

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
12. Oktober 2017 (12.10.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/174180 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 43/80 (2006.01) A01N 59/16 (2006.01)
A01N 35/08 (2006.01) A01P 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/000380

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. März 2017 (29.03.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16000775.3 5. April 2016 (05.04.2016) EP

(71) Anmelder: THOR GMBH [DE/DE]; Landwehrstrasse 1,
67346 Speyer (DE).

(72) Erfinder: BAUM, Rüdiger; Potsdamerstrasse 13, 68809
Neulussheim (DE). WUNDER, Thomas;
Langenschemelstrasse 31, 67435 Neustadt a.d. Weinstrasse
(DE). SCHMIDT, Hans-Jürgen; Draissstraße 35b, 67346
Speyer (DE).

(74) Anwalt: APENBERG, Stefan; Thor GmbH,
Landwehrstrasse 1, 67346 Speyer (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: SYNERGETIC BIOCIDAL COMPOSITIONS COMPRISING 5-CHLORINE-2-METHYLISOTHIAZOLIN-3-ONE

(54) Bezeichnung : SYNERGISTISCHE BIOZIDZUSAMMENSETZUNGEN ENTHALTEND 5-CHLOR-2-METHYLISOTHIAZOLIN-3-ON

(57) Abstract: The invention relates to a biocidal composition containing 5-chlorine-2-methylisothiazolin-3-one and at least one other component selected from the group consisting of 1,2-benzisothiazolin-3-one, 2-bromine-2-nitropropane-1,3-diol and zinc. The claimed biocidal composition is characterised in that it contains methyl-4-isothiazolin-3-one in the region of between 0 - 2 wt.%, in relation to the total proportion of 5-chlorine-2-methyl-4-isothiazolin-3-ones. The invention also relates to the use of the claimed biocidal compositions for conserving technical products.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Biozidzusammensetzung, die 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on sowie wenigstens eine weitere Komponente ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Zink. Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, enthält. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzungen zur Konservierung von technischen Produkten.



WO 2017/174180 A1

**Synergistische Biozidzusammensetzungen enthaltend
5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Biozidzusammensetzung, die 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on sowie wenigstens eine weitere Komponente ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Zink enthält. Die
10 erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, enthält. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzungen zur Konservierung von technischen Produkten.

15 Technische, insbesondere wässrige Produkte, wie Farben, Lacke, Emulsionen und kosmetische Produkte werden üblicherweise unter Verwendung natürlicher oder biologisch abbaubarer Rohstoffe hergestellt. Diese Rohstoffe und das als Lösemittel verwendete Wasser sind dabei häufig mit Keimen, wie Bakterien, Hefen und Pilzen, belastet.
20 Verzichtet man bei der Herstellung dieser Produkte auf eine Konservierung, so können diese bereits einen Tag nach der Herstellung hohe Keimzahlen aufweisen.

Um sicher zustellen, dass diese Produkte den hygienischen Anforderungen gerecht werden und damit die Haltbarkeit der technischen Produkte gewährleistet ist, werden den
25 Produkten so genannte Biozide hinzugegeben. Eines dieser Biozide ist das 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on (CMIT). Dieses weist eine breite biozide Wirkung auf, hat aber bei der praktischen Handhabung verschiedene Nachteile. Beispielsweise kann dies Verbindung bei Personen, die damit umgehen, Allergien auslösen.

30 Um die Nachteile dieses zwar äußerst wirksamen, aber auch mit Nachteilen für den Endanwender behafteten CMITs zu überwinden, wurde in den 90er Jahren nach Alternativen Bioziden bzw. nach Biozidzusammensetzungen gesucht, deren Wirkstoffe synergistisch zusammenwirken und beim gleichzeitigen Einsatz in geringeren Konzentrationen verwendet werden können, verglichen mit den nötigen Konzentrationen
35 im Falle der Einzelkomponenten.

So kommt seit Anfang der 90er Jahre die in der EP 1 005 271 B1 offenbarte synergistische Mischung der Isothiazolinone 2-Methylisothiazolin-3-on (MIT) und 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) als Biozidzusammensetzung zum Einsatz. Diese Mischung wird von der Thor GmbH (Speyer, Bundesrepublik Deutschland) als Acticide MBS vertrieben, ist frei von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on und stellt zu heutiger Zeit den Standard bei der Gebindekonservierung von wasserbasierenden Farben und Putzen dar.

