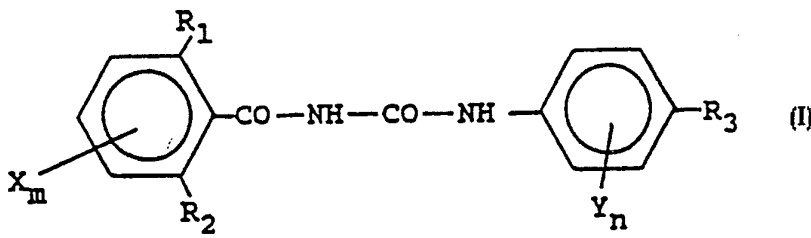


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : A01N 47/34 // (A01N 47/34, 43:653, 47:04)</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/17664</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. August 1994 (18.08.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00185</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Januar 1994 (25.01.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 03 012.2 3. Februar 1993 (03.02.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DES-OWAG MATERIALSCHUTZ GMBH [DE/DE]; Roßstrasse 76, D-40476 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): METZNER, Wolfgang [DE/DE]; Windmühlenstrasse 53, D-47800 Krefeld (DE). WEGEN, Hans-Werner [DE/DE]; Nießenstrasse 25, D-47800 Krefeld (DE). PALLASKE, Michael [DE/DE]; Adolf-Kolping-Strasse 22, D-47906 Kempen (DE). SIMONIN, Jean, Brice [FR/FR]; 31, rue Cardinet, F-75017 Paris (FR). STIEFBOLD, Maurice [FR/FR]; Ville Adixkidekin, Route d'Aranques, F-64200 Bassassurry (FR).</p> <p>(74) Anwalt: LAUER, Dieter; Solvay Deutschland GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: AGENT FOR PROTECTING TECHNICAL MATERIALS, ESPECIALLY TIMBER AND TIMBER MATERIALS</p> <p>(54) Bezeichnung: MITTEL ZUM SCHUTZ TECHNISCHER MATERIALIEN, INSBESONDERE HOLZ UND HOLZWERKSTOFFE</p>		
 <p style="text-align: right; margin-right: 50px;">(I)</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to an agent for protecting technical materials, especially timber and timber materials, from damage or destruction by biological pests, especially timber-eating insects, based on at least one active insecticidal agent with at least one diluent or solvent and possibly at least one organic chemical binder, possibly at least one further agent and possibly other processing auxiliaries and additives, in which the active insecticidal agent (component I) is at least one benzoyl-urea compound of the general formula (I) and is contained in the agent mixed with a quantity generating a synergetic action of at least one triazole fungicide (component II). The present invention also relates to a process for protecting technical materials, especially timber and timber materials, from damage or destruction by biological pests, especially timber-eating insects, and the use of the timber protective agent of the invention.</p>		

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zum Schutz technischer Materialien, insbesondere Holz und Holzwerkstoffe, vor Schädigung oder Zerstörung durch biologische Schädlinge, insbesondere holzfressende Insekten, auf Basis mindestens eines insektiziden Wirkstoffes neben mindestens einem Verdünnungs- und/oder Lösungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einem organisch-chemischen Bindemittel, gegebenenfalls mindestens einem weiteren Wirkstoff sowie gegebenenfalls weiteren Verarbeitungshilfs- und Zusatzmitteln, wobei das Mittel dadurch gekennzeichnet ist, daß der insektizide Wirkstoff (Komponente I) mindestens eine Benzoylhamstoffverbindung der allgemeinen Formel (I) ist und im Gemisch mit einer synergistischen Wirkung erzeugenden Menge mindestens eines Triazol-Fungizides (Komponente II) in dem Mittel enthalten ist. Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zum Schutz technischer Materialien, insbesondere Holz und Holzwerkstoffe, vor Schädigung oder Zerstörung durch biologische Schädlinge, insbesondere Holzfressende Insekten, sowie die Verwendung des erfindungsgemäßen Holzschutzmittels.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Mittel zum Schutz technischer Materialien,
insbesondere Holz und Holzwerkstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zum Schutz technischer Materialien, insbesondere Holz und Holzwerkstoffe, vor Schädigung oder Zerstörung durch biologische Schädlinge, insbesondere holzfressende Insekten, auf Basis mindestens eines insektiziden Wirkstoffes, neben mindestens einem Verdünnungs- und/oder Lösungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einem organisch-chemischen Bindemittel, gegebenenfalls mindestens einem weiteren Wirkstoff sowie gegebenenfalls weiteren Verarbeitungshilfs- und Zusatzmitteln. Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren eine Verfahren zum Schutz technischer Materialien, insbesondere Holz und Holzwerkstoffe, vor Schädigung oder Zerstörung durch biologische Schädlinge, insbesondere holzfressende Insekten, sowie die Verwendung des erfindungsgemäßen Holzschutzmittels.

