

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **235 846 A5**

4(51) B 27 K 3/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP B 27 K / 271 036 8
(31) 564,121

(22) 18.12.84
(32) 21.12.83

(44) 21.05.86
(33) US

(71) siehe (73)
(72) van Dyck, Paul C. M.; Ligtvoet, Theo F. M. C.; van Leemput, Leo J. J., BE
(73) Janssen Pharmaceutica N. V., 2340 Beerse, BE

(54) Mit Wasser verdünnbares flüssiges Holzkonservierungsmittel

(57) Die Erfindung betrifft ein mit Wasser verdünnbares flüssiges Holzkonservierungsmittel. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer flüssiger Holzkonservierungsmittel, die eine geeignete antimikrobiell wirkende organische Verbindung sowie geeignete Lösungsmittel enthalten und mit Wasser verdünnbar sind. Erfindungsgemäß enthält das neue

Holzconservierungsmittel

i) 10 bis 80 % eines geeigneten Lösungsmittels, beispielsweise 2-Butoxyethanol

ii) 20 bis 80 % eines geeigneten Lösungsverbesserers, beispielsweise

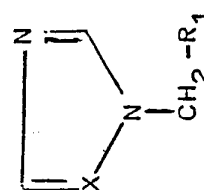
1-(2-(2,4-Dichlorophenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-1H-1,2,4-triazol

iii) 0,01 bis 10 % mindestens eines Azols der Formel I oder eines seiner Additionssalze. In der Formel bedeuten beispielsweise X Stickstoff oder eine CH-Gruppe und R₁ ein Radikal der Formel

$$\begin{array}{c} \text{—CH—Ar} \\ | \\ \text{R} \end{array}$$
 und andere, wobei beispielsweise bedeuten
R C_{1–10}-Alkyl, Cycloalkyl u. a.;
Ar eine ggf. substituierte Phenylgruppe.

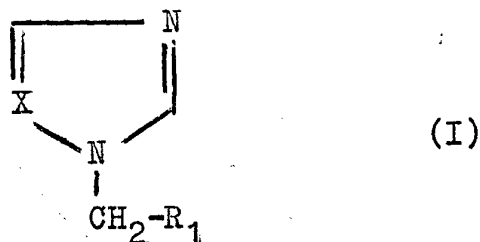
Formel I

(H)

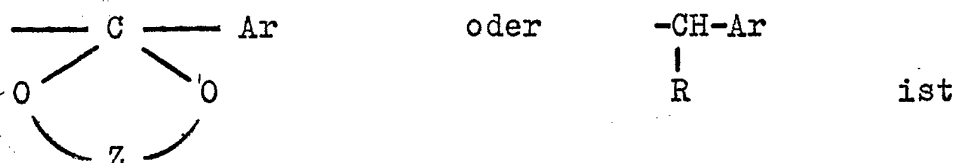


Patentansprüche:

1. Mit Wasser verdünnbares flüssiges Holzkonservierungsmittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß es enthält
 - i) 10...80% M/M eines geeigneten Lösungsmittels;
 - ii) 20...80% M/M eines geeigneten Lösungsmittels;
 - iii) 0,01 ... 10% M/M mindestens eines Azols der Formel

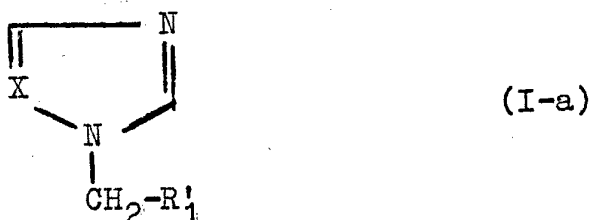


oder eines seiner Additionssalze, in welcher X für Stickstoff oder eine CH-Gruppe steht und R₁ ein Radikal der Formel

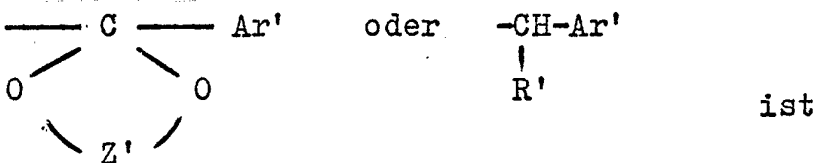


in welcher Z einer Gruppe -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)- oder -CH₂-CH(Alkyl)- entspricht, wobei es sich bei dem genannten Alkyl um ein gerades oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkylradikal handelt; das genannte Ar ist eine Phenyl-Gruppe, wahlweise substituiert mit 1 bis 3 Halogenen, C₁-C₆-Alkyl-Radikalen, C₁-C₆-Alkoxy-Radikalen, Cyano-, Trifluoromethyl- oder Nitro-Gruppen, einer Thienyl-, Halogenthienyl-, Naphthalenyl- oder Fluorenyl-Gruppe; und das genannte R steht für C₁-C₁₀-Alkyl, Cycloalkyl, cycloalkylniederer Alkyl, niederes Alkenyl, aryl-niederer Alkyl oder ein Radikal der Formel -O-R₀, wobei das genannte R₀ für C₁-C₁₀-Alkyl, niederes Alkenyl, niederes Alkynyl oder aryl-niederer Alkyl steht, wobei das genannte Aryl-Radikal für Phenyl, Naphthalenyl oder substituiertes Phenyl steht, wobei das genannte substituierte Phenyl 1 bis 3 Substituenten aufweist, die unter Halogen, Cyano, Nitro, Phenyl, niederem Alkyl und niederem Alkoxy ausgewählt werden, vorausgesetzt, daß, wenn mehr als ein Substituent vorhanden ist, nur einer davon Cyano, Nitro oder Phenyl sein kann.

2. Flüssigkeit nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Azol ausgewählt wird unter den Verbindungen mit der Formel:

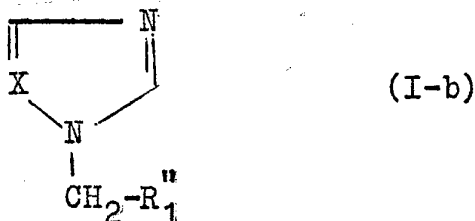


in welcher X für N oder CH steht und in welcher R'₁ ein Radikal der Formel

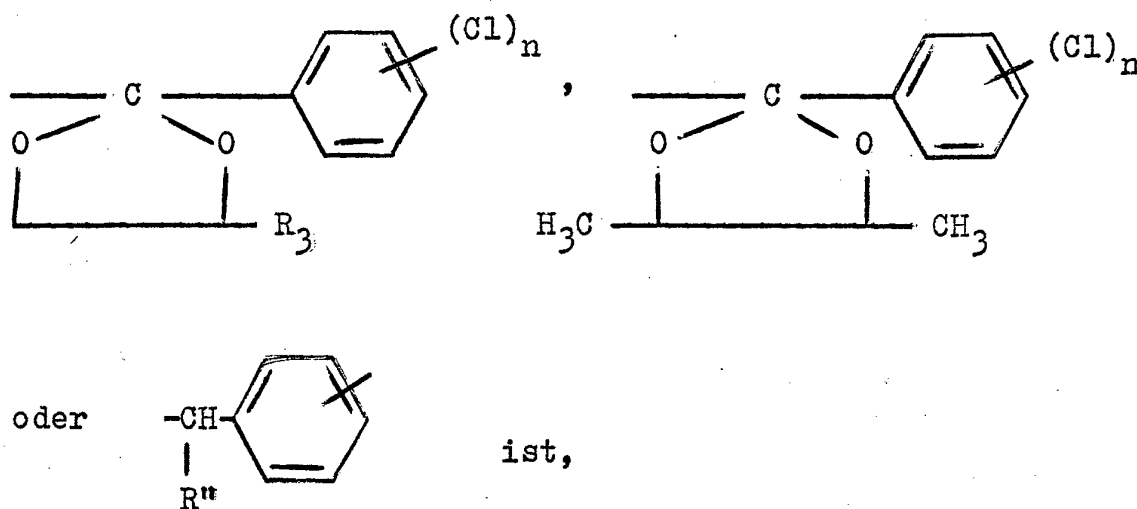


in welcher Z' einer Gruppe -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH₂-, -CH(C₂H₅)-CH₂-, -CH(C₃H₇)-CH₂-, -CH(CH₃)-CH(CH₃)- oder -CH(CH₃)-CH(C₂H₅)- entspricht; Ar' ist unsubstituiertes Phenyl oder Phenyl, substituiert mit 1 bis 3 Halogenatomen — vorzugsweise Chloratomen —, C₁-C₆-Alkyl-Radikalen, C₁-C₆-Alkoxy-Radikalen, Cyano- oder Nitro-Gruppen; und R' ist C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₄-Alkoxy.