Ferner offenbart beispielsweise die europäische Offenlegungsschrift EP 0 676 140 als Ersatz für 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on enthaltende Zusammensetzungen eine synergistische Biozidzusammensetzung, die 2-Methylisothiazolin-3-on und 2-n-Octylisothiazolin-3-on enthält.

Ebenfalls offenbart die EP-B 1 030 558 eine synergistische Biozidzusammensetzung, die 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamate enthält. Diese synergistische Zusammensetzung eignet sich bereits in geringen Konzentrationen zur Bekämpfung von Mikroorganismen.

Ausgehend von dem vorstehend diskutierten Stand der Technik besteht Bedarf an weiteren Biozidzusammensetzungen, deren Komponenten synergistisch zusammenwirken und deshalb beim gleichzeitigen Einsatz in geringeren Konzentrationen verwendet werden können, verglichen mit den nötigen Konzentrationen im Falle der Einzelkomponenten.

Diese Aufgabe löst die Erfindung durch eine Biozidzusammensetzung enthaltend 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, sowie wenigstens eine weitere Komponente ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Zink. Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons enthält.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung hat den Vorteil, dass das 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on und die wenigstens eine Komponente aus der vorstehend wiedergegebenen Gruppe synergistisch zusammenwirken und deshalb beim gleichzeitigen Einsatz in geringen Konzentrationen verwendet werden können, verglichen mit niedrigen Konzentrationen im Falle der Einzelkomponenten.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es ferner, unter Verwendung des äußerst wirksamen 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-ons, das frei bzw. nahezu frei von 2-Methylisothiazolin-3-

on ist, Produkte mit zu konservieren, und diese vor dem Inverkehrbringen so zu behandeln, dass das 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on in dem Endprodukt nicht mehr vorhanden ist, so dass das von diesen Produkten ausgehende Allergierisiko für den Endanwender deutlich reduziert ist.

5

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung ist allgemein dadurch gekennzeichnet, dass sie Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, enthält. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Biozidzusammensetzung dadurch gekennzeichnet, dass sie Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 1 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, enthält. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Biozidzusammensetzung dadurch gekennzeichnet, dass sie Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, enthält.

15

"Wenigstens eine" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die Biozidzusammensetzung eine einzige weitere Komponente bzw. Verbindung, oder mehrere, also zwei oder drei Komponenten bzw. Verbindungen aus der jeweiligen Gruppe enthält.

20

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Biozidzusammensetzung, die 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on und wenigstens eine weitere Komponente enthält. Die Biozidzusammensetzung ist dabei dadurch gekennzeichnet ist, dass sie Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, enthält. Die Biozidzusammensetzung ist weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on zu 1,2-Benzisothiazolin-3-on im Bereich von 1:2,5 bis 1:300 liegt, dass das Gewichtsverhältnis von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on zu 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol im Bereich von 1:2 bis 1:40 liegt und dass das Gewichtsverhältnis von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on zu Zink im Bereich von 1:6 bis 1:576 liegt.

25

30

Synergistische Biozidzusammensetzung enthaltend 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on und 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT):

35

Gemäß einer Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Biozidzusammensetzung enthaltend 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on sowie 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT). Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie Methyl-

4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons enthält.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung eine
5 Biozidzusammensetzung enthaltend 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on sowie 1,2-Benzisothiazolin-3-on, in einem Gewichtsverhältnis 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on zu 1,2-Benzisothiazolin-3-on allgemein im Bereich von 1:2,5 bis 1:300, bevorzugt im Bereich von 1:2,5 bis 1:100, besonders bevorzugt im Bereich von 1:2,5-1:50. Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie Methyl-
10 4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons enthält.

Synergistische Biozidzusammensetzung enthaltend 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on und 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol):

15 Gemäß einer Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Biozidzusammensetzung enthaltend 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on sowie 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol). Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons enthält.

20 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Biozidzusammensetzung enthaltend 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on sowie 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol in einem Gewichtsverhältnis von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on zu 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol allgemein im Bereich von 1:2 bis 1:40, bevorzugt im
25 Bereich von 1:2 bis 1:30, besonders bevorzugt im Bereich von 1:5 bis 1:30. Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons enthält.

