



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 43/80		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/27816
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juli 1998 (02.07.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06854</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Dezember 1997 (09.12.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 54 147.6 23. Dezember 1996 (23.12.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): REUTHER, Wolfgang [DE/DE]; Am Pferchelhang 16, D-69118 Heidelberg (DE). SPEAKMAN, John-Bryan [GB/DE]; In den Hahndornen 7, D-67273 Bobenheim (DE). ZELLER, Dieter [DE/DE]; Ruländerweg 32, D-69168 Wiesloch (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>			
<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			

(54) Title: USE OF AMINOISOTIAZOLES AS MICROBICIDES

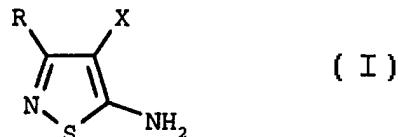
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON AMINOISOTIAZOLEN ALS MIKROBIZIDE

(57) Abstract

The invention relates to the use of aminoisothiazoles of formula (I) and to the metal complexes and acid additive salts thereof, wherein R means hydrogen or C₁-C₄-alkyl and X stands for halogen, NO₂, CN and SCN, as microbicides to protect technical materials from infestation with and destruction by microorganisms.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von Aminoisothiazolen der Formel (I), in der R für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und X für Halogen, NO₂, CN und SCN stehen, sowie deren Metallkomplexe und Säureadditionssalze, als Mikrobizide zum Schützen technischer Materialien gegen Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von Aminoisothiazolen als Mikrobizide

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Aminoisothiazolen als Mikrobicide zum Schützen technischer Materialien gegen Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Schutz technischer Materialien gegen Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen.

Mikrobicide Eigenschaften von Isothiazolen (US 3,761,488, US 4,105,431, US 4,252,694, US 4,265,899, US 4,279,762, US 5,430,046, EP-A 697 409) und Benzothiophenderivaten

15 (DE-A 44 11 912), sowie von Mischungen einzelner Azolderivate mit Ammoniumverbindungen (EP-A 533 016), sind bekannt. Die Herstellung dieser Verbindungen ist zum Teil sehr aufwendig und ihre Wirkung ist, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen, nicht immer zufriedenstellend.

20

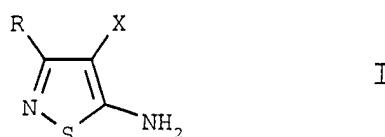
5-Aminoisothiazole sind als Kupplungskomponenten in Azofarbstoffen (EP-A 362 708, EP-A 315 898) bereits beschrieben. Für (oftmals N-acylierte) 5-Aminoisothiazole ist herbicide (EP-A 640 597, DE-A 24 34 922, DE-A 22 49 162, FR 2132691, US 4,032,321,

25 US 4,032,322, ZA 7202352), bakterizide und viruzide Aktivität (L. Kuczynski et. al., Pol. J. Pharmacol. Pharm. (1984), 36(5), 485-491), sowie deren Eignung als Zwischenprodukte für Pharmaka und Pflanzenschutzmittel ebenfalls bekannt.

30 Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, Verbindungen bereitzustellen, die als Mikrobicide im Materialschutz verwendbar und leicht zugänglich sind und eine gute mikrobicide Wirksamkeit aufweisen.

35 Demgemäß wurde gefunden, daß sich die 5-Aminoisothiazole der Formel I,

40



in der

45 R für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und
X für Halogen, NO₂, CN und SCN stehen,

2

sowie deren Metallkomplexe und Säureadditionssalze, sehr gut als Mikrobicide im Materialschutz verwenden lassen. Dabei sind die Verbindungen bevorzugt, in denen

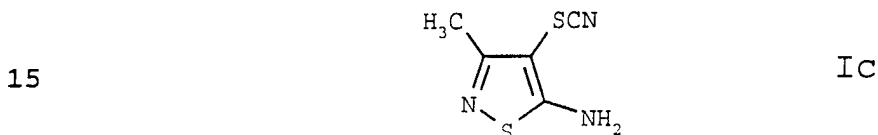
5 R für C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl stehen.