3. Flüssigkeit nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Azol ausgewählt wird unter den Verbindungen mit der Formel



in welcher X für N oder CH steht und in welcher R''₁ ein Radikal der Formel



in welcher R'' für C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_4 -niederes Alkenyloxy steht, R_3 ist Wasserstoff oder C_1 - C_3 -Alkyl, und n ist 1 oder 2.

4. Flüssigkeit nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es sich bei dem Azol um 1-[2-(2,4-Dichlorophenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol handelt.
5. Flüssigkeit nach einem der Punkte 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Lösungsverbesserer ausgewählt wird unter jener Gruppe, die sich zusammensetzt aus:
 - i) Additionsprodukten von 1 bis 60 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol eines Phenols, welches desweiteren mit mindestens einer C_1 - C_{15} -Alkyl-Gruppe substituiert ist; und
 - ii) Additionsprodukten von 1 bis 60 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Rizinusöl.
6. Flüssigkeit nach irgendeinem der Punkte 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Lösungsverbesserer ausgewählt wird unter jener Gruppe, die sich zusammensetzt aus:
 - i) Additionsprodukten von 1 bis 60 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Nonylphenol oder Octylphenol; und
 - ii) Additionsprodukten von 1 bis 60 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Rizinusöl.
7. Flüssigkeit nach irgendeinem der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß es sich bei dem Lösungsmittel um 2-Butoxyethanol oder Butyl 2-hydroxyessigsäureester handelt.
8. Mit Wasser verdünnbares flüssiges Holzkonservierungsmittel nach Punkt 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß es enthält:
 - i) 10...80% M/M 2-Butoxyethanol;
 - ii) 0,01...10% M/M 1-[2-(2,4-Dichlorophenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol oder eines seiner Säureadditionssalze; und
 - iii) ein Gemisch aus Additionsprodukten von Nonylphenolen mit Ethylenoxid, bei dem ein Durchschnitt von 8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Nonylphenol in Reaktion gegangen ist, ad 100% M/M.
9. Mit Wasser verdünnbares flüssiges Holzkonservierungsmittel nach Punkt 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß es enthält:
 - i) 10...80% M/M Butyl 2-hydroxyessigsäureester;
 - ii) 0,01...10% M/M 1-[2-(2,4-Dichlorophenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol oder eines seiner Säureadditionssalze; und
 - iii) ein Gemisch aus Additionsprodukten von Rizinusölen mit Ethylenoxid, ad 100% M/M
0. Wäßriges Gemisch bei der Konservierung von Holz **gekennzeichnet dadurch**, daß es durch Verdünnen einer in mit Wasser verdünnbaren Flüssigkeit nach irgendeinem der Punkte 1 bis 9 hergestellt wurde.

Inwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein mit Wasser verdünnbares flüssiges Holzkonservierungsmittel.

Das erfindungsgemäße Mittel wird angewandt, um Holz vor einer durch Mikroorganismen hervorgerufenen Zersetzung zu schützen.

Als Holz werden hierbei zum Beispiel Produkte wie Schnittholz, Bauholz, Eisenbahnschwellen, Telefonmaste, Zaunholz, Isolabdeckungen, Flechtarbeiten aus Holz, Sperrholz, Spanplatten, Verkleidungsplatten, Schreibunterlagen, Holzbauteile, Lücken oder Holzserzeugnisse angesehen, die im allgemeinen beim Hausbau Verwendung finden.

Als gegenüber Verfärbung und Zerfall konserviertes Holz, gilt Holz, welches vor dem Verschimmeln, dem Verfaulen, dem Verlust einer nützlichen mechanischen Eigenschaften wie etwa Bruchfestigkeit, Schlag- und Scherfestigkeit oder auch der Minderung einer optischen oder anderen nützlichen Eigenschaften etwa in Gestalt des Auftretens von Geruch, Verfärbung, Fleckenbildung infolge des Einwirkens der folgenden Mikroorganismen geschützt wird: Aspergillus-Arten, Penicillium-Arten, Aureobasidium pullulans, Sclerophoma pityophilla, Verticillium-Arten, Alternaria-Arten, Rhizopus-Arten, Mucor-Arten, Paecilomyces-Arten, Saccharomyces-Arten, Trichoderma viride, Chaetomium globosum, Stachybotrys atra, Myrothecium verrucaria, Oospora lactis und andere holzanfressende und zersetzende Pilze. Spezielle Betonung sollte auf die gute Wirksamkeit gegenüber Schimmeln und verfärbenden Pilzen wie etwa Aspergillus niger, Penicillium funiculosum, Trichoderma viride, Alternaria alternata, gegenüber Zersetzungs- und Naßfäulepilzen wie etwa Chaetomium globosum, Trychophyton mentagrophytes, Coriolus versicolor, Coniophora cerebella, Poria monticola, Merulius (Serpula) lacrymans und Lenzites trabea wie auch gegenüber Hefen wie etwa Candida albicans und Saccharomyces-Arten gelegt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, Holz vor der durch Mikroorganismen hervorgerufenen Zersetzung unter Verwendung verschiedener Verbindungen mit antimikrobiellen Eigenschaften zu schützen. Hierfür wird das Holz mit holzkonservierenden Agenzien behandelt.

Um Holz vor der Zersetzung zu schützen, wird es mit Formulierungen behandelt, die einen oder mehrere Holzkonservierungsstoffe enthalten. Eine derartige Behandlung erfolgt in Gestalt verschiedener Verfahren wie etwa beispielsweise in Gestalt der Holzbehandlung in geschlossenen Druck- oder Vakuumsystemen, in thermischen Systemen oder in Tauchanlagen und dergleichen oder auch durch eine Vielzahl äußerlicher Behandlungen von Holzaufbauten wie z. B. durch Streichen, Eintauchen, Besprühen oder Einweichen des Holzes mit der das Holzkonservierungsmittel enthaltenden Formulierung.

Während früher anorganische Verbindungen als Holzkonservierungsmittel verwendet wurden, werden neuerdings organische Verbindungen wie etwa beispielsweise die im EP-PS Nr. 38 109 beschriebenen Azole bevorzugt. Aufgrund ihrer organischen Natur haben diese Verbindungen eher lipophile Eigenschaften, was in einer guten Löslichkeit in organischen Medien und in einer häufig unzureichenden Löslichkeit in wäßrigen Medien resultiert. Dementsprechend werden diese organischen Agenzien gewöhnlich in organische Formulierungen inkorporiert, um sie dem Holz applizieren zu können.

Diese organischen Formulierungen haben indes einige weniger vorteilhafte Eigenschaften wie beispielsweise etwa ihre Kostenaufwendigkeit zusammen mit schädlichen Einflüssen auf die Umwelt und die Sicherheit und Gesundheit des Anwenders. Daher ist eine Reihe von organischen Flüssigkeiten entwickelt worden, welche Emulsionen oder Dispersionen mit wäßrigen Medien bilden, wie dies etwa bei den im US-PS Nr. 4357 163 beschriebenen organischen Flüssigkeiten der Fall ist. Diese nach dem Vermischen der organischen Flüssigkeit mit dem wäßrigen Medium gebildeten Emulsionen oder Dispersionen sind jedoch dafür bekannt, daß sie gegenüber einer Reihe von Faktoren wie etwa Temperaturänderungen, Änderungen des pH-Wertes des Gemisches und/oder der Härte des verwendeten Wassers, der Anwesenheit von Verunreinigungen im Holz und dergleichen zu anfällig sind, was häufig in einer unzureichenden physikalischen Stabilität resultiert.