30 Synergistische Biozidzusammensetzung enthaltend 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on und Zink

Gemäß einer Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Biozidzusammensetzung enthaltend 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on sowie Zink. Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie Methyl-4-isothiazolin-3-on
35 im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons enthält. Im Rahmen der Erfindung konnte nämlich gezeigt werden, dass sich die Wirkung des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons in Anwesenheit von Zink überraschend synergistisch verstärkt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das Zink durch wenigstens eine Zinkverbindung, die als Zinkquelle dient, zur Verfügung gestellt. Die Zinkverbindung ist dabei bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkoxid, Zinkchlorid, Zinksulfat, Zinkphosphat, Zinkcarbonat, Zinkascorbat, Zinkdehydracetat, Zinkhydroxyd und Zinkcarboxylat. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Zinkverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der Gruppe bestehend aus Zinkoxid, Zinkchlorid und Zinkcarbonat.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung eine Biozidzusammensetzung enthaltend 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on sowie Zink in einem Gewichtsverhältnis von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on zu Zink allgemein im Bereich von 1:6 bis 1:576, bevorzugt im Bereich von 1:6 bis 1:250, besonders bevorzugt im Bereich von 1:6 bis 1:125. Die vorstehend angegebene(n) Zinkverbindung(en) ist bzw. sind dabei in einer solchen Menge vorhanden, so dass sich in der Biozidzusammensetzung das vorstehend definierte Verhältnis zwischen 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on und Zink ergibt. Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung ist ferner dadurch gekennzeichnet, dass sie Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons enthält.

Eine Biozidzusammensetzung enthaltend ausschließlich 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on mit einem Gehalt an Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, und wenigstens eine weitere Komponente ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Zink in den jeweils angegebenen Gewichtsverhältnissen ohne Vorliegen einer weiteren Komponente wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als „erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung“ bezeichnet werden.

Eine „erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung“ kann neben dem 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on mit einem Gehalt an Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, und der wenigstens einen weiteren Komponente, ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Zink zusätzlich ein oder mehrere weitere Bestandteile aufweisen. Der oder die weiteren Bestandteile können dabei eine mikrobizide Wirkung aufweisen, oder sie können keine mikrobizide Wirkung aufweisen, also etwa ein Lösungsmittel, Dispergiermittel oder Suspensionsmittel sein.

Es ist vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung das 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on mit einem Gehalt an Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, und die wenigstens eine weitere Komponente ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Zink in einer Gesamtkonzentration von 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, enthält.

In einer weiteren Ausführungsform besteht die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung überwiegend aus 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on mit einem Gehalt an Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, und wenigstens einer weiteren Komponente ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Zink (also der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung bzw. dem Biozidgemisch). Dies bedeutet, dass die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung als Hauptbestandteil das erfindungsgemäße Biozidgemisch, vorzugsweise in einer Menge von gleich oder größer 50 Gew.-%, mehr bevorzugt in einer Menge von gleich oder größer 70 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von gleich oder größer 90 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von gleich oder größer 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an biozidem Wirkstoff, enthält. Daneben kann mindestens ein weiteres Biozid vorhanden sein, ebenso wie ein oder mehrere Lösungsmittel, Dispergiermittel oder Suspensionsmittel.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung im Wesentlichen aus dem erfindungsgemäßen Biozidgemisch, d.h., dass neben dem Gemisch wohl noch ein oder auch mehrere andere Biozide enthalten sein können, diese aber in einer solchen Menge vorliegen, in der kein Beitrag des jeweiligen von den Komponenten des Gemischs verschiedenen Biozids zum Gesamteffekt der entstehenden Mischung vorliegt. Wenn also die biozide Wirkung einer erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung, die - neben den Komponenten des erfindungsgemäßen Biozidgemischs als wesentlichem Bestandteil - noch ein oder mehrere weitere Biozide in untergeordneter bzw. geringfügigerer Konzentration aufweist, nicht verändert ist gegenüber dem Einsatz des erfindungsgemäßen Biozidgemischs, wird dieses im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung als „im Wesentlichen bestehend“ bezeichnet. Es können ein oder mehrere weitere Bestandteile ohne eine biozide Wirkung vorhanden sein, etwa Lösungsmittel.