Im Pflanzenschutz wird seit längerem erfolgreich eine neue Wirkstoffgruppe, die sogenannten Chitinsynthesehemmer, zur Bekämpfung saugender und beißender Insekten eingesetzt. Es handelt sich dabei um insektizid wirkende substituierte Benzoylharnstoffverbindungen, insbesondere auch substituierte N-Aroyl-N'-phenyl-harnstoffverbindungen.

Der spezifische Wirkungsmechanismus dieser Verbindungsklasse liegt darin, daß die vorgenannten substituierten Benzoylharnstoffverbindungen als Chitinsynthesehemmer in die Entwicklung, d. h. insbesondere in die larvalen Stadien von Insekten eingreifen. Dabei sind nicht nur die Häutungsstadien der Larve eines Schadinsekts betroffen, sondern auch die Metamorphose mit der Ausbildung einer Puppe bzw. eines fertigen Insekts

wird beeinflusst, wobei die morphologischen Veränderungen in diesem Entwicklungsstadium ebenfalls zur Abtötung des Insekts führen. Aufgrund dieses Wirkungsmechanismus zeigen die Chitinsynthesehemmer im allgemeinen keinen Einfluß auf adulte Tiere.

Durch ihren Eingriff in die Chitinbildung unterscheidet sich diese neue Wirkstoffgruppe wesentlich von konventionellen Insektiziden, wie beispielsweise Cholinesterasehemmern oder den das Nervensystem von Insekten schädigenden Pyrethroiden, wobei die betreffenden substituierten Benzoylharnstoffverbindungen gegenüber diesen konventionellen Insektiziden entscheidende Vorteile aufweisen, da sie meist toxikologisch unbedenklich, hoch selektiv und nützlingsschonend sind.

Die vorgenannten Benzoylharnstoffverbindungen sind vorwiegend Fraßinsektizide, d. h. ihre Aufnahme erfolgt über den Resorptionsweg eines Insekts. Eine kontaktinsektizide Wirksamkeit konnte bei den üblichen Anwendungskonzentrationen nur in sehr geringem Maße festgestellt werden, weshalb eine schädigende Stoffaufnahme durch Nutzinsekten, die lediglich mit dem Insektizid in Berührung kommen, weitgehend ausgeschlossen werden kann. Diese nutzinsektenschonende Eigenschaft und die wesentliche Einengung der biologischen Wirkung der Chitinsynthesehemmer auf Organismen, die über ein chitinhaltiges Außenskelett verfügen, sind die besonderen Vorteile der neuen Wirkstoffgruppe.

Insbesondere wegen dieser hohen Selektivität und keiner nachweisbaren Warmblütertoxizität wurde bereits vorgeschlagen, die Anwendung von Chitinsynthesehemmern über den reinen Pflanzenschutz hinaus auszudehnen. Es wurden beispielsweise als Wirkstoffe aus der Verbindungsklasse der substituierten Benzoylharnstoffverbindungen die

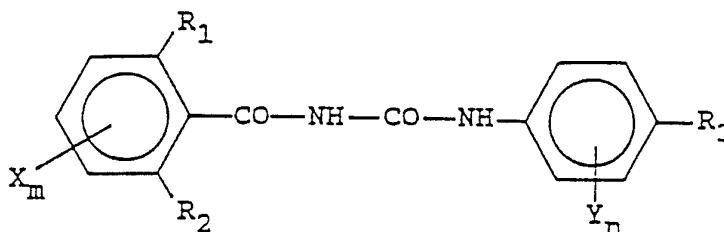
Pflanzenschutzinsektizide Dimilin (Diflubenzuron) und Alsystin (Triflumuron) in ihrer Wirkung auf verschiedene Holzschädlinge getestet, wobei jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse hinsichtlich wirksamer Anwendungskonzentrationen und Wirkungsbreite der getesteten Benzoylharnstoffe erhalten werden konnten.

Weiterhin ist aus der europäischen Patentanmeldung 0 275 132 bekannt, die insektizide Benzoylharnstoffverbindung Flufenoxuron als Chitinsynthesehemmer gegen holzzerstörende Termiten einzusetzen.