Hinzu kommt, daß beim Einsatz von geschlossenen Druck- oder Vakuumsystemen bzw. von Thermal- oder Tauchttechniken eine eher invariable Konzentration des Wirkstoffes in der Formulierung gefordert wird, um bei diesen Techniken einen kontinuierlichen Verfahrensablauf zu sichern, und daß damit das Fehlen einer gleichmäßigen Aufnahme der Suspension oder Dispersion durch das Holz die Anwendbarkeit der genannten Suspensionen oder Dispersionen in derartigen Techniken negativ beeinflußt. Ein derartiges Fehlen einer gleichmäßigen Aufnahme verursacht eine abnehmende oder zunehmende Konzentration des Wirkstoffes in der verbleibenden Formulierung, was letztlich in einer Verdünnung der Formulierung bzw. in einem Niederschlagen des Holzkonservierungsmittels resultieren kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Holzkonservierungsmittel mit starken antimikrobiellen Eigenschaften, die mit Wasser mischbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

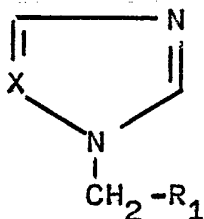
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete organische Verbindungen mit antimikrobiellen Eigenschaften und geeignete Lösungsmittel hierfür aufzufinden, die mit Wasser mischbar sind.

Erfindungsgemäß werden neuartige organische flüssige Holzkonservierungsmittel zur Verfügung gestellt, die mit vorwiegend wäßrigen Medien verdünnbar sind, wobei sich die genannten Flüssigkeiten zusammensetzen aus:

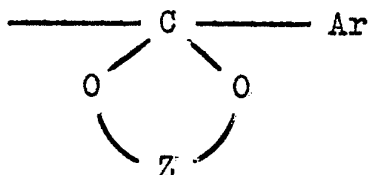
- i) 10% bis 80% eines geeigneten Lösungsmittels;
- ii) 20% bis 80% eines geeigneten Lösungsverbesserers;

und

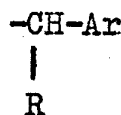
- iii) 0,01% bis 10% mindestens eines Azols der Formel



oder eines davon abgeleiteten Säureadditionssalzes, wobei X für Stickstoff oder eine CH-Gruppe steht und R₁ einem Radikal der Formel



oder



entspricht, in welcher Z einer Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Alkyl})-$ entspricht, wobei es sich bei dem genannten Alkyl um ein gerades oder verzweigtes C_1-C_{10} -Alkylradikal handelt; das genannte Ar ist eine wahlweise mit 1 bis 3 Halogenen, C_1-C_6 -Alkylradikalen, C_1-C_6 -Alkoxyradikalen, Cyano-, Trifluormethyl- oder Nitro-Gruppen substituierte Phenyl-Gruppe, eine Thienyl-, Halogenthienyl-, Naphthalenyl- oder Fluorenyl-Gruppe; und das genannte Radikal R ist C_1-C_{10} -Alkyl, Cycloalkyl, cycloalkyl-niederer Alkyl, niederes Alkenyl, aryl-niederer Alkyl, aryloxy-niederer Alkyl oder ein Radikal der Formel $-\text{O}-\text{R}_0$, in welcher die genannte Komponente R_0 für C_1-C_{10} -Alkyl, niederes Alkenyl, niederes Alkynyl oder aryl-niederer Alkyl steht, in welcher das genannte Aryl-Radikal für Phenyl, Naphthalenyl oder substituiertes Phenyl steht, wobei das genannte substituierte Phenyl 1 bis 3 unter Halogen, Cyano, Nitro, Phenyl, niederem Alkyl und niederem Alkoxy ausgewählte Substituenten aufweist, vorausgesetzt, daß bei Vorhandensein von mehr als einem Substituenten nur einer davon für Cyano, Nitro oder Phenyl stehen kann.

Die genannten holzkonservierenden Flüssigkeiten weisen den Vorteil auf, daß sich beim Mischen dieser Flüssigkeiten mit vorwiegend wäßrigen Medien nahezu sofort homogene Lösungen bilden. Darüber hinaus haben diese Lösungen eine extrem hohe physikalische Stabilität und dies nicht nur bei Umgebungstemperatur, d. h. bei Temperaturen zwischen 15°C und 35°C , sondern auch bei verringerten Temperaturen. Selbst nach mehreren Zyklen des Kristallisierens der wäßrigen Lösung unter 0°C sowie darauffolgender Lagerung bei Umgebungstemperatur wird die physikalische Stabilität nicht negativ beeinflusst.

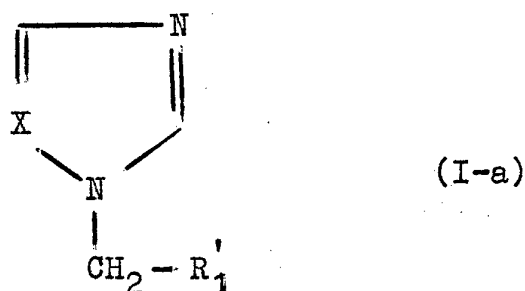
Die homogenen Lösungen kombinieren darüber hinaus eine gute Befeuchtung der Holzoberfläche mit einem hohen Eindringgrad der genannten Lösungen in das Holz, was in einer unerwartet hohen Aufnahme der Lösung durch das Holz und demzufolge einer gewünschten Konservierung des behandelten Holzes resultiert.

Aufgrund der gleichmäßigen Aufnahme der wäßrigen Lösung eignen sich die holzkonservierenden Flüssigkeiten und die resultierenden wäßrigen Lösungen zusätzlich speziell für Behandlungstechniken, welche die Möglichkeit eines kontinuierlichen Prozesses erfordern, wie dies beispielsweise bei Imprägnierungs- oder Tauchttechniken der Fall ist.

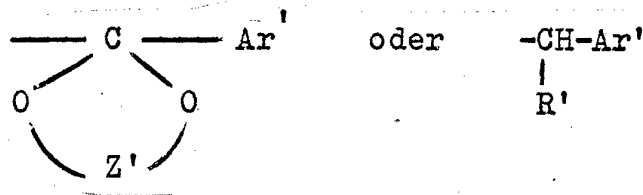
Neben den eingangs angeführten Vorteilen haben die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch den Vorzug, daß die gleiche Schutzwirkung am behandelten Holz bei geringeren Mengen an vom Holz aufgenommenem Wirkstoff erzielt werden, wenn anstelle von auf Lösungsmitteln beruhenden Gemischen die wäßrigen Lösungen eingesetzt werden.

Zusätzlich vereinigen die mit den holzkonservierenden Flüssigkeiten gebildeten Lösungen die bisher erwähnten Vorzüge mit neuen Vorzügen, die charakteristisch für vorwiegend wäßrige Medien sind, wie zum Beispiel die Vorzüge eines verhältnismäßig hohen Flammpunktes, reduzierter Toxizität mit dem Ergebnis vorteilhafter Einflüsse auf die Umwelt und die Sicherheit und Gesundheit des Anwenders, Ausbleiben von Reizwirkungen und dergleichen.