In einer weiteren Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung aus den Komponenten des erfindungsgemäßen Biozidgemischs als einzigen biozide Wirkstoffe bestehen, also einem Wirkstoffgehalt von 100 % 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on mit einem Gehalt an Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, und wenigstens einer weiteren Komponente ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Zink. In einem solchen Fall ist es lediglich möglich, dass ein oder mehrere weitere Bestandteile ohne eine biozide Wirkung vorhanden sind, etwa Lösungsmittel bzw. Stabilisierungsmittel.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung liegt die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung als Konzentrat vor, welches den damit zu konservierenden Stoffen bzw. Produkten zugegeben wird. Das Konzentrat weist vorteilhafterweise das 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,7 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Konzentrats, auf. Die Menge an der wenigstens einen weiteren Verbindung ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Zink in dem Konzentrat beträgt allgemein 0,5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Konzentrats.

In einer vorteilhaften Ausführungsform liegt die Biozidzusammensetzung in Form einer flüssigen Zubereitung vor, beispielsweise als Lösung, Suspension oder Dispersion in einem flüssigen Medium. Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung auch direkt in einem zu konservierenden Produkt gemischt werden. Dies geschieht durch Zugabe der einzelnen mikrobiziden Wirkkomponenten zu dem zu konservierenden Produkt.

Es ist zweckmäßig, wenn die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung für die Anwendung in Kombination mit einem polaren oder unpolaren flüssigen Medium vorliegt.

Bevorzugte polare flüssige Medien sind Wasser, aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Ethanol und Isopropanol, ein Glykol, zum Beispiel Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol, ein Glykolether, wie Butylglykol und Butyldiglykol, ein Glykolester, wie Butylglykolacetat oder 2,2,4-Trimethylpentandiolmonoisobutyrat, ein Polyethylenglykol, ein Propylenglykol, N,N-Dimethylformamid oder ein Gemisch aus

zwei oder mehr solcher Medien. Das polare flüssige Medium ist insbesondere Wasser und/oder Glykol.

Als unpolare flüssige Medien können beispielsweise Aromaten, vorzugsweise Xylol und Toluol dienen, auch diese können alleine oder als Gemische aus zwei oder mehreren solcher Medien eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann auch gleichzeitig mit einem polaren oder einem unpolaren flüssigen Medium kombiniert werden.

Allgemein ist es möglich, die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung durch den Zusatz weiterer Wirkstoffe speziellen Anwendungsgebieten anzupassen, beispielsweise im Sinne einer erhöhten Wirkung oder einer verbesserten Verträglichkeit mit den vor den Mikroorganismen schützenden Stoffen. Diese weiteren Stoffe sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Biozide bekannt und können von diesen in Abhängigkeit der Anwendung der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung ausgewählt werden.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann zur Konservierung auf sehr unterschiedlichen Gebieten eingesetzt werden. Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Zubereitung für die Gebindekonservierung, bevorzugt für die Konservierung von Anstrichmitteln, wie Farben, Lacken und Putzen, von Polymerdispersionen, Emulsionen, Slurries, Pigmentpräparationen, Wasch- und Reinigungsmitteln, und Klebstoffen verwendet.

Die Erfindung betrifft weiterhin auch Produkte, die die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung enthalten. Diese Produkte sind allgemein ausgewählt aus Ligninsulfonaten und Stärkepräparation in Anstrichmitteln, Farben, Lacken, Lasuren und Putzen, Emulsionen, Latices, Polymerdispersionen, Kreideaufschlämmungen, mineralischen Slurrys, keramischen Massen, Klebstoffen, Duftstoffen, caseinhaltigen Produkten, stärkehaltigen Produkten, Bitumenemulsionen, Tensidlösungen, Kraftstoffen, Reinigungsmitteln, Pigmentpasten und Pigmentdispersionen, Tinten, lithographischen Flüssigkeiten, Verdickern, kosmetischen Produkten, Toilettenartikeln, Wasserkreisläufen, Flüssigkeiten bei der Holzverarbeitung, Flüssigkeiten bei der Erdölgewinnung, Flüssigkeiten bei der Papierverarbeitung, Flüssigkeiten bei der Lederherstellung, Flüssigkeiten bei der Textilherstellung, Bohr- und Schneidölen, hydraulischen Flüssigkeiten und Kühlschmierstoffen.

Bei der praktischen Anwendung kann die Biozidzusammensetzung entweder als fertiges Gemisch oder durch getrennte Zugabe der einzelnen Komponenten der Zusammensetzung in das zu konservierende Produkt eingebracht werden.

5 Der Gehalt der Komponenten in der Konservierungsanwendung (die Anwendungskonzentration) kann über weite Bereiche hinweg je nach Anwendungszweck variieren und wird üblicherweise von dem Fachmann auf dem Gebiet der Biozide festgelegt. Die nachfolgend angegebenen Konzentrationsbereiche geben dem Fachmann einen Hinweis auf die einzusetzenden Konzentrationen.