Ein Holzschutzmittel auf Basis der bekannten Benzoylharnstoffverbindungen mit einem breiten Anwendungsbereich ist jedoch bisher nicht aus dem Stand der Technik bekannt. Dies hat insbesondere folgende Gründe: Die Eindringtiefe von Holzschutzmitteln beträgt üblicherweise im Streich-, Sprüh- und Tauchverfahren nur wenige Millimeter. Ein insektizider Wirkstoff muß daher in der Lage sein, eindringende Holzzerstörer innerhalb dieses Tränkbereiches des Holzes abzutöten. Herkömmliche Insektizide wie die häufig im Holzschutz verwendeten Pyrethroide sind hoch- und schnellwirksame Verbindungen, die in korrekter Dosierung einen sicheren Schutz bieten. Chitinsynthesehemmer wie Flufenoxuron sind langsam wirkende Fraßgifte, die nur auf das noch nicht vollentwickelte Insekt und nur unter der Voraussetzung, daß vom Schadorganismus eine hinreichend hohe Wirkstoffmenge aufgenommen wird, wirken. Diese Eigenschaften der Chitinsynthesehemmer machten ihren Einsatz im Holzschutz bislang unmöglich. Tiere, die ohne Häutung bzw. Metamorphose, d. h. ohne ein Entwicklungsstadium mit Ausbildung einer neuen Chitincuticula, die dünne Schutzzone durchfressen, werden nicht abgetötet und setzen im Inneren des Holzes ihren Schadfraß ungehindert fort.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Mittel zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen bereitzustellen, in dem die vorgenannten substituierten Benzoylharnstoffverbindungen, insbesondere substituierte N-Aroyl-N'-phenyl-harnstoffverbindungen, als wirksame Insektizide mit den beschriebenen vorteilhaften Wirkungen eingesetzt werden können. Es sollte dabei außerdem eine Formulierung gefunden werden, die zu einer Verbesserung der Wirksamkeit der neuen Wirkstoffe gegen holzschädigende und -zerstörende Insekten führt, wobei die Anwendungskonzentrationen der Chitinsynthesehemmer möglichst gering sein sollten.

Es wurde nun ein Mittel zum Schutz technischer Materialien, insbesondere Holz und Holzwerkstoffe, gefunden, mit dem die vorgenannte Aufgabe gelöst wird. Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel, das als insektiziden Wirkstoff (Komponente I) mindestens eine Benzoylharnstoffverbindung der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

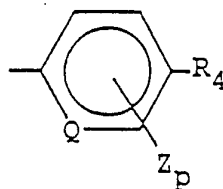
R_1 ist ein Halogen- oder Wasserstoffatom,

R_2 ist ein Halogenatom,

X ist ein Wasserstoffatom, Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe und/oder eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkoxygruppe,

wobei Halogen jeweils für Fluor, Chlor und/oder Brom steht,

- m hat den Wert 1, 2 oder 3, wobei die Substituenten X gleich oder verschieden sind,
- Y stellt ein Wasserstoffatom, Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe und/oder eine Alkoxygruppe dar, wobei Halogen für Fluor, Chlor und/oder Brom steht,
- n weist den Wert 1, 2, 3 oder 4 auf, wobei die Substituenten Y gleich oder verschieden sind,
- R₃ steht für ein Halogenatom oder eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe, wobei Halogen für Fluor, Chlor und/oder Brom steht, oder R₃ ist eine Gruppe der Formel -OR, in der R eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe darstellt und Halogen für Fluor, Chlor und/oder Brom steht, oder R ist ein substituierter Phenylrest der Formel

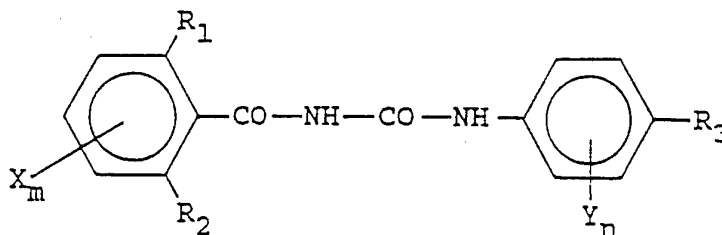


worin Z ein Wasserstoffatom, Halogenatom, eine Alkyl-, Halogenalkyl-, Polyhalogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy- und/oder Polyhalogenalkoxygruppe bedeutet und p den Wert 1, 2, 3 oder 4 hat, wobei die Substituenten Z gleich oder verschieden sind und Halogen für Fluor, Chlor und/oder Brom steht; R₄ ist ein Halogenatom oder eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe, wobei Halogen Fluor, Chlor und/oder Brom bedeutet, und Q steht für die Gruppe CH oder ein Stickstoffatom,

enthält, wobei dieser insektizide Wirkstoff (Komponente I) im Gemisch mit einer synergistischen Wirkung er-

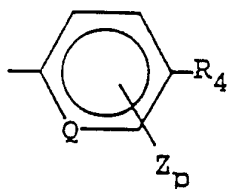
zeugende Menge mindestens eines Triazol-Fungizides (Komponente II) in dem Mittel enthalten ist.