Erfindungsgemäß speziell interessierende Flüssigkeiten sind jene, die ein Agens der Formel

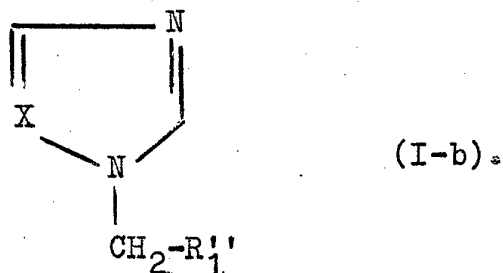


enthaltend, in welcher X die oben genannte Bedeutung trägt und in welcher R_1 ein Radikal der Formel

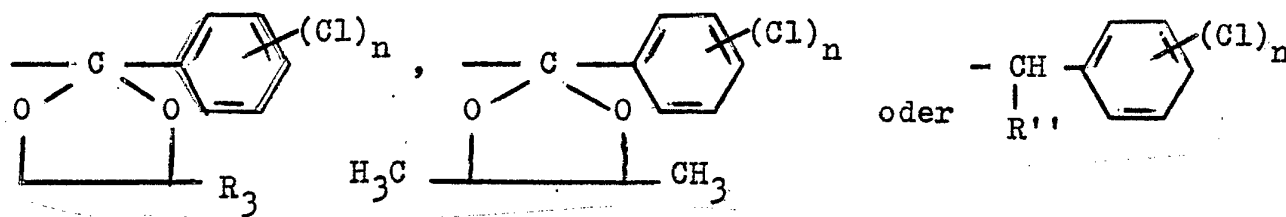


ist, in welcher Z' einer Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-$, $\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ entspricht; Ar' ist unsubstituiertes Phenyl oder mit 1 bis 3 Halogenatomen — vorzugsweise Chloratomen —, C_1-C_6 -Alkylradikalen, C_1-C_6 -Alkoxyradikalen, Cyano- oder Nitro-Gruppen substituiertes Phenyl; und R' ist C_1-C_6 -Alkyl oder C_3-C_4 -Alkenyloxy.

Speziell interessierende Flüssigkeiten im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung sind jene, die ein Agens der Formel



enthalten, in welcher X die oben genannte Bedeutung trägt und in welcher R' ein Radikal der Formel



ist, in welcher R" für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-niederes Alkenyloxy steht, R₃ für Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl steht und n für 1 oder 2 steht.

Bevorzugte erfindungsgemäße Flüssigkeiten sind jene, die 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, generisch als Azaconazol bezeichnet, oder eines seiner geeigneten Säureadditionssalze enthalten.

Da es erforderlich ist, daß die holzkonservierende Flüssigkeit eine homogene Lösung mit einem vorwiegend wäßrigen Medium bildet, muß der Lösungsverbesserer den Wirkstoff wie auch das Lösungsmittel der Flüssigkeit in dem wäßrigen Medium ausreichend löslich machen und darf dabei die Löslichkeit des Wirkstoffes in dem Lösungsmittel nicht negativ beeinflussen. Bevorzugte Lösungsverbesserer werden aus jener Gruppe ausgewählt, die sich zusammensetzt aus:

- i) Additionsprodukten von 1 bis 60 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol eines Phenols, welches des weiteren mit mindestens einer C₁-C₁₅-Alkylgruppe substituiert ist; und
- ii) Additionsprodukten von 1 bis 60 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Rizinusöl.

Die am meisten bevorzugten Lösungsverbesserer werden aus jener Gruppe ausgewählt, die sich zusammensetzt aus:

- i) Additionsprodukten von 1 bis 60 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Nonylphenyl oder Octylphenol; und
- ii) Additionsprodukten von 1 bis 60 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Rizinusöl.

Das organische Lösungsmittel der Flüssigkeit muß die Forderungen erfüllen, den aktiven Bestandteil ausreichend löslich zu machen und — gemeinsam mit dem Lösungsverbesserer — homogen mischbar mit einem vorwiegend wäßrigen Medium zu sein.

Bevorzugte Lösungsmittel sind 2-Butoxyethanol und Butyl 2-hydroxyessigsäureester.

In den erfindungsgemäßen Formulierungen können die Azole der Formel (I) auch in Kombination mit anderen nützlich wirksamen Verbindungen wie etwa in Kombination mit bioziden Verbindungen — z. B. antimikrobiellen Agenzien, Insektiziden und dergleichen — verwendet werden.

Als antimikrobielle Agenzien, die in Kombination mit den Azolen der Formel (I) angewendet werden können, können Produkte der folgenden Klassen angesehen werden:

Phenolderivate wie etwa 3,5-Dichlorphenol, 2,5-Dibromphenol, 3,5-Dibromphenol, 2,5-(bzw. 3,5)-Dichlor-4-bromphenol, 3,4,5-Trichlorphenol, chlorierte Hydrodiphenylether wie etwa beispielsweise 2-Hydroxy-3,2',4'-trichlordiphenylether, Phenylphenol, 4-Chlor-2-phenylphenol, 4-Chlor-2-benzylphenol, Dichlorophen, Hexachlorophen; Aldehyde wie etwa Formaldehyd, Glutaraldehyd, Salizylaldehyd, Alkohole wie etwa Phenoxyethanol; antimikrobiell wirksame Karbonsäuren und deren Derivate; organometallische Verbindungen wie etwa Tributylzinn-Verbindungen; Iod-Verbindungen wie etwa Iodophore, Iodonium-Verbindungen; Mono-, Di- und Polyamine wie etwa Dodecylamin oder 1,10-Di(n-heptyl)-1,10-diaminodecan; quaternäre Ammonium-Verbindungen wie etwa Benzyl-dimethyldodecyl-ammoniumchlorid, Dimethyldodecylammonium-chlorid, Benzyl-di(2-hydroxyethyl) dodecylammonium-chlorid; Sulfonium- und Phosphonium-Verbindungen; Mercapto-Verbindungen wie auch deren Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallsalze wie etwa 2-Mercaptopyridin-N-oxid und dessen Natrium- und Zinksalz, 3-Mercaptopyridazin-2-oxid, 2-Mercaptochinoxalin-1-oxid, 2-Mercaptochinoxalin-di-N-oxid wie auch die symmetrischen Disulfide der genannten Mercaptoverbindungen; Harnstoffe wie etwa Tribrom- oder Trichlorcarbanilid, Dichlor-trifluoromethyl-diphenylharnstoff; Tribromsalizylanilid; 2-Brom-2-nitro-1,3-dihydroxypropan; Dichlorbenzoxazolon; Chlorhexidin; Isothia- und Benzisothiazolon-Derivate.

Als insektizide Agenzien, die in Kombination mit den Azolen der Formel (I) verwendet werden können, kommen die folgenden Klassen von Produkten in Betracht: Insektizide natürlichen Ursprungs wie z. B. Nikotin, Rotenon, Pyrethrum und dergleichen; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie z. B. Lindan, Chlordan, Endosulfan und dergleichen; organische Phosphorverbindungen wie z. B. Diazinon, Parathion, Dichlorvos, Dimethoat und dergleichen; Carbamate wie z. B. Carbaryl, Aldicarb, Methiocarb, Propoxur und dergleichen; biologische Insektizide wie z. B. von Bacillus thuringiensis herrührende Produkte; synthetische Pyrethroide wie z. B. Permethrin, Allethrin, Cypermethrin, Halothrin und dergleichen.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Formulierungen auch Zusatzstoffe enthalten, die ihre Anwendbarkeit, die chemische und/oder physikalische Stabilität und ähnliche Eigenschaften der genannten Formulierungen verbessern können. Beispiele für derartige Zusatzstoffe sind natürlich vorkommende und synthetische Harze wie z. B. Holzharz, Alkydharz, Polyurethanharz und dergleichen, trocknende Öle wie z. B. Leinsamenöle, Oiticicaöl, Fischöl, Standöl und dergleichen, Sikkative wie z. B. Naphthenoate und dergleichen, Stabilisierungsmittel wie z. B. UV-Absorber, Antioxydantien und dergleichen, Pigmente, Wachse mit hohen Erweichungspunkten und dergleichen.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen den Geltungsbereich der vorliegenden Erfindung veranschaulichen, aber nicht eingrenzen. Sämtliche Angaben von Teilmengen beziehen sich — sofern nicht anderweitig angegeben — auf Masseanteile. In den folgenden Ausführungsbeispielen entspricht Cemulsol NP8® der Handelsmarke eines Gemisches von Additionsprodukten von Nonylphenolen mit Ethylenoxid, wobei ein Durchschnitt von 8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Nonylphenol reagiert worden ist, und Soprophor B® ist eine Handelsmarke eines Gemisches aus Additionsprodukten von Rizinusöl mit Ethylenoxid. Octylphenol 8,5 ist ein Gemisch von Additionsprodukten von Octylphenolen mit Ethylenoxid, bei dem ein Durchschnitt von 8,5 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol Octylphenol zur Reaktion gebracht worden ist.