10 In dem mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung konservierten Produkt ist die wenigstens eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Zink.

15 Der Gehalt der Komponenten in der Konservierungsanwendung (die Anwendungskonzentration) kann über weite Bereiche hinweg je nach Anwendungszweck variieren und wird üblicherweise von dem Fachmann auf dem Gebiet der Biozide festgelegt. Die nachfolgend angegebenen Konzentrationsbereiche geben dem Fachmann einen Hinweis auf die einzusetzenden Konzentrationen.

20 In dem mit der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung konservierten Produkt ist das Chlor-2-methylisothiazolin-3-on allgemein in einer Menge im Bereich von 1 bis 500 ppm, bevorzugt in einer Menge von 5 bis 200 ppm, bevorzugt in einer Menge von 10 bis 100 ppm, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 10 bis 30 ppm, enthalten.

25 In dem mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung konservierten Produkt ist die wenigstens eine weitere Komponente ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Zink.

30 Bei Anwesenheit von 1,2-Benzisothiazolin-3-on als weiterer Komponente ist dies in dem mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung konservierten Produkt allgemein in einer Menge im Bereich von 1 bis 1.000 ppm, bevorzugt in einer Menge von 5 bis 750 ppm, bevorzugt in einer Menge von 10 bis 500 ppm, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 25 bis 250 ppm, enthalten.

35 Bei Anwesenheit von 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol als weiterer Komponente ist dies in dem mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung konservierten Produkt allgemein in einer Menge im Bereich von 1 bis 2.000 ppm, bevorzugt in einer Menge von 5 bis 1.000

ppm, bevorzugt in einer Menge von 10 bis 500 ppm, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 20 bis 250 ppm, enthalten.

Bei Anwesenheit von Zink als weiterer Komponente ist dies in dem mit der
5 erfindungsgemäßen Zusammensetzung konservierten Produkt allgemein in einer Menge im Bereich von 10 bis 5.000 ppm, bevorzugt in einer Menge von 25 bis 2.500 ppm, bevorzugt in einer Menge von 50 bis 1.000 ppm, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 100 bis 500 ppm, enthalten.

10

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung.

15 Untersuchung der synergistischen Wirkung

Es wurde der Synergismus einer Kombination von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, das 0,003 Gew.%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, 2-Methylisothiazolin-3-on enthielt, mit jeweils einem Biozid / einer Substanz ausgewählt
20 aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT), 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol), und Zink auf eine synergistische Wechselwirkung hin untersucht.

Als Testorganismen wurden das Gram-negative Bakterium *Pseudomonas putida* (DSM 25068) verwendet. Dazu wurden Gemische mit unterschiedlichen Konzentrationen der
25 jeweiligen Wirkstoffe hergestellt und bezüglich ihrer Wirkung auf *Pseudomonas putida* überprüft. Die Überprüfung erfolgte in Müller-Hinton-Bouillon MHB (pH 7.0) mit einer Zelldichte von 10^6 Keimen pro ml.

Die Inkubationszeit der Mikrotiterplatten betrug 48 Stunden bei 30 °C. Nach 48 Stunden
30 wurden die Ansätze auf Trübung durch Wachstum ausgewertet und zusätzlich die optische Dichte photometrisch bestimmt. Auf diese Weise wurden die minimalen Hemmkonzentrationen (MHK) der beiden Wirkstoffe einzeln und in Kombination bestimmt.

35 Der auftretende Synergismus wurde durch Berechnen des Synergieindex (SI) zahlenmäßig dargestellt. Die Berechnung erfolgte nach der gängigen Methode von F.C. Kull et al., Applied Microbiology, Bd. 9 (1961), S. 538. Dort wird der SI nach der folgenden Formel berechnet:

$$\text{Synergieindex SI} = Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$$

Q_a = Konzentration von Komponente A in der Mischung A + B

5 Q_A = Konzentration von Komponente A als alleinigem Biozid

Q_b = Konzentration von Komponente B in der Mischung A + B

Q_B = Konzentration von Komponente B als alleinigem Biozid

10 Wenn der Synergieindex einen Wert von über 1 aufweist, bedeutet dies, dass ein Antagonismus vorliegt. Wenn der Synergieindex den Wert 1 annimmt, bedeutet dies, dass eine Addition der Wirkung der beiden Biozide /Verbindungen gegeben ist. Wenn der Synergieindex einen Wert von unter 1 annimmt, bedeutet dies, dass ein Synergismus der beiden Biozide besteht.

