-(2,4,4-6-trichlorphenoxy)ethyl-1H-imidazol-carboxamid

+ = svag bevoksning på prøven

++ = middel bevoksning på prøven

+++ = stærk bevoksning på prøven

P a t e n t k r a v

1. Baktericide og fungicide midler, k e n d e t e g n e t ved, at de som virksomme stoffer indeholder en blanding af
 - 5 a) tri-n-butyltinforbindelser og
 - b) N-propyl-N-2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl-1H-imidazol-1-carboxamid.
2. Midler ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de indeholder blandingen af de virksomme stoffer a og b i vægt-
10 forholdet 9:1 til 1:9, især 3:1 til 1:3.
3. Anvendelse af blandinger af de virksomme stoffer ifølge krav 1 til fremstilling af træbeskyttelsesmidler.
4. Anvendelse af blandinger af de virksomme stoffer ifølge krav 1 til at bibringe materialer og påstrykningsmaterialer
15 eller belægningssystemer biocide egenskaber.