A. Herstellung von organischen Konzentraten:

Ausführungsbeispiel I

1. Formulierung 1: 3,3% M/M Azaconazol
1,8% M/M Lindan
50% M/M 2-Butoxyethanol; und
Cemulsol NP 8® bis auf 100%.

Herstellung:

3,3 Teile Azaconazol und 1,8 Teile Lindan wurden bei 50°C portionsweise zu 50 Teilen 2-Butoxyethanol zugesetzt. Nach der vollständigen Auflösung wurde das Gemisch auf 25°C abgekühlt und mit 44,9 Teilen Cemulsol NP 8® versetzt.

Ausführungsbeispiel II

Nach dem in Ausführungsbeispiel I beschriebenen Herstellungsverfahren wurden die folgenden Formulierungen angefertigt:

- Formulierung 2: 5% M/M Azaconazol
50% M/M 2-Butoxyethanol; und
Cemulsol NP 8® ad 100%.
- Formulierung 3: 1,8% M/M Azaconazol
3% M/M Lindan
56% M/M Soprophor B®; und
Butyl 2-hydroxyessigsäureester ad 100 ml.
- Formulierung 4: 5,0% M/M Azaconazol
10% M/M Permethrin
20% M/M Butyl 2-hydroxyessigsäureester; und
63,8% M/M Soprophor B®,
- Formulierung 5: 5,0% M/M Azaconazol
10% M/M Carbosulfan
20% M/M Butyl 2-hydroxyessigsäureester und
63,8% Cemulsol NP 8®.
- Formulierung 6: 5,0% M/M Azaconazol
56% M/M Soprophor B®;
Butyl 2-hydroxyessigsäure ad 100 ml.
- Formulierung 7: 5,7% M/M Azaconazol
48,0% M/M Butyl 2-hydroxyessigsäureester;
44,3% M/M Soprophor B®; und
2% M/M Kolophoniumharz.
- Formulierung 8: 5,7% M/M Azaconazol
48,0% M/M Butyl 2-hydroxyessigsäureester;
44,3% M/M Soprophor B®; und
2% M/M Petroleumharz.
- Formulierung 9: 5,7% M/M Azaconazol
48,0% Butyl 2-hydroxyessigsäureester;
44,3% Soprophor B®; und
2% Alkydharz 50W.
- Formulierung 10: 5,7% M/M Azaconazol
5,0% M/M Butyl 2-hydroxyessigsäureester;
44,3% M/M Soprophor B®; und
5,0% M/M Alkydharz 50W.
- Formulierung 11: 5,7% M/M Azaconazol
40,0% M/M Butyl 2-hydroxyessigsäureester;
44,3% M/M Soprophor B®; und
10,0% M/M Alkydharz 50W.
- Formulierung 12: 5,0% M/M Azaconazol
1,2% M/M Essigsäure;
40,0% M/M Butyl 2-hydroxyessigsäureester;
44,3% M/M Soprophor B®; und
8,8% M/M Alkydharz 50W.
- Formulierung 13: 5% M/M Etaconazol (1-[[2-(2,4-Dichloro-phenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazol)
50% M/M Butoxyethanol; und
45% M/M Cemulsol NP 8®.
- Formulierung 14: 10% M/M Etaconazol
20% M/M Octylphenyl 8,5;
2% M/M Essigsäure;
10% M/M Polysolvan O®; und
58% M/M Cemulsol NP 8®.

- Formulierung 15: 5% M/M Etaconazol
56% M/M Soprophor B®; und
39% M/M Polysolvan O®.
- Formulierung 16: 5,0% M/M Propiconazol (1-[[2-(2,4-Dichloro-phenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazol)
40,7% M/M Butyl 2-hydroxyessigsäureester;
44,3% Soprophor B®; und
10% M/M Alkydharz 50W.

B. Physikalische Stabilität der Formulierungen:

Ausführungsbeispiel III

100 Teile der Formulierung 1 wurden 24 h lang bei 20°C und anschließend 24 h lang bei –7,5°C gelagert. Der genannte Lagerungszyklus wurde 14 Tage lang wiederholt.

Wenn auch einige der Formulierungen während der Lagerungsperiode bei –7,5°C kristallisierten, so homogenisierte sich die Mischung jedoch stets vollständig wieder während der Lagerung bei 20°C, ohne daß es zur Ausfällung irgendwelcher Kristalle kam.

Ausführungsbeispiel IV

Gemäß der in Ausführungsbeispiel III beschriebenen Vorgehensweise wurden die Formulierungen 2 bis 16 ebenfalls 14 Tage lang bei 20°C und bei –7,5°C gelagert. Die Gemische homogenisierten während der Lagerungsperiode bei 20°C vollständig ohne Ausfällung irgendwelcher Kristalle.

Ausführungsbeispiel V

Durch Verdünnen der Formulierungen 1 bis 16 mit destilliertem Wasser auf eine Endkonzentration von 100... 10000 ppm Wirkstoff hergestellte wäßrige Lösungen wurden 24 h lang bei 20°C und anschließend 24 h lang bei –7,5°C gelagert. Der Lagerungszyklus wurde 14 Tage lang wiederholt.

Obwohl die meisten der wäßrigen Lösungen während der Lagerungsperiode bei –7,5°C kristallisierten oder heterogen wurden, konnten sie während der Lagerungsperiode bei 20°C ohne weiteres wieder homogenisiert werden bzw. homogenisierten sich von selbst.

C. Aufnahme durch das Holz.

Ausführungsbeispiel VI

Holz

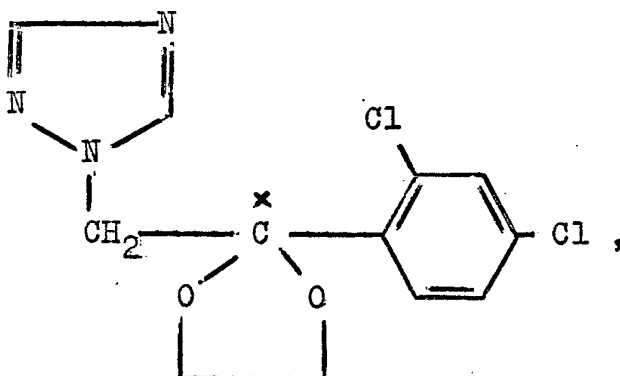
Buchenholzblöcke von 2 cm × 2 cm × 2 cm wurden bis zur Verwendung in Exsikkatoren aufbewahrt, welche gesättigte Natriumbichromat-Lösungen enthielten, die eine relative Luftfeuchtigkeit von 52% bei Raumtemperatur sicherten.

Wirkstoffformulierungen

Das Konservierungsmittel vom organischen Lösungsmittel-Typ enthielt 10 g Azaconazol pro Liter eines aus White Spirit, weichmachenden Ko-Lösungsmitteln und Harzen bestehenden Lösung. Die wäßrigen Konservierungsmittel wurden gemäß der obigen Beschreibung hergestellt.

Radioaktiv markierter Wirkstoff

Speziell am 2-Ethyl-Kohlenstoff ¹⁴C-markiertes Azaconazol



zeigte eine spezifische Aktivität von 2,22 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$. Hergestellt wurden Stammlösungen mit einem Gehalt von 2,5 mg ^{14}C -Azaconazol pro 25 ml destillierten Wasser oder mit einem Gehalt von 1,25 mg ^{14}C -Azaconazol pro 20 ml White Spirits.

Behandlungslösungen

Da zum Vergleich der jeweiligen Konservierungsmitteltypen eine gleichbleibende Behandlungslösungsstärke von 3 g Azaconazol pro Liter ausgewählt wurde, wurden die Wirkstoffformulierungen mit den jeweils geeigneten Lösungsmitteln verdünnt. Gleichzeitig wurde radioaktiv markierter Wirkstoff entsprechend zubereitet, um die Analysenverfahren zu erleichtern. Die Zusammensetzung der Azaconazol enthaltenden Behandlungslösungen ist in Tabelle 1 angegeben. Unter Anwendung identischer Verdünnungsverhältnisse wurden aus den Blindformulierungen Blindbehandlungslösungen hergestellt.