15 Wenn der Synergieindex einen Wert von über 1 aufweist, bedeutet dies, dass ein Antagonismus vorliegt.

Beispiel 1: Untersuchung der synergistischen Wechselwirkung zwischen Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CMIT) und 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT)

20 Berechnung des Synergieindex von Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CMIT) und 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) bezüglich *Pseudomonas putida* bei einer Inkubationszeit von 48 Stunden bei 30 °C.

Tabelle 1

Qa (CMIT) [ppm]	Qb (BIT) [ppm]	Synergie Index
0	100	1,00
0,25	75	0,92
0,5	50	0,83
0,5	40	0,73
0,75	30	0,80
0,75	20	0,70
1	10	0,77
1	5	0,72
1,5	0	1,00

25

Qa: Konzentration von CIT in der Mischung, die einen Endpunkt zeigt

QA: Konzentration von CIT als alleiniges Agens, das einen Endpunkt zeigt

Qb: Konzentration von BIT in der Mischung, die einen Endpunkt zeigt

QB: Konzentration von BIT als alleiniges Agens, das einen Endpunkt zeigt

- 5 Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass der optimale Synergismus, d.h. der niedrigste Synergieindex (0,69) einer Biozidzusammensetzung aus CMIT und BIT bei einem Verhältnis von 1 ppm CMIT zu 2,5 ppm BIT liegt. Ein Synergismus lässt sich nachweisen, wenn das Gewichtsverhältnis der Biozide CMIT und BIT im Bereich von 1:2,5 bis 1:300 liegt.

10

Beispiel 2: Untersuchung der synergistischen Wechselwirkung zwischen Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CMIT) und 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol)

15

Berechnung des Synergieindex von Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CMIT) und 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol) bezüglich *Pseudomonas putida* bei einer Inkubationszeit von 48 Stunden bei 30 °C.

20 Tabelle 2

Qa (CMIT) [ppm]	Qb (Bronopol) [ppm]	Synergie Index
0	15	1,00
0,25	10	0,83
0,25	7,5	0,67
0,25	5	0,50
0,5	4	0,60
0,75	2	0,63
1	2	0,80
1,5	0	1,00

Qa: Konzentration von CIT in der Mischung, die einen Endpunkt zeigt

QA: Konzentration von CIT als alleiniges Agens, das einen Endpunkt zeigt

Qb: Konzentration von Bronopol in der Mischung, die einen Endpunkt zeigt

QB: Konzentration von Bronopol als alleiniges Agens, das einen Endpunkt zeigt

25

Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, dass der optimale Synergismus, d.h. der niedrigste Synergieindex (0,50) einer Biozidzusammensetzung aus CMIT und Bronopol bei einem

Verhältnis von 0,25 ppm CMIT zu 5 ppm Bronopol liegt. Ein Synergismus lässt sich nachweisen, wenn das Gewichtsverhältnis der Biozide CMIT und Bronopol im Bereich von 1:2 bis 1:40 liegt.

5

Beispiel 3: Untersuchung der synergistischen Wechselwirkung zwischen Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CMIT) und Zink

10

Berechnung des Synergieindex von Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CMIT) und Zink (zugegeben als Zinkchlorid, ZnCl_2) bezüglich *Pseudomonas putida* bei einer Inkubationszeit von 48 Stunden bei 30 °C.

Tabelle 3

Qa (CMIT) [ppm]	Qb (Zn) [ppm]	Synergie Index
0	240*	1,00
0,25	144	0,77
0,5	96	0,73
0,5	72	0,63
0,75	36	0,65
1	6	0,69
1,5	0	1,00
*Endpunkt >240 ppm, zur Kalkulation 240 ppm als Endpunkt angenommen		

Qa: Konzentration von CIT in der Mischung, die einen Endpunkt zeigt

15 QA: Konzentration von CIT als alleiniges Agens, das einen Endpunkt zeigt

Qb: Konzentration von Zn in der Mischung, die einen Endpunkt zeigt

QB: Konzentration von Zn als alleiniges Agens, das einen Endpunkt zeigt

20

Aus der Tabelle 3 ist ersichtlich, dass der optimale Synergismus, d.h. der niedrigste Synergieindex (0,63) einer Biozidzusammensetzung aus CMIT und ZnCl_2 bei einem Verhältnis von 0,5 ppm CMIT zu 72 ppm Zn liegt. Ein Synergismus lässt sich nachweisen, wenn das Gewichtsverhältnis der Komponenten CMIT und Zn im Bereich von 1:6 bis 1:576 liegt.