Weiterhin sind Verbindungen bevorzugt, in denen

X für CN und insbesondere SCN stehen.

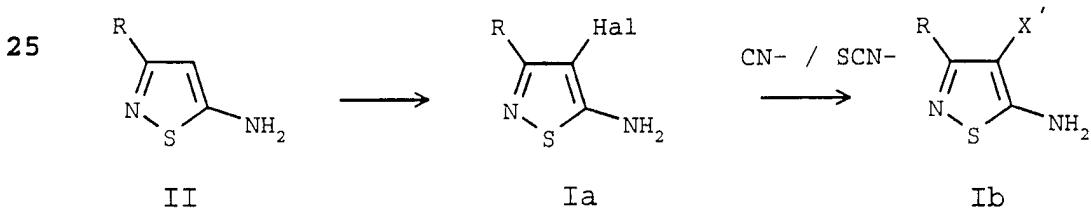
10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man 3-Methyl-4-rhodano-5-aminoisothiazol (Formel Ic),



sowie dessen Metallkomplexe und Säureadditionssalze.

20 Die für die erfindungsgemäße Verwendung geeigneten Verbindungen I, werden mit einer an sich aus EP-A-640 597 bekannten Reaktionsfolge erhalten, in dem man Isothiazole der allgemeinen Formel II,



30

mittels eines Halogenierungsmittels in die Halogenverbindung Ia, wobei Hal für F, Cl, Br, oder J steht, übergeführt, die bedarfswise dann durch Umsetzung mit Rhodaniden oder Cyaniden in die Verbindung Ib, wobei X' für SCN oder CN steht, umgewandelt wird.

35 Die Herstellung von Isothiazolen der allgemeinen Formel II ist beispielsweise in DE-OS 17 70 819 beschrieben. Die Herstellung von 3-Methyl-5-aminoisothiazol wurde von A. Adams et. al. in J. Chem. Soc. 1959, S. 3061 beschrieben.

40 Die Aminoisothiazole I sind per se oder in formulierter Form zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen geeignet.

Unter technischen Materialien sind nichtlebende Materialien zu verstehen, wie sie in technischen und industriellen Prozessen anfallen oder für eine Verwendung in der Technik vorgesehen sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch die Wirk-

stoffe I vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Dispersionen, Klebstoffe, Leime, Kosmetika, Stärkelösungen, Wachs- und Tonemulsionen, Papier, Schlichten, Appreturen, Spinnbäder, Textilien, Leder, Rohhäute, Gelatinezubereitungen, Fensterkitt, Fugendichtungsmassen, Holz, Anstrichmittel, Kunststoffartikel, Kühlsmierstoffe, Bohröle und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Weiterhin sind die Verbindungen als Schleimbekämpfungsmittel in der Papierindustrie, in Rückkühlwerken und Luftbe feuchtungsanlagen geeignet. Besonders bevorzugt werden die 10 Aminoisothiazole I in Dispersionen, wie Kunststoffdispersionen und Anstrichmittel eingesetzt.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der 15 technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Sporen, Viren, Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe, bzw. Zubereitungen gegen Pilze, Bakterien und Algen.

20 Mikroorganismen der folgenden Arten seien beispielsweise genannt:

Alternaria alternata, Alternaria tenuis, Aspergillus niger, Aureobasidium pullulans, Candida albicans, Chaetomium globosum, Citrobacter freundii, Cladosporium resinae, Coniophora puteana, 25 Desulfovibrio desulfuricans, Escherichia coli, Klebsiella pneumoniae, Lentinus tigrinus, Penicillium expansum, Penicillium funiculosum, Penicillium glaucum, Polyporus versicolor, Proteus mirabilis, Proteus vulgaris, Pseudomonas aeruginosa, Sclerophoma pityophila, Saccharomyces cerevisiae, Staphylococcus aureus, Strep toverticillium rubrireticuli, Trichoderma viride.

Die Wirkstoffe der Formel I können in Abhängigkeit ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie der gewünschten Anwendung, in übliche Formulierungen übergeführt werden, wie 35 z. B. Lösungen, Emulsionen, Pulver, Pasten oder Dispersionen.