Besonders bevorzugt wird als Komponente I mindestens eine Benzoylharnstoffverbindung der allgemeinen Formel



eingesetzt, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- R_1 ist ein Fluor, Chlor- oder Wasserstoffatom,
- R_2 bedeutet ein Fluor- oder Chloratom,
- X steht für Wasserstoff, wobei m den Wert 3 hat
- Y stellt ein Wasserstoff-, Fluor- und/oder Chloratom dar,
- n weist den Wert 1, 2, 3 oder 4 auf, wobei die Substituenten Y gleich oder verschieden sind,
- R_3 steht für ein Fluor- oder Chloratom oder eine Gruppe der Formel $-OR$, in der R eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe mit bis zu 6 C-Atomen darstellt, oder R ist ein substituierter Phenylrest der Formel



worin Z ein Wasserstoff, Fluor- und/oder Chloratom bedeutet und p den Wert 1, 2, 3 oder 4, wobei die Substituenten Z gleich oder verschieden sind; R_4 steht für eine durch mindestens ein Halogenatom sub-

stituierte Alkylgruppe mit bis zu 6 C-Atomen, wobei die vorgenannten Halogenatome vorzugsweise Fluor und/ oder Chlor sind, und Q steht für die Gruppe CH oder ein Stickstoffatom.

Es wurde dabei festgestellt, daß zur Ausrüstung von Holz gegen holzfressende Schadinsekten mit den vorgenannten substituierten Benzoylharnstoffverbindungen allein eine wirksame Auftragsmenge des Insektizids von mindestens 3 g/m² erforderlich ist, während hingegen durch die erfindungsgemäße synergistische Kombination mit einem Triazol-Fungizid eine überraschende Wirkungssteigerung von mindestens 100 % erreicht werden kann, wobei diese Wirkungssteigerung von der Menge an eingesetztem Triazol-Fungizid sowie insbesondere von der ausgewählten fungiziden Triazolverbindung selbst abhängig ist. Das Einfressen der Larven holzzerstörender Insekten kann dadurch in zufriedenstellender Weise verhindert werden. Das Ausmaß des synergistischen Effekts ist dabei im Konzentrationsbereich von 0,6 bis 0,8 Gewichtsprozent bei Azaconazol am stärksten ausgeprägt.

Die durchgeführten Versuche zur Ermittlung der synergistischen Wirksamkeit des erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoffgemisches haben einen weiteren überraschenden Effekt aufgezeigt, der bewirkt, daß die Larven schon im ersten Stadium ihrer Existenz, in dem noch keine Häutung mit Ausbildung einer neuen Chitincuticula erfolgt, geschädigt und abgetötet werden. Eine Untersuchung des Magen-Darm-Traktes der toten und geschädigten Tiere ergab Hinweise auf eine Beeinträchtigung des Chitinnetzes (peritrophische Membran), das den Darminhalt von holzzerstörenden Insekten normalerweise umgibt, um die Darmwand vor Verletzung durch Holzsplitter zu schützen. Durch die synergistische Kombination von Triazol-Fungiziden mit den erfindungsgemäß eingesetzten Benzoylharnstoffverbin-

dungen kommt es also zu einer überadditiven Steigerung der Wirksamkeit der insektiziden Komponente, die überraschenderweise dazu führt, daß - im Gegensatz zur Anwendung von beispielsweise Flufenoxuron allein - die Bildung der peritrophischen Membran bereits im frühen Larvenstadium behindert wird, wodurch eine Vorschädigung des Schadinsekts über den Magen-Darm-Trakt auch ohne Häutung erzielt wird, so daß das Eindringvermögen der Larven in das Holz bzw. ihre Fraßaktivität bereits in dieser Lebensphase deutlich herabgesetzt werden kann.

Diese vorteilhafte Wirkungssteigerung wird vorzugsweise durch ein Wirkstoffgemisch erzielt, in dem das Gewichtsverhältnis von Komponente I zu Komponente II 1 : 2 bis 1 : 20.000 beträgt. Die beanspruchten Werte des Gewichtsverhältnisses von substituierter Benzoylharnstoffverbindung zu dem Triazol-Fungizid variieren in Abhängigkeit von den zu bekämpfenden Insektenarten und ökonomischen Gesichtspunkten hinsichtlich der einzusetzenden insektiziden Wirkstoffkonzentration. Außerdem kann durch einen bestimmten Mindestgehalt an fungizider Komponente in dem Holzschutzmittel zusätzlich eine Wirksamkeit des Mittels gegen holzverfärbende, -schädigende und -zerstörende Pilze erreicht werden. Eine solche Wirkung ist bei den vorgenannten Gewichtsverhältnissen nicht notwendigerweise vorhanden.

Insbesondere wurde gefunden, daß unter diesen Gesichtspunkten ein Gewichtsverhältnis von Komponente I zu Komponente II in dem Mittel von 1 : 10 bis 10 : 15.000 bevorzugt wird.