25

Patentansprüche

5

1. Biozidzusammensetzung enthaltend 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on sowie wenigstens eine weitere Komponente ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol und Zink,
10 dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Methyl-4-isothiazolin-3-on im Bereich von 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtanteil des 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-ons, enthält.
2. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das
15 Gewichtsverhältnis von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on zu 1,2-Benzisothiazolin-3-on im Bereich von 1:2,5 bis 1:300 liegt, dass das Gewichtsverhältnis von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on zu 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol im Bereich von 1:2 bis 1:40 liegt und dass das Gewichtsverhältnis von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on zu Zink im
20 Bereich von 1:6 bis 1:576 liegt.
3. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese das 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on sowie das wenigstens eine weitere Biozid in einer Gesamtkonzentration von 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die
25 gesamte Biozidzusammensetzung enthält.
4. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein polares und/oder unpolares Medium umfasst.
- 30 5. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als polares flüssiges Medium Wasser, einen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Glykol, einen Glykolether, einen Glykolester, ein Polyethylenglykol, ein Propylenglykol, N,N-Dimethylformamid, 2,2,4-Trimethylpentandiolmonoisobutyrat oder ein Gemisch aus solchen umfasst.
- 35 6. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie flüssige Zubereitung vorliegt.

7. Verwendung der Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 für die Gebindekonservierung.
8. Verwendung der Biozidzusammensetzung nach Anspruch 7 für die Gebindekonservierung von Anstrichmitteln wie Farben, Lacken und Putzen, von Polymerdispersionen, Emulsionen, Latices und Klebstoffen.
9. Konserviertes Produkt enthaltend eine Biozidzusammensetzung wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 beschrieben.
10. Konserviertes Produkt nach Anspruch 9, ausgewählt aus Ligninsulfonaten und Stärkepräparation in Anstrichmitteln, Farben, Lacken, Lasuren und Putzen, Emulsionen, Latices, Polymerdispersionen, Kreideaufschlämmungen, mineralischen Slurrys, keramischen Massen, Klebstoffen, Duftstoffen, caseinhaltigen Produkten, stärkehaltigen Produkten, Bitumenemulsionen, Tensidlösungen, Kraftstoffen, Reinigungsmitteln, Pigmentpasten und Pigmentdispersionen, Tinten, lithographischen Flüssigkeiten, Verdickern, kosmetischen Produkten, Toilettenartikeln, Wasserkreisläufen, Flüssigkeiten bei der Holzverarbeitung, Flüssigkeiten bei der Erdölgewinnung, Flüssigkeiten bei der Papierverarbeitung, Flüssigkeiten bei der Lederherstellung, Flüssigkeiten bei der Textilherstellung, Bohr- und Schneidölen, hydraulischen Flüssigkeiten und Kühlschmierstoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/000380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N43/80 A01N35/08 A01N59/16 A01P1/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/034266 A1 (THOR GMBH) 10 March 2016 (2016-03-10) the whole document	1-10
X	----- DATABASE WPI 9 January 2002 (2002-01-09) Thomson Scientific, London, GB; AN 2002-355048 XP002769891, & JP 2002 003311 A (KATAKURA KAGAKU KOGYO KENKYUSHO KK) 9 January 2002 (2002-01-09) the whole document ----- -/-	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 May 2017

Date of mailing of the international search report

16/05/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Breimaier, Waltraud

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/000380

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI 2 April 2009 (2009-04-02) Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-g51328 XP002769892, & JP 2009 067791 A (NIPPON NOHYAKU CO LTD) 2 April 2009 (2009-04-02) the whole document -----	1-10
Y	US 4 732 905 A (DONOFRIO ET AL) 22 March 1988 (1988-03-22) the whole document -----	1-10
X	DATABASE WPI 10 September 1996 (1996-09-10) Thomson Scientific, London, GB; AN 1996-461226 XP002769893, & JP 08 231316 A (NIPPON SODA CO) 10 September 1996 (1996-09-10) the whole document -----	1,4-6
Y	WO 2004/108841 A1 (CLARIANT GMBH) 16 December 2004 (2004-12-16) page 3, line 22 - line 24; claims 1,2,4 -----	1-10
X	WO 2006/074788 A2 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH) 20 July 2006 (2006-07-20) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/000380