Diese Wirkstoffformulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit geeigneten Streckmitteln oder Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter 40 Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgier- oder Dispergiermitteln. Bei Verwendung von Wasser wird man im allgemeinen organische Lösungsmittel als Hilfslösemittel verwenden. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise in Frage: Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol oder 45 Glycole, wie z. B. Propylenglycol, 2-Phenoxyethanol, Phenoxypropanol, oder aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Toluol, Xylol, Mesitylen, Paraffin, Tetrahydro-

naphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder stark polare Lösungsmittel, wie z. B. N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid oder N-Methylpyrrolidon.

5

Als Emulgiermittel kommen beispielsweise in Frage: Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutynaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Arylsulfonaten, Alkyl-,

10 Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin oder seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins, bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxethylenfettalkoholether,

15 Polyoxethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglycolether, Isotridecylalkohol, Alkylarylpolyglycolether, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester; als Dispergiermittel kommen

20 beispielsweise in Frage: Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Aliphatische Carbonsäuren können zur Verbesserung der Homogenität der Konzentrate zugesetzt werden. Solche Säuren sind z.B.

25 Propionsäure, Hexansäure, Heptansäure, verzweigte Carbonsäuren wie z.B. 2-Ethylenhexansäure, Isooctansäure, Neocarbonsäuren, aliphatische Dicarbonsäuren wie z.B. Sebacinsäure, Cycloalkylcarbonsäuren wie z.B. Cyclohexansäure, Arylcabonsäuren wie z.B. Benzoësäure, 3- oder 4-Hydroxybenzoësäure.

30

Als Anstrichmittel, bzw. Vorprodukte zur Herstellung von Anstrichmitteln seien genannt: Kunststoffdispersionen, Dispersionsfarben für die Anstrichindustrie, Stärkelösungen, Aufschlammungen anderer Rohstoffe, wie Farbpigmente oder Farbstoffe oder

35 Aufschlammungen von Füllstoffen, wie Kaolin, Calciumkarbonat, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid oder gemahlene Kunststoffe.

40 Die Wirksamkeit und das Wirkungsspektrum der Wirkstoffe der Formel I, bzw. der daraus herstellbaren Mittel, Vorprodukte oder Formulierungen kann erhöht werden, wenn weitere, gegebenenfalls antimikrobiell wirksame Verbindungen, Baktericide, Fungicide, Herbicide, Insekticide oder andere Wirkstoffe zur Verbreiterung

45 des Wirkungsspektrums oder Erzielung besonderer Effekte zugesetzt werden. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte,

d. h. das Wirkungsspektrum der Mischung übertrifft die Wirkung der Einzelkomponenten.

Besonders günstige Mischungspartner sind beispielsweise folgende:

5

Mikrobicide:

2 - (Thiocyanomethylthio) - benzthiazol, 1 - [2 - (2,4 - Dichlorphenyl) - 2 (2 - propenyl - oxy) - ethyl] - 1H - imidazol, 2,4,5,6 - Tetrachlor-

10 isophthalodinitril, Methylenbisthiocyanat, Tributylzinnoxid, -naphthenat, -benzoat, -salicylat, Mercaptobenzthiazol, 1,2 - Benzisothiazolon und seine Alkalalisalze, Alkaliverbindungen des N' - Hydroxy - N - cyclohexyl - diazeniumoxids, 2 - (Methoxy - carbonylamino) - benzimidazol, 2 - Methyl - 3 - oxo - 5 - chlor - thiazolin - 3 - on, Trihydroxy-

15 methyl - nitro - methan, Glutaraldehyd, Chloracetamid, Polyhexamethylenbisguanide, 5 - Chlor - 2 - methyl - 4 - isothiazolin - 3 - on + Magnesium - salze, 2 - Methyl - 4 - isothiazolin - 3 - on, 3,5 - Dimethyltetra - hydro - 1,3,4 - 2H - thiadiazin - 2 - thion, Hexahydrotriazin, N,N - Methylolchloracetamid, 2 - n - Octyl - 4 - isothiazol - in - 3 - on, Oxazolidine,