Tabelle 1: Die Zusammensetzung der als Wirkstoff Azaconazol enthaltenden und zur Tauchbehandlung und Imprägnierungsbehandlung von Buchenholzblöcken verwendeten Behandlungslösungen. Anfängliche Wirkstoffkonzentration von 3000 ppm. Raumtemperatur.

	Flüssig- keit	Stammlösung A	B	H ₂ O ad	White Spirit ad	Xy- len ad
Formulierung 2	15 g	12,5 ml	–	250 ml	–	–
Formulierung 6	15 g	12,5 ml	–	250 ml	–	–
Ölbasis-I	75 ml	–	25 ml	–	250 ml	–
Ölbasis-II	75 ml	–	25 ml	–	–	250 ml
Ölbasis-III	75 ml	–	25 ml	–	–	250 ml

Stammlösung A: 100 μg ^{14}C -Azaconazol/ml destillierten Wassers

Stammlösung B: 50 μg ^{14}C -Azaconazol/ml White Spirit

Formulierung der Ölbasis-I- und Ölbasis-II-Flüssigkeit:

10 g Azaconazol
50 g Kolophoniumharz
50 g Dibutyl-phthalat
100 ml Polysolvan O®
White Spirit ad 1000 ml.

Formulierung der Ölbasis-III-Flüssigkeit:

10 g Azaconazol
50 g Dibutyl-phthalat
100 ml Polysolvan O®
White Spirit ad 1000 ml.

Methoden

A. Tauchbehandlung

Die feuchtigkeitskonditionierten Holzblöcke wurden einzeln in vorgewogene und markierte 50-ml-Bechergläser eingelegt, und ihre Masse wurde aufgezeichnet. Fünf Blocks wurden 24 h lang bei 120 °C getrocknet, um den Wassergehalt entsprechend 52% relativer Luftfeuchte überprüfen zu können. Für jede Konservierungsmittel-Zeit-Kombination wurden drei Würfel vorgesehen; für jede Konservierungsmittel-Zeit-Kombination wurde auch ein Würfel zur Blindbehandlung einbezogen. Die Blöcke wurden aus ihren Bechergläsern herausgenommen, worauf einem jeden der Bechergläser eine 15-ml-Portion der ausgewählten Behandlungslösung zugesetzt wurde. Das Anfangsgewicht der Behandlungslösung wurde aufgezeichnet. Die Blöcke wurden in die Lösungen eingetaucht und mittels des Auflegens der Spitze einer in einem Gestell eingespannten Pasteur-Pipette vollständig eingetaucht gehalten. Bechergläser, die ein Konservierungsmittel des organischen Lösungsmitteltyps enthielten, wurden zwecks Reduzierung von Verdunstungsverlusten mit Parafilm bedeckt. Nach den ausgewählten Kontaktzeitintervallen, d. h. nach 1 h, 4 h oder 24 h wurden die Blöcke aus der Lösung herausgenommen und in die Klemmvorrichtungen eingespannt, um abzutropfen. Nach 15...30 min wurde dieser Behandlungsschritt als vollendet angesehen. Nunmehr wurde die Endmasse der Behandlungslösung bestimmt. Nach zweistündigem Lufttrocknen wurden die behandelten Blocks in vorgewogene und mit Etiketten versehene Bechergläser umgesetzt und zur Lagerung in den bei 52% relativer Luftfeuchte gehaltenen Exsikkator überführt. Der Exsikkator wurde in regelmäßigen Abständen entlüftet, um in den gasförmigen Zustand übergegangene Lösungsmittel zu entfernen.

Probenanalyse

Behandlungslösungen

Der Radioaktivitätsgrad der Behandlungslösungen wurde vor und nach der Tauchbehandlung mittels Flüssig-Szintillationszählung (LSC) ermittelt. Lösungs-Aliquote von 1 ml waren mit 10 ml Insta-Gel II (Packard) Szintillator-Cocktail perfekt mischbar. Verwendet wurde ein mikroprozessorgesteuertes Packard Tri-Carb 4530 Flüssig-Szintillationsspektrometer mit automatischer Lösung und automatisch erfolgenden Lumineszenz-Korrekturen sowie Umrechnungen von Zählimpulsen

Holzblöcke

Auf der Oberfläche der Blöcke wurden parallel zur Holzfaserrichtung fünf aufeinanderfolgende 2-mm-Zonen markiert. Die Blöcke wurden in eine Hobelbank eingespannt, worauf jede 2-mm-Zone durch Raspeln entfernt wurde. Der abgeraspelte Holzstoff wurde auf einer an der Hobelbank befestigten Plastfolie gesammelt.

Pro 2-mm-Abschnitt wurden vierfache 50-mg-Aliquote in Combusto-Kegel (Packard) eingewogen und in einer Packard 306B Probenverbrennungsvorrichtung verbrannt. Das so erzeugte $^{14}\text{CO}_2$ wurde in Carbo-Sorb-II (Packard) (7 ml) aufgefangen und mit der oben beschriebenen Ausrüstung in Permafluor V (Packard) (12 ml) radiochemisch ausgezählt.

Berechnungen

Die von der Behandlungslösung in das Holz übergegangene Menge an Wirkstoff wurde, ausgehend von der Radioaktivitäts-Massenbilanz, nach der Gleichung

$$W_i \cdot v \cdot \text{dpm}_i = W_f \cdot v \cdot \text{dpm}_f + \text{dpm}_t \quad (1)$$

berechnet, wobei W_i der Anfangsmasse der Behandlungslösung (g) entspricht, W_f entspricht der Masse der Behandlungslösung (g) nach dem Eintauchen, dpm_i und dpm_f sind die Radioaktivitätsniveaus (dpm/ml) bei diesen Verfahrensschritten, v ist das spezifische Volumen (ml/g) der Behandlungslösung, und dpm_t ist die Gesamtmenge der während des Eintauchens aus der Lösung übergegangenen Radioaktivität. Unter Verwendung der Beziehung zwischen den Radioaktivitätsniveaus der anfänglichen Behandlungslösung, dpm_i (dpm/ml), und ihrer Wirkstoffkonzentration, c_i ($\mu\text{g/ml}$), wurde der Gesamt-Wirkstoffübergang ermittelt aus

$$X = \text{dpm}_t \cdot c_i \cdot \frac{1}{\text{dpm}_i} \quad (2)$$

des weiteren durch Ausdrücken der Wirkstofflast pro Masseinheit Trockenholz-Äquivalent, W_b (g), und Zusammenfassen der Gleichungen (1) und (2):

$$X/W_b = (W_i \cdot \text{dpm}_i - W_f \cdot \text{dpm}_f) \cdot v \cdot c_i \cdot \frac{1}{\text{dpm}_i} \cdot \frac{1}{W_b} \quad (\text{in } \mu\text{g/g}) \quad (3)$$

Tabelle 2: Menge an Azaconazol ($x \pm 1$ S.D.), ausgedrückt in **mg pro Gramm absolut trockenen Holzäquivalents**, übergegangen in Buchenblöcke während des Eintauchens über verschiedene Zeitintervalle in drei verschiedenen Wirkstoffformulierungen. Diese Mengen wurden aus der Massenbilanz von Azaconazol in den Behandlungslösungen vor und nach dem Eintauchen berechnet. Anzahl der Wiederholungen = 3. Anfangskonzentration der Behandlungslösung: 3 g Wirkstoff/Liter. Raumtemperatur.

	t = 1 h	t = 4 h	t = 24 h
Wäßrige			
Formulierung 2	0,608 ($\pm 0,008$)	1,019 ($\pm 0,039$)	1,858 ($\pm 0,297$)
Formulierung 6	0,924 ($\pm 0,162$)	0,952 ($\pm 0,119$)	1,810 ($\pm 0,376$)
Organisches Lösungsmittel			
Ölbasis I	0,530 ($\pm 0,085$)	0,835 ($\pm 0,012$)	1,643 ($\pm 0,018$)
Ölbasis II	0,212 ($\pm 0,042$)	0,279 ($\pm 0,069$)	0,510 ($\pm 0,076$)