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016034266 A1	10-03-2016	CN 106604637 A WO 2016034266 A1	26-04-2017 10-03-2016
JP 2002003311 A	09-01-2002	JP 4621829 B2 JP 2002003311 A	26-01-2011 09-01-2002
JP 2009067791 A	02-04-2009	NONE	
US 4732905 A	22-03-1988	CA 1303485 C US 4732905 A	16-06-1992 22-03-1988
JP 08231316 A	10-09-1996	NONE	
WO 2004108841 A1	16-12-2004	AT 360667 T CA 2528859 A1 CN 1806021 A DE 10326210 A1 EP 1636319 A1 ES 2284014 T3 JP 2006527218 A KR 20060017642 A US 2006127272 A1 WO 2004108841 A1	15-05-2007 16-12-2004 19-07-2006 30-12-2004 22-03-2006 01-11-2007 30-11-2006 24-02-2006 15-06-2006 16-12-2004
WO 2006074788 A2	20-07-2006	AU 2005324894 A1 CA 2593827 A1 DE 102005001566 A1 EP 1835806 A2 US 2008009532 A1 WO 2006074788 A2	20-07-2006 20-07-2006 27-07-2006 26-09-2007 10-01-2008 20-07-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A01N43/80 A01N35/08 A01N59/16 A01P1/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2016/034266 A1 (THOR GMBH) 10. März 2016 (2016-03-10) das ganze Dokument	1-10
X	DATABASE WPI 9. Januar 2002 (2002-01-09) Thomson Scientific, London, GB; AN 2002-355048 XP002769891, & JP 2002 003311 A (KATAKURA KAGAKU KOGYO KENKYUSHO KK) 9. Januar 2002 (2002-01-09) das ganze Dokument	1-10
	----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. Mai 2017		16/05/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Breimaier, Waltraud

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI 2. April 2009 (2009-04-02) Thomson Scientific, London, GB; AN 2009-g51328 XP002769892, & JP 2009 067791 A (NIPPON NOHYAKU CO LTD) 2. April 2009 (2009-04-02) das ganze Dokument -----	1-10
Y	US 4 732 905 A (DONOFRIO ET AL) 22. März 1988 (1988-03-22) das ganze Dokument -----	1-10
X	DATABASE WPI 10. September 1996 (1996-09-10) Thomson Scientific, London, GB; AN 1996-461226 XP002769893, & JP 08 231316 A (NIPPON SODA CO) 10. September 1996 (1996-09-10) das ganze Dokument -----	1,4-6
Y	WO 2004/108841 A1 (CLARIANT GMBH) 16. Dezember 2004 (2004-12-16) Seite 3, Zeile 22 - Zeile 24; Ansprüche 1,2,4 -----	1-10
X	WO 2006/074788 A2 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH) 20. Juli 2006 (2006-07-20) das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/000380

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2016034266	A1	10-03-2016	CN	106604637 A		26-04-2017
			WO	2016034266 A1		10-03-2016

JP 2002003311	A	09-01-2002	JP	4621829 B2		26-01-2011
			JP	2002003311 A		09-01-2002

JP 2009067791	A	02-04-2009	KEINE			

US 4732905	A	22-03-1988	CA	1303485 C		16-06-1992
			US	4732905 A		22-03-1988

JP 08231316	A	10-09-1996	KEINE			

WO 2004108841	A1	16-12-2004	AT	360667 T		15-05-2007
			CA	2528859 A1		16-12-2004
			CN	1806021 A		19-07-2006
			DE	10326210 A1		30-12-2004
			EP	1636319 A1		22-03-2006
			ES	2284014 T3		01-11-2007
			JP	2006527218 A		30-11-2006
			KR	20060017642 A		24-02-2006
			US	2006127272 A1		15-06-2006
			WO	2004108841 A1		16-12-2004

WO 2006074788	A2	20-07-2006	AU	2005324894 A1		20-07-2006
			CA	2593827 A1		20-07-2006
			DE	102005001566 A1		27-07-2006
			EP	1835806 A2		26-09-2007
			US	2008009532 A1		10-01-2008
			WO	2006074788 A2		20-07-2006