20 Bisoxazolidine, 5 - Dihydro - 2,5 - dialkoxy - 2,5 - dialkylfurane, Diethyl - dodecyl - benzyl - ammoniumchlorid, Dimethyl - octadecyl - dimethylbenzyl - ammoniumchlorid, Dimethyl - didecyl - ammoniumchlorid, Dimethyl - didodecyl - ammoniumchlorid, Trimethyl - tetradecylammoniumchlorid, Benzyl - dimethyl - alkyl - (C₁₂ - C₁₈) - ammoniumchlorid,

25 Dichlorbenzyl - dimethyl - dodecyl - ammoniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, Cetyl - trimethyl - ammoniumchlorid, Laurylpyridiniumchlorid, Laurylpyridiniumbisulfat, Benzyl - dodecyl - di(beta - oxyethyl) - ammoniumchlorid, Dodecylbenzyl - trimethyl - ammoniumchlorid, n - Alkyl - dimethyl - benzyl - ammoniumchlorid

30 (Alkylrest: 40 % C₁₂, 50 % C₁₄, 10 % C₁₆), Lauryl - dimethyl - ethyl - ammoniummethysulfat, n - Alkyl - dimethyl - (1 - naphthylmethyl) - ammoniumchlorid (Alkylrest: 98 % C₁₂, 2 % C₁₄), Cetyltrimethylbenzylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid,

35 Baktericide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel - Dimethyldithiocarbat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere

40 Kupfer - Zubereitungen,

Fungizide:

Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate wie Ferridimethyl -

45 dithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan - Zink - ethylendiamin - bis - dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak -

Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)disulfid;

5

Nitroderivate wie Dinitro-(1-methylheptyl)phenylcrotonat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-iso-propylcarbonat, 5-Nitro-iso-phthalsäure-di-iso-propylester;

10

heterocyclische Substanzen wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-15 1,3-dithiolo-[4,5-b]-chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)tetrahydropthalimid, N-Trichlor-methylthio-tetrahydropthalimid, N-Trichlor-methylthio-phthalimid,

20

N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlor-25 phenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoësäure-anilid, 2-Iod-benzoësäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlor-ethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-35 (1-(2,2,2-trichlor-ethyl)formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-pi-40 peridin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlor-phenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, (2-Chlorphenyl)-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridin-methanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)benzol, 1,2-Bis-

3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzol, [2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-
(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, 1-[3-(2-Chlorphe-
nyl)-1-(4-fluorophenyl)oxiran-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol, sowie

5 verschiedene Fungizide wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Dime-
thyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid, Hexachlorben-
zol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)alaninat,
DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)alanin-methyle-
ster, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolac-
10 ton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)alaninmethylester,
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
3-[3,5-Dichlorphenyl(-5-methyl-5-methoxymethyl]-1,3-oxazoli-
din-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorhenyl)-1-iso-propylcarbamoylhydan-
toin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbon-
15 säureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-aceta-
mid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Di-
fluor-a-(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)benzhydrylalkohol,
N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluorme-
thyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)methylsi-
20 lyl)methyl)-1H-1,2,4-triazol.

Strobilurine wie Methyl-E-methoximino-[a-(o-tolyloxy)-o-to-
lyl]acetat, Methyl-E-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimi-
din-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxi-
25 mino-[a-(2-phenoxyphenyl)]acetamid, Methyl-E-methoxi-
mino-[a-(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]acetamid.

Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)anilin,
N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)pyrimidin-2-yl]anilin, N-(4-Me-
30 thyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl)anilin.

Phenylpyrrole wie 4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)pyr-
rol-3-carbonitril.

35 Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphe-
nyl)acrylsäuremorpholid.

(2RS,3SR)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-[4-fluorophenyl]oxiran-2-ylme-
thy]l]-1H-1,2,4-triazol.