Tabelle 3: Menge an Azaconazol a.i. Formulierung ($x \pm 1$ S.D.), ausgedrückt in **ml pro Gramm absolut trockenen Holzäquivalents**, übergegangen in Buchenblöcke während des Eintauchens über verschiedene Zeitintervalle in drei verschiedenen Wirkstoffformulierungen. Anzahl der Wiederholungen = 3. Anfangskonzentration der Behandlungslösung: 3 g Wirkstoff/Liter. Raumtemperatur.

	t = 1 h	t = 4 h	t = 24 h
Wäßrige			
Formlg. 2	0,164 ($\pm 0,023$)	0,280 ($\pm 0,023$)	0,588 ($\pm 0,051$)
Formlg. 6	0,207 ($\pm 0,067$)	0,278 ($\pm 0,040$)	0,471 ($\pm 0,063$)
Organisches Lösungsmittel			
Ölbasis I	0,110 ($\pm 0,016$)	0,157 ($\pm 0,021$)	0,229 ($\pm 0,003$)
Ölbasis II	0,102 ($\pm 0,021$)	0,130 ($\pm 0,024$)	0,232 ($\pm 0,027$)

Tabelle 4: Festgestellte Azaconazol-Konzentration ($\bar{x} \pm 1 \text{ S.D.}$), ausgedrückt in **mg pro ml imprägnierte Lösung**, in der Lösung, die während des über verschiedene Zeitintervalle hinweg erfolgenden Eintauchens in drei verschiedene Wirkstoffformulierungen in Buchenholzblöcke übergegangen ist. Anzahl der Wiederholungen = 3. Anfangskonzentration der Behandlungslösung: 3 g Wirkstoff/Liter. Raumtemperatur.

	t = 1 h	t = 4 h	t = 24 h
Wäßrige			
Formlg. 2	3,737 ($\pm 0,468$)	3,755 ($\pm 0,223$)	3,145 ($\pm 0,236$)
Formlg. 6	4,654 ($\pm 0,710$)	3,463 ($\pm 0,077$)	3,944 ($\pm 1,061$)
Organisches Lösungsmittel			
Ölbasis I	4,826 ($\pm 0,080$)	5,389 ($\pm 0,688$)	7,161 ($\pm 0,387$)
Ölbasis II	2,089 ($\pm 0,254$)	2,118 ($\pm 0,171$)	2,189 ($\pm 0,079$)

Tabelle 5: Menge an Azaconazol als Wirkstoff, nachgewiesen in verschiedenen Eindringtiefen in Buchenholzblöcken, die 1 h lang in drei verschiedene Wirkstoffformulierungen eingetaucht worden sind. Kumulative Konzentration über den ganzen Block. Anfangskonzentration der Behandlungslösung: 3 g Wirkstoff/Liter. Raumtemperatur.

	Eindringtiefe 0 ... 2 mm	2 ... 4 mm	4 ... 6 mm	6 ... 8 mm	8 ... 10 mm	Ganzer Block
	a)	a)	a)	a)	a)	b)
Formlg. 2	1,687	0,313	0,307	0,302	0,249	0,608
Ölbasis I	1,384	0,338	0,197	0,190	0,191	0,572

^{a)} Konzentration in mg Azaconazol als Wirkstoff pro Gramm Holz bei 52 % relativer Luftfeuchtigkeit

^{b)} Konzentration in mg Azaconazol als Wirkstoff pro Gramm absolut trockenen Holz-Äquivalents

B. Imprägnationsbehandlung

Die getrockneten Holz-Prüfstücke wurden zu 5 Sätzen von 15 Kieferblöcken und zu 5 Sätzen von 15 Buchenblöcken, ein Satz für jede Formulierungsart, gruppiert. Eine ausgewählte Gruppe wurde in einem Becherglas gesammelt, mit einem Gewicht als Ballast bedeckt und in einen Vakuum-Exsikkator eingebracht. Der Druck wurde mittels einer Leybold-Heraeus S8A-Vakuumpumpe auf 10^{-3} mm Hg reduziert. Nach 15 min wurden 200 ml der ausgewählten Behandlungslösung durch einen zum Becherglas führenden Schlauch in den Exsikkator eingeleitet. Übermäßige Schaumbildung wurde vermieden. Nachdem die Blöcke bedeckt waren, wurde das Vakuum aufgehoben. Das Becherglas wurde aus dem Exsikkator herausgenommen und zwecks Vollendung der Imprägnierung 2 h lang stehengelassen. Sodann wurden die Blöcke aus der Behandlungslösung herausgehoben, 1 min lang zum Abtropfen gehalten und gewogen (Masse nach der Behandlung: W_t). Die Blöcke wurden 4 h lang unter einem Abzug bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Fünf Blöcke wurden zufallsverteilt für die Analyse entnommen, während die übrigen Blöcke bei 25°C im Dunkeln zum Zwecke der Fixierung aufbewahrt wurden: fünf Blöcke wurden über 2 Wochen, und fünf Blöcke für 7 Wochen gelagert. Die dargelegte Vorgehensweise wurde bei jeder der 10 Holz-Formulierungsart-Kombinationen absolviert.

Wirkstoffbestimmung

Holzprüfstück

Die Wirkstoffkonzentration in den Holzblöcken unmittelbar nach der Behandlung wurde mittels Radioassay bestimmt. Die Blöcke wurden in eine Hobelbank eingespannt, worauf eine symmetrische Hälfte durch Raspeln abgetragen wurde. Die Raspelspäne wurden auf einer Plastfolie gesammelt und gründlich homogenisiert. Vierfache 50-mg-Aliquote wurden in Combust-Kegel (Packard) eingewogen und in einer Packard 306B — Probenverbrennungsanlage verbrannt. Das erzeugte $^{14}\text{CO}_2$ wurde in Carbo-Sorb II (Packard) (7 ml) aufgefangen und gemäß der bereits gegebenen Beschreibung in Permafluor V (Packard) (12 ml) einer Radioaktivitätsbestimmung unterzogen.

Alternativ hierzu wurden die Raspelspäne in einem Lösungsmittel — Dichlormethan für mit Ölbasis-Formulierungen behandelte Blöcke und Methanol für Blöcke, die in mit Wasser verdünnbaren Formulierungen behandelt wurden — extrahiert, wobei ein Lösungsmittel:Feststoff — Verhältnis von 20:1 (V:M) eingehalten wurde. Es wurden vier über eine 24-h-Periode verteilte aufeinanderfolgende Extraktionen vorgenommen. Die Extrakte wurden zusammengefaßt, auf ein bekanntes Volumen eingestellt und gemäß vorstehender Beschreibung unter Verwendung von Insta-Gel II (Packard) als Szintillationscocktail einer Radioaktivitätsmessung unterzogen, wobei der Cocktail direkt zu 1-ml-Aliquoten der Methanol-Extrakte oder zum Lösungsmittel-Evaporationsrückstand von 1-ml-Aliquoten der Dichlormethan-Extrakte zugesetzt wurde.

Die **errechnete Konzentration von Azaconazol** im Holz, L_w (g Wirkstoff/kg Holz), wurde folgendermaßen gewonnen:

$$L_w = U \cdot C_0 \cdot \frac{1}{d_0} \cdot \frac{1}{W_0} \quad (1)$$

dabei entspricht U der Behandlungslösungsaufnahme (in der g pro Prüfblock), C_0 ist die Wirkstoffkonzentration in der Behandlungslösung (in g pro Liter), d_0 ist die Dichte dieser Lösung (in kg pro Liter), und W_0 ist die Masse des Prüfblockes (in g).

Andererseits kann die Azaconazol-Beladung auch auf einer Volumenbasis ausgedrückt werden (kg Wirkstoff/m³ Holz):

$$L_V = U \cdot C_0 \cdot \frac{1}{d_0} \cdot \frac{1}{V} \quad (2)$$

wobei V dem Volumen der Holzblöcke (6 cm³) entspricht.