Durch die synergistische Wirkungssteigerung ergibt sich der zusätzliche Vorteil, daß durch die anzuwendende geringe Menge an Komponente I in einem wirksamen insektiziden Holzschutzmittel gemäß der vorliegenden Erfindung

eine wesentliche Kostenersparnis gegenüber der Anwendung der substituierten Benzoylharnstoffverbindung allein erzielt wird.

Es ist aber auch möglich, daß die Komponente I in einem höheren Gewichtsanteil als die Komponente II in dem erfindungsgemäßen Mittel vorliegt. Der synergistische Effekt geht hierdurch nicht verloren, jedoch wäre eine derartige Kombination der beiden Wirkstoffe in einem Holzschutzmittel zur Zeit unwirtschaftlich, da die erfindungsgemäß eingesetzten insektiziden Benzoylharnstoffverbindungen wesentlich teurer sind als die üblicherweise im Holzschutz verwendeten Triazol-Fungizide.

Erfindungsgemäß enthält das neue Holzschutzmittel mindestens eine Verbindung entsprechend Komponente I und mindestens eine Verbindung entsprechend Komponente II. Es können jedoch auch Gemische verschiedener Benzoylharnstoffverbindungen und/oder Gemische verschiedener Triazol-Fungizide eingesetzt werden.

Besonders vorteilhafte Wirkungen lassen sich mit einem Mittel erzielen, das als fungizide Komponente II ein Triazol-Fungizid, ausgewählt aus Azaconazol (1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol, Tebuconazol (α -[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]- α -[1,1-dimethyl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol) und/oder Propiconazol (1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol), enthält.

Weiterhin wurde gefunden, daß als Komponente I vorzugsweise Flufenoxuron (1-[4-(2-Chlor- α,α,α -trifluor-p-tolyloxy)-2-fluorphenyl]-3-(2,6-difluorbenzoyl)-harnstoff), Hexaflumuron (1-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)-phenyl]-3-(2,6-difluorbenzoyl)-harnstoff) und/oder Trifluron (1-(4-Trifluormethoxy-phenyl)-3-(2-chlor-

benzoyl)-harnstoff) als Chitinsynthesehemmer in dem erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden sollte. Auf Grund der beschriebenen Wirkungseigenschaften werden von den erfindungsgemäß eingesetzten synergistischen Wirkstoffgemischen die häutungsfähigen Entwicklungsstadien holo- und hemimetaboler Holzschadinsekten, insbesondere aus der Ordnung Coleoptera (Käfer), wie beispielsweise *Hylotrupes bajulus*, *Anobium punctatum*, Splintholzkäfer (Lyctidae) und *Xestobium rufovillosum*, und aus der Ordnung Isoptera (Termiten) beinflusst.

Da die Verbindungsklasse der erfindungsgemäß eingesetzten substituierten Benzoylharnstoffverbindungen eine sehr gute Lichtstabilität und Auswaschstabilität aufweist, treten keine Persistenzprobleme in den behandelten Hölzern auf.

Es ist bereits bekannt, die neuen Chitinsynthesehemmer für anwendungsfertige Formulierungen im Pflanzenschutz mit gebräuchlichen Insektiziden und Fungiziden zu kombinieren, ohne daß hierdurch Beeinträchtigungen in ihrer Wirksamkeit auftreten. Es wurde daher festgestellt, daß das synergistische Wirkstoffgemisch in dem erfindungsgemäßen Holzschutzmittel mit weiteren Wirkstoffen, nämlich im Holzschutz üblichen Insektiziden und Fungiziden versetzt werden kann, um das Wirkungsspektrum zu erweitern.

Darüberhinaus enthält das erfindungsgemäße Holzschutzmittel mindestens ein Verdünnungs- und/oder Lösungsmittel, gegebenenfalls mindestens ein organisch-chemisches Bindemittel sowie gegebenenfalls ein weiteres Verarbeitungshilfs- und Zusatzmittel.

Vorzugsweise enthält das Mittel bis zu 99,94995 Gew.-% eines Gemisches, bestehend aus mindestens einem orga-

nisch-chemischen Bindemittel und mindestens einem Verdünnungsmittel und/oder Lösungsmittel und/oder mindestens einem Emulgator und/oder Netzmittel.

Das Verdünnungs- und/oder Lösungsmittel enthält bevorzugt ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, vorzugsweise ein öliges oder ölartiges, schwerflüchtiges, organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder ein Gemisch aus Wasser und/oder mindestens einem organisch-chemischen Lösungsmittel, vorzugsweise mindestens einem öligen oder ölartigen, schwerflüchtigen, organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, und/oder mindestens einem Emulgator und/oder Netzmittel, oder das Verdünnungs- und/oder Lösungsmittel besteht aus einem oder mehreren dieser Bestandteile.

Als Lösungsmittel werden polare oder unpolare organisch-chemische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische oder Mischungen aus polaren und unpolaren organisch-chemischen Lösemitteln oder Gemische aus Wasser und einem organisch-chemischen Lösemittel, vorzugsweise einem polaren organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, und mindestens einem Emulgator bzw. Lösungsmittler eingesetzt.

Als polare organisch-chemische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische werden bevorzugt Hydroxy- und/oder Ethergruppen und/oder Ketogruppen und/oder Estergruppen enthaltende Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische eingesetzt. Vorzugsweise gelangen Alkohole, Glykole, Glykolether, Diacetonalkohol, wasserlösliche Polyole und deren Ester zum Einsatz.

Als unpolare Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische können aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe

oder ein Lösungsmittelgemisch aus aromatischen und aliphatischen KWS eingesetzt werden.

Es können insbesondere aber auch schwerflüchtige, ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt werden. Als derartige schwerflüchtige wasserunlösliche, ölige oder ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Spindelöl, Petroleum, Terpentinöl, Terpenkohlenwasserstoffe, aromatenfreie Petroleumfraktionen und/oder Alkylbenzole usw., verwendet.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Als Bindemittel können insbesondere Kunstharze in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, vorzugsweise Alkydharze bzw. modifizierte Alkydharze oder Phenolharze und/oder Kohlenwasserstoffharze, vorzugsweise Inden-Cumaronharze, verwendet werden. Als Bindemittel können aber auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-% eingesetzt werden.

Das organisch-chemische Bindemittel oder Bindemittelgemisch kann ganz oder teilweise durch mindestens ein Fixierungsmittel und/oder mindestens einen Weichmacher ersetzt sein.

Als Emulgiermittel erhält das erfindungsgemäße Holzschutzmittel anionische oder kationische Emulgatoren oder Emulgatorgemische. Als Beispiele für anionische Emulgatoren seien Alkyl-, Aryl- und/oder Alkylarylsulfonate oder Phosphorsäurepartialester genannt. Als kationische Emulgatoren können quaternäre Ammoniumverbindungen zum Einsatz kommen.

Vorzugsweise werden nichtionische Emulgatoren oder Emulgatorgemische eingesetzt, beispielsweise Alkylpolyglykolether oder -ester und/oder Alkylarylpolyglykolether oder -ester, Alkylphenolpolyglykolether, Polyoxyethylen-derivate, Carbonsäurepolyethylenglykolester, Alkylolamide, eine Seitengruppe enthaltende ethoxylierte Phenole, vorzugsweise ethoxyliertes Nonylphenol und/oder eine ethoxylierte Fettsäure, Fettsäureester von Polyhydroxyverbindungen, insbesondere Mono- und Difettsäureester von Glycerin, Polyglycerin oder Glycerinpolyethylen- oder Polypropylenglykolethern.

Die Emulgatoren können auch mit Netzmitteln kombiniert werden, z. B. mit Netzmitteln auf Basis organischer Phosphoramminverbindungen.

Insbesondere zur Herstellung von Emulsionskonzentraten oder wasserhaltigen Holzschutzmitteln werden die organisch-chemischen Lösungsmittel insbesondere mit Lösungsmitteln, vorzugsweise Hydroxyl- oder Ethergruppen enthaltenden Lösungsmitteln oder Lösungsvermittlern, vermischt.

Als organisch-chemische polare Lösungsmittel werden Hydroxylgruppen und/oder Ethergruppen und/oder Ketogruppen enthaltende organisch-chemische Lösungsmittel verwendet.

Als Hydroxylgruppen und/oder Ethergruppen und/oder Ketogruppen enthaltende organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise Ethylenglykol (2-Hydroxyethanol), Diethylenglykol (2,2-Dihydroxy-diethylether), Ethylglykol (2-Hydroxy-diethylether), Butylglykol (1-Hydroxy-2-n-butoxy-ethan) und/oder Ethyldiglykol (2-Hydroxy-2-ethoxy-diethylether) und/oder Diacetonalkohol eingesetzt.

Als Lösungsmittler werden anionenaktive oder kationenaktive, vorzugsweise jedoch nichtionische Tenside verwendet, welche die Wirkstoffe lösen und zusammen mit Wasser eine stabile Emulsion bilden.

Als Beispiele für anionische Tenside seien Alkyl-, Aryl- und/oder Alkylarylsulfonate, für kationische Tenside quaternäre Ammoniumverbindungen genannt. Als Beispiele für nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykolether oder -ester und/oder Alkylarylpolyglykolether oder -ester, Polyoxyethylenderivate, ethoxyliertes Nonylphenol, Fettsäureester von Polyhydroxyverbindungen, wie insbesondere Mono- und Difettsäureester von Glycerin, Polyglycerin oder Glycerinpolyethylen- oder -polypropylenglykolethern, zu nennen.

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und -inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. enthalten. Als weiterer Zusatz kann in dem erfindungsgemäßen Mittel ein Aminoalkohol zur pH-Wertregulierung und/oder als Co-Emulgator, vorzugsweise Monoethanolamin, enthalten sein.

Für bestimmte Rezepturen kann es zweckmäßig sein, Antischaummittel wie Silikonentschäumer oder Alkylphosphate, vorzugsweise n-Butylphosphat, zuzusetzen.

Weiterhin können andere Zusatzmittel, wie beispielsweise UV-Stabilisatoren, Verdickungsmittel sowie Sikkative zugefügt werden. Als Sikkative (Trockenstoffe), die vorzugsweise in Kombination mit einem Bindemittel auf der Basis eines pflanzlichen Öles eingesetzt werden, gelangen vorzugsweise Kobalt-, Zink-, Cer- und/oder Mangan-octoat und/oder -naphthenat zur Verwendung.

Als Rückverdünnungsmittel zur Herstellung von anwendungsfertigen Mitteln aus Konzentraten werden die vorgenannten Verdünnungsmittel oder Verdünnungsmittelgemische, gegebenenfalls in Kombination mit Bindemitteln, Zusatzstoffen, Verarbeitungshilfsmitteln, Farbstoffen, Farbpigmenten, UV-Stabilisatoren, Korrosionsinhibitoren und dgl., eingesetzt.

Zusätzlich kann das erfindungsgemäße Holzschutzmittel ein Stabilisierungsmittel oder Stabilisierungsmittelgemisch auf Basis mindestens eines Aryl-, Alkyl- oder Arylalkyl-Gruppen tragenden Phenols, eines Bisphenols oder Bisphenolderivates, eines Bis-hydroxyarylalkans oder Bis-hydroxyarylalkanderivates, eines Polyoxypolyphenylalkans und/oder mindestens eines Phosphatids enthalten.

Mit Hilfe des Stabilisierungsmittels oder Stabilisierungsmittelgemisches gelingt es, die Wirkstoffe chemisch und/oder physikalisch stabil in dem Holzschutzmittel zu halten, selbst wenn der Anteil an aliphatischen Kohlenwasserstoffen sehr hoch ist.

Das erfindungsgemäße Holzschutzmittel kann in Form eines Konzentrates oder als anwendungsfertiges Mittel, beispielsweise als Anstrichmittel in Form einer Lasur, insbesondere einer Farblasur, oder als Tränkmittel vorliegen, wobei das anwendungsfertige Mittel eine entsprechende Menge mindestens eines Verdünnungsmittels sowie gegebenenfalls weitere Verarbeitungshilfs- und Zusatzstoffe enthält.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße Mittel als anwendungsfertiges Mittel

0,00005 bis 0,5 Gew.-% vorzugsweise
0,0001 bis 0,2 Gew.-%,

der Komponente I,

0,05 bis 2 Gew.-% vorzugsweise
0,25 bis 1,5 Gew.-%,

der Komponente II,

0,9 bis 40 Gew.-% vorzugsweise
3 bis 33 Gew.-%,

mindestens eines organisch-chemischen Bindemittels und/oder Weichmachers und/oder Fixierungsmittels,

0 bis 8 Gew.-% vorzugsweise
0,1 bis 4 Gew.-%,

mindestens eines wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Farbstoffes, Farbpigmentes und/oder Korrosionsschutzmittels, Sikkatives und/oder Stabilisators und

44 bis 99 Gew.-% vorzugsweise
58 bis 95 Gew.-%,

eines Verdünnungsmittels, bestehend aus einem organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder aus einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem Emulgator und/oder Netzmittel.

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße Mittel als Konzentrat

0,002 bis 5 Gew.-% vorzugsweise
0,003 bis 2 Gew.-%,

der Komponente I,

0,01 bis 20 Gew.-% vorzugsweise
1 bis 8 Gew.-%,

der Komponente II und

2 bis 85 Gew.-% vorzugsweise
8 bis 60 Gew.-%,

mindestens eines organisch-chemischen Bindemittels und/oder Weichmachers und/oder Fixierungsmittels sowie einem Restbestandteil, bestehend aus einem organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem organisch-chemischen Lösungsmittel und mindestens einem Emulgator und/oder Netzmittel sowie gegebenenfalls Farbstoffen, Farbpigmenten, Korrosionsschutzmitteln, Sikkativen und/oder Stabilisatoren.

Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zum Schutz technischer Materialien, insbesondere Holz und Holzwerkstoffe, vor Schädigung oder Zerstörung durch biologische Schädlinge, insbesondere holzfressende Insekten, wobei man das Holz oder den Holzwerkstoff mit einer wirksamen Menge des erfindungsgemäßen Mittels behandelt.

Die Behandlung des Holzes erfolgt dadurch, daß das erfindungsgemäße Mittel nach bekannten Verfahren, wie beispielsweise Streichen, Spritzen, Sprühen, oder unter Anwendung von Imprägnierverfahren, wie beispielsweise Tauch-, Druck-, Vakuum- oder Doppelvakuumverfahren, auf das Holz aufgebracht wird.

Das Holz oder der Holzwerkstoff wird bevorzugt mit einer Menge von 0,5 bis 2000 g, bezogen auf die synergistische Wirkstoffkombination, pro Kubikmeter Holz behandelt.

Das erfindungsgemäße Mittel wird zur Bekämpfung larvaler Stadien holzschädigender und/oder holzzerstörender Insekten in technischen Materialien, insbesondere Holz und Holzwerkstoffen, die bereits durch Holzschädlinge befallen sind, verwendet.

Es kann aber auch zum vorbeugenden Schutz gegen den Befall technischer Materialien, insbesondere Holz und Holzwerkstoffe, durch larvale Stadien holzschädigender und/oder holzzerstörender Insekten eingesetzt werden.

Des weiteren kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich fungizide Eigenschaften aufweisen, so daß es eine vorbeugende oder Bekämpfende Wirkung gegen holzverfärbende, -schädigende und/oder -zerstörende Pilze hat, vorzugsweise gegen holzzerstörende Basidiomyceten, wie beispielsweise *Serpula lacrimans*, *Gloeophyllum spec.*, *Poria*

spec., *Lentinus* spec., *Donkioporia expansa*, insbesondere *Coniophora puteana*, *Poria placenta*, *Gloeophyllum trabeum* und *Coriolus versicolor*, sowie gegen andere holzzerstörende und/oder holzverfärbende Bläuepilze, wie beispielsweise *Aureobasidium* spec., *Sclerophoma* spec., *Ceratocystis* spec., *Cladosporium* spec., sowie Schimmelpilze, wie beispielsweise *Aspergillus* spec., *Penicillium funicolosum* und *Trichoderma viride*, und Moderfäulepilze, wie beispielsweise *Chaetomium globosum*, *Glenospora graphii*, *Hemicola grisea*, *Petriella setifera*, *Phialophora mutabilis* und *Trichurus spiralis*.

In diesem Fall enthält das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise mehr als 0,25 Gew.-% der fungiziden Komponente II.

Als Grundieranstrichmittel, Imprägnieranstrichmittel oder als Farblasur wird das erfindungsgemäße Mittel bevorzugt in einer Auftragsmenge von 0,002 bis 1 g, bezogen auf die synergistische Wirkstoffkombination, pro Quadratmeter Holzoberfläche angewendet.

Als Tauch- oder Tränkmittel wird es vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 150 g, bezogen auf die synergistische Wirkstoffkombination, pro Kubikmeter Holz angewendet.

Erläuterungen zur Figur

Figur 1:

Mortalität in % nach 4 Wochen Exposition für den Wirkstoff Flufenoxuron und für die Wirkstoff-Kombinationen

von Flufenoxuron mit den Fungiziden Propiconazol, Tebuconazol oder Azaconazol. Es bedeuten:

A = Flufenoxuron (3 g/m^3)

B = Flufenoxuron mit Propiconazol

C = Flufenoxuron mit Tebuconazol

D = Flufenoxuron mit Azaconazol

(Fungizid-Menge jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des getesteten Mittels: 0,6 Gew.-%, 0,8 Gew.-% bzw. 1,0 Gew.-%)

Beispiele

1. Bekämpfendes Holzbehandlungsmittel

Flufenoxuron	0,03 Gew.-%
Tebuconazol	0,7 Gew.-%
Fixierungsmittel (Polyglykole)	3,0 Gew.-%
Lösungsmittel (Testbenzin)	96,27 Gew.-%

2. Holzbehandlungsmittel mit grundierender Wirkung

Flufenoxuron	0,05 Gew.-%
Tebuconazol	0,9 Gew.-%
Dichlofluanid	0,6 Gew.-%
Alkydharz (fest)	12,0 Gew.-%
Lösungsmittel (Testbenzin)	86,45 Gew.-%

3. Lasurartiges Holzbehandlungsmittel

Flufenoxuron	0,05 Gew.-%
Tebuconazol	0,9 Gew.-%
Dichlofluanid	0,6 Gew.-