40

Insektizide:

Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamet-
hrin, Amitraz, Avermectin, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M,
45 Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb,
Bensultap, Betacyluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos
A, Butencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben, Cadusa-

for, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clo-cythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cypromazin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etriphos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxy carb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroxim, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flu-fenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivemectin, Lamda-cyhalothrin, Lufenuron, Malathion, Me-carbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, Nitenpyram, Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamdon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Primiphos A, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothiophos, Prothoat, Py-metrozin, Pyraclophos, Pyradaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Salithion, Se-bufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos, Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometron, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin.

Weiterhin kommen als Mischungspartner Algizide, Molluskizide, 35 Wirkstoffe gegen "sea animals", die sich z. B. auf Schiffsboden-anstrichen ansiedeln, in Betracht.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

40 1. Beispiele für Formulierungen in Dispersionsfarbe oder Kunststoffdispersion:

45 a) 1000 Gew.-Teile einer Polymerdispersion auf Basis Polyacrylat werden vorgelegt und mit 0,25 Gew.-Teilen eines 20 gew.-%igen Suspensionskonzentrates von 3-Methyl-4-rhodano-5-aminoisothiazol in Propylencarbonat unter Rühren versetzt.

- b) Die Zugabe des pulverförmigen Wirkstoffes in die fertige Dispersion ist möglich.
- 5 c) Eine Lösung aus 3 Gew.-% 3-Methyl-4-rhodano-5-aminoisothiazol in Propylenglycol, Dipropylenglycol, Phenoxyethanol, Phenoxypropanol oder Polyethylenglycol ist zum Einarbeiten in wässrige und lösungsmittelhaltige Kunststoffdispersionen geeignet.
- 10 d) Eine Paste auf Basis Wasser oder Glycol, die 20 bis 50 Gew.-% 3-Methyl-4-rhodano-5-aminoisothiazol enthält, ist zum Einarbeiten in wässrige und lösungsmittelhaltige Kunststoffdispersionen geeignet.
- 15 e) Eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen 3-Methyl-4-rhodano-5-aminoisothiazol und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon ist zum Einarbeiten in wässrige und lösungsmittelhaltige Kunststoffdispersionen geeignet.
- 20 f) Eine wässrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen 3-Methyl-4-rhodano-5-aminoisothiazol, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfaktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gew.-Teilen einer wässrigen Anstrichmittel-Dispersion enthält 0,02% des Wirkstoffs.
- 25
2. Eine Mischung aus 14 Gew.-Teilen $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$, 33 Gew.-Teilen Monoethanolamin, 22 Gew.-Teilen Benzoesäure, 11 Gew.-Teilen Wasser, 4 Gew.-Teilen 3-Methyl-4-rhodano-5-aminoisothiazol, 10 Gew.-Teilen ethoxyliertes Nonylphenol und 6 Gew.-Teilen Propylenglycol ist besonders zur Imprägnierung von Holz geeignet.
- 30
- 35 Die zum Schutz der technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den Wirkstoff, bzw. die Wirkstoffkombination in einer Konzentration von 0,01 bis 95, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%.
- 40 Die Anwendungskonzentration der zu verwendenden Wirkstoffe richtet sich nach Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen, sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1
- 45 Gew.-%, bezogen auf das zu schützende Material.

10

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen:

Biologische Beispiele:

5 1. Mikrotiterplattentest - 1000, 500 und 250 ppm

Der Wirkstoff Ic wurde in Aceton gelöst. 100 µl einer Nährlösung wurde in die Vertiefungen von Mikrotiterplatten gegeben und Aliquots der Wirkstoffstammlösung dazu pipettiert, um die gewünschte Testkonzentration zu erreichen. Die Endkonzentration des Acetons betrug 10 %. Als Testmikroorganismen dienten (Bakterien) *Citrobacter freundii*, *Escherchia coli*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa* und *Staphylococcus aureus* (Hefearten) *Candida albicans* und *Saccharomyces cerevisiae*, sowie (Pilze) *Alternaria alternata*, *Aspergillus niger* und *Penicillium funiculosum*. Die inkulierten Platten wurden bei 23°C (Hefe- und Pilzarten) bzw. 30°C (Bakterien) inkubiert. Das Wachstum der Mikroorganismen wurde nach 2 (Bakterien), 3 (Hefe) bzw. 5 Tagen (Pilze) bewertet:

20

	Prüfkeim	Konzentration in ppm Aktivsubstanz (A.S.)		
		1000	500	250
25	<i>Citrobacter freundii</i>	0	0	5
	<i>Escherchia coli</i>	0	0	H
	<i>Proteus mirabilis</i>	0	0	0
30	<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	0	0	0
	<i>Staphylococcus aureus</i>	H	H	H
	<i>Candida albicans</i>	0	0	H
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	0	0	H
35	<i>Alternaria alternate</i>	0	0	0
	<i>Aspergillus niger</i>	0	0	0
	<i>Penicillium funiculosum</i>	0	0	0
40	Kontrolle	5	5	5

0 = kein Wachstum

H = Wachstumshemmung

45 5 = ohne Wirkung, Wachstum wie in der Kontrolle

11

2. Konservierungsbelastungstest in einer Polymerdispersion auf Basis Polyacrylat

Vertiefte Prüfungen wurden in einer Polymerdispersion auf Basis Polyacrylat durchgeführt. der Wirkstoff Ic als acetonische Lösung wurde in den Konzentrationen 500, 250 und 100 ppm A.S. der Dispersion beigemischt. Anschließend wurden die Dispersionsansätze mit einem Mikroorganismengemisch angeimpft ("belastet"). Das Gemisch bestand aus den unter 10 Punkt 1. erwähnten Mikroorganismen. Die Ansätze wurden bei 23°C inkubiert und alle 7 Tage erneut angeimpft. Nach 6 Zyklen wurde der Keimgehalt der Dispersion untersucht.

15 Festgestellt wurde, daß mit einer Anwendungskonzentration von 250 ppm A.S. die Polymerdispersion keimfrei gehalten werden konnte.

20

25

30

35

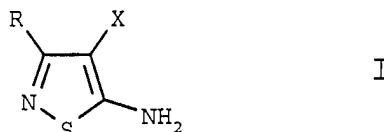
40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von Aminoisothiazolen der Formel I,

5



10

in der

R für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl undX für Halogen, NO₂, CN und SCN steht,

15

sowie deren Metallkomplexe und Säureadditionssalze,

als Mikrobicide zum Schützen technischer Materialien gegen

Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

20 R für C₁-C₄-Alkyl steht und

X für CN und SCN steht.

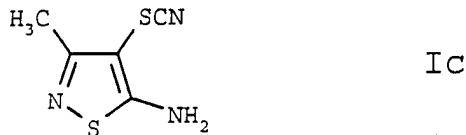
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R für Methyl steht.

25

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X in Formel I die Rhodanogruppe bedeutet.

30 5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Methyl-4-rhodano-5-aminoisothiazol (Formel IC) verwendet.



35

40 6. Verfahren zum Schutz technischer Materialien gegen Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, daß man die technischen Materialien mit mikrobicid wirksamen Mengen an Aminoisothiazolen der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

45

13

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mikrobicid 3-Methyl-4-rhodano-5-aminoisothiazol der Formel Ic gemäß Anspruch 3 in mikrobicid wirksamen Mengen verwendet.

5

8. Verfahren zur Herstellung von mikrobiciden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Aminoisothiazole der Formel I mit einem inerten Trägermaterial und ggf. oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N43/80

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)

IPC 6 A01N B27K

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 396 413 A (MILLER GEORGE A ET AL) 2 August 1983 see column 1 - column 4, line 42 see column 11, line 36 - column 12, line 15 see column 15, line 21 - line 66; examples ---	1-8
A	EP 0 640 597 A (BASF AG) 1 March 1995 cited in the application see page 3 - page 4, line 39 see page 14, line 40 - line 46 ---	1-8 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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

Date of mailing of the international search report

8 May 1998

26/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Muellers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06854

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	VICENTINI C B ET AL: "FUNGITOXICITY OF 5-AMINOISOXAZOLE-4-THIOCYANATE DERIVATIVES" PESTICIDE SCIENCE, vol. 34, no. 2, 1 January 1992, pages 127-131, XP000287973 see page 127, left-hand column, paragraph 1 siehe Seiten 130-1, Abschnitt "3 results and discussion" ---	1-8
A	US 4 032 322 A (GIBBONS LOREN KENNETH) 28 June 1977 cited in the application see column 1 - column 2, line 41 ---	1-8
A	ALBERT, ANTHONY H. ET AL: "The synthesis of some 4-nitroisothiazoles as potential antifungal agents" JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY., vol. 17, no. 2, March 1980, PROVO US, pages 385-7, XP002063894 see the whole document ---	1-8
A	LEONARD KUCZYNSKI ET AL. : "Synthesis of new 4 and 5 disubstituted isothiazoles" POLISH JOURNAL OF PHARMACOLOGY, vol. 36, no. 5, 1984, pages 485-91, XP002064390 cited in the application see page 491, paragraph 2 - paragraph 4 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06854

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4396413 A	02-08-83	US 4150026 A		17-04-79
		AT 316762 B		15-06-74
		BE 783251 A		10-11-72
		CA 1065876 A		06-11-79
		CH 552338 A		15-08-74
		DD 101094 A		20-10-73
		DE 2216108 A		23-11-72
		FR 2139421 A		05-01-73
		GB 1390443 A		09-04-75
		JP 54073776 A		13-06-79
		NL 7205866 A		14-11-72
		US 4241214 A		23-12-80
EP 0640597 A	01-03-95	DE 4328425 A		02-03-95
		CA 2130620 A		25-02-95
		US 5538939 A		23-07-96
US 4032322 A	28-06-77	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06854

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A01N43/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N B27K

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 396 413 A (MILLER GEORGE A ET AL) 2. August 1983 siehe Spalte 1 - Spalte 4, Zeile 42 siehe Spalte 11, Zeile 36 - Spalte 12, Zeile 15 siehe Spalte 15, Zeile 21 - Zeile 66; Beispiele ---	1-8
A	EP 0 640 597 A (BASF AG) 1. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3 - Seite 4, Zeile 39 siehe Seite 14, Zeile 40 - Zeile 46 ---	1-8 -/-

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" älteres Dokument, 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 aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. Mai 1998	26/05/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Muellners, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06854

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	VICENTINI C B ET AL: "FUNGITOXICITY OF 5-AMINOISOXAZOLE-4-THIOLIC ANATE DERIVATIVES" PESTICIDE SCIENCE, Bd. 34, Nr. 2, 1.Januar 1992, Seiten 127-131, XP000287973 siehe Seite 127, linke Spalte, Absatz 1 siehe Seiten 130-1, Abschnitt "3 results and discussion" ---	1-8
A	US 4 032 322 A (GIBBONS LOREN KENNETH) 28.Juni 1977 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1 - Spalte 2, Zeile 41 ---	1-8
A	ALBERT, ANTHONY H. ET AL: "The synthesis of some 4-nitroisothiazoles as potential antifungal agents" JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY., Bd. 17, Nr. 2, März 1980, PROVO US, Seiten 385-7, XP002063894 siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	LEONARD KUCZYNSKI ET AL. : "Synthesis of new 4 and 5 disubstituted isothiazoles" POLISH JOURNAL OF PHARMACOLOGY, Bd. 36, Nr. 5, 1984, Seiten 485-91, XP002064390 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 491, Absatz 2 - Absatz 4 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter: nationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06854

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4396413 A	02-08-83	US 4150026 A		17-04-79
		AT 316762 B		15-06-74
		BE 783251 A		10-11-72
		CA 1065876 A		06-11-79
		CH 552338 A		15-08-74
		DD 101094 A		20-10-73
		DE 2216108 A		23-11-72
		FR 2139421 A		05-01-73
		GB 1390443 A		09-04-75
		JP 54073776 A		13-06-79
		NL 7205866 A		14-11-72
		US 4241214 A		23-12-80
EP 0640597 A	01-03-95	DE 4328425 A		02-03-95
		CA 2130620 A		25-02-95
		US 5538939 A		23-07-96
US 4032322 A	28-06-77	KEINE		