Die **ermittelte Azaconazol-Konzentration im Holz**, unmittelbar nach der Behandlung, wurde durch Messung der Radioaktivitätsniveaus gewonnen.

Tabelle 6: Die Masse der Prüflöcke, die Aufnahme von Azaconazol-Formulierung während der Imprägnierung und die Wirkstoffkonzentration — ausgedrückt in g pro kg Holz oder in kg pro m³ Holz — errechnet aus der Aufnahme oder ermittelt durch Radioassay ($\bar{x} \pm 1$ S. D.). Die ermittelten Azaconazol-Konzentrationen wurden dem multiple range test nach Duncan unterzogen.

Holz-art	Formulierung	Absoluttrockenmasse der Blöcke, W ₀ (g)	Behandlungslösungsaufnahme, U (g/Block)	Errechnete Azaconazolkonzentration		Ermittelte Azaconazolkonzentration	
				g Wirkst./kg	g Wirkst./m ³	g Wirkst./kg	g Wirkst./m ³
KIEFER	Ölbasis II	3,00 (±0,14)	2,51 (±0,18)	2,92 (±0,29)	1,46 (±0,10)	2,93 (±0,23)	1,48 (±0,14)
	Ölbasis III	3,03 (±0,11)	2,54 (±0,20)	2,98 (±0,27)	1,50 (±0,12)	2,97 (±0,34)	1,49 (±0,17)
	Formulierung 6	3,03 (±0,12)	4,13 (±0,20)	4,10 (±0,24)	2,06 (±0,10)	4,21 (±0,17)	2,13 (±0,08)
	Formulierung 9	3,04 (±0,14)	4,13 (±0,25)	4,09 (±0,37)	2,06 (±0,12)	4,23 (±0,53)	2,19 (±0,21)
	Formulierung 17	3,05 (±0,12)	4,19 (±0,23)	4,12 (±0,26)	2,09 (±0,12)	4,31 (±0,30)	2,22 (±0,13)
BUCHE	Ölbasis II	3,43 (±0,15)	1,84 (±0,18)	1,87 (±0,20)	1,07 (±0,10)	1,84 (±0,22): B	1,04 (±0,10)
	Ölbasis III	3,54 (±0,16)	2,01 (±0,21)	2,01 (±0,23)	1,19 (±0,12)	1,80 (±0,25): B	1,04 (±0,12)
	Formulierung 6	3,42 (±0,09)	3,43 (±0,36)	3,01 (±0,31)	1,71 (±0,18)	3,10 (±0,38): A	1,76 (±0,22)
	Formulierung 9	3,49 (±0,10)	3,45 (±0,56)	3,01 (±0,52)	1,72 (±0,28)	3,05 (±0,62): A	1,77 (±0,32)
	Formulierung 17	3,49 (±0,08)	3,50 (±0,30)	3,00 (±0,22)	1,75 (±0,15)	3,21 (±0,30): A	1,85 (±0,20)

D. Wirksamkeit

Ausführungsbeispiel VII

I. EXPERIMENTELLE VORGEHENSWEISE

I.1. Materialien

a) Prüfpilz

Coriolus versicolor 863 A oder **Coniophora puteana** wurden auf Malzagar bei 25°C in Petrischalen von 120 mm Durchmesser angebaut. In der Prüfung wurden 20 Tage alte Kulturen verwendet.

b) Prüflholz:

Als Prüfmaterial wurden Holzblöcke (5 x 2 x 0,6 cm) (Buche oder Kiefer) verwendet.

c) Prüflösungen:

Prüflösungen wurden hergestellt, indem eine gewünschte Menge der betreffenden Formulierung in destilliertem Wasser oder Xylen aufgelöst wurde.

I.2. Methoden

a) Behandlungen der Holzblöcke mit Konservierungsmitteln

Die Prüflöcke wurden 18 h lang bei 100...110°C im Trockenschrank getrocknet, in einem Exsikkator abgekühlt und gewogen (Anfangstrockenmasse).

Die Prüflöcke wurden in eine Petrischale eingelegt und in einem Vakuum-Exsikkator überführt. Der Druck wurde vermittels einer Wasserstrahlpumpe auf 40 mbar reduziert, und die Blöcke wurden vermittels eines zur Petrischale führenden Schlauches mit der Konservierungsmittellösung oder der Blanklösung imprägniert.

Nachdem die Blöcke gut bedeckt waren, wurde das Vakuum aufgehoben, die Petrischale wurde aus dem Exsikkator entnommen und vier Stunden stehengelassen, um eine Sättigung und Sterilisierung der Blöcke zu bewirken. Kontrollblöcke wurden in einer ähnlich sterilen Weise durch Imprägnieren des Holzes mit einer Blindlösung behandelt.

Die Blöcke wurden mit sterilem Filterpapier tamponiert und unter sterilen Bedingungen gewogen (Masse nach der Behandlung). Sodann wurde die Menge des von den Blöcken aufgenommenen Konservierungsmittels berechnet (d. h. Konservierungsmittel im Holz).

b) Inokulation der Blöcke

Nach sechstägigem Trocknen in einer Laminarluftströmungskammer wurden die Blöcke in die Inokulum-Petrischalen überführt und dem Angriff von **Coriolus versicolor** oder **Coniophora puteana** ausgesetzt, indem zwei Blöcke — einer mit Konservierungsmittel behandelt, der andere als unbehandelter Kontrollblock — in der Petrischale auf einen Rahmen aus

c) Prüfdauer

Die Prüflöcke wurden dem pilzlichen Angriff über einen Zeitraum von 8 Wochen bei einer Temperatur von 25°C ausgesetzt. Zur Vermeidung von Austrocknung wurden die Petrischalen gemeinsam in einem Kunststoffbehälter untergebracht.

d) Prüfung der Prüflöcke nach dem pilzlichen Angriff

Die Blöcke wurden von anhaftendem Myzel befreit, 18h lang bei 100... 110°C im Trockenschrank getrocknet, in einem Exsikkator abgekühlt und gewogen (End-Trockenmasse).

II. ERGEBNISSE

Tabelle 7 veranschaulicht die toxischen Schwellen für die wäßrigen Lösungen und die auf Öl basierenden Gemische. Als toxische Schwelle im vorliegenden Sinne gilt jene Menge an Azol pro m³ Holz, welche das Holz in einem solchen Ausmaß vor Zersetzung bewahrt, daß es zu einem Masseverlust von nur 3% kommt.

Der prozentuale Masseverlust ergibt sich aus der Formel

$$\frac{\text{Anfangstrockenmasse} - \text{Endtrockenmasse}}{\text{Anfangstrockenmasse}} \times 100$$

und die Menge der pro m³ Holz absorbierten Prüfverbindung ergibt sich aus der Formel

$$(\text{Masse nach der Behandlung} - \text{Anfangstrockenmasse}) \times \frac{C_{\text{Lös}}}{d_{\text{Lös}}}$$

wobei C_{Lös} und d_{Lös} der Konservierungsmittelkonzentration in der Prüflösung bzw. der Dichte der Prüflösung entsprechen.

Da es unrealistisch ist, die exakte Menge von Azol/m³ Holz zu definieren, welche das Holz in einer Weise vor der Zersetzung bewahrt, daß es zu einem Masseverlust von genau 3% kommt, wird in Tabelle 7 der Bereich angegeben, in welchem diese exakte Menge enthalten ist. Dieser genannte Bereich wird durch eine niedrige Menge begrenzt, d.h. die höchste geprüfte Menge, bei der mehr als 3% Masseverlust auftreten, sowie durch eine höhere Menge begrenzt, d.h. die niedrigste geprüfte Menge, bei der weniger als 3% Masseverlust auftreten.

Tabelle 7: Toxische Schwelle

verdünnt mit		Coriola versicolor	Coniophora puteana
		kg Azaconazol/m ³	kg Azaconazol/m ³
Formulierung 2	Wasser	0,031 ... 0,057	0,537 ... 0,823
Formulierung 6	Wasser	0,033 ... 0,061	0,547 ... 0,742
Ölbasis I	Xylen	0,069 ... 0,143	0,940 ... 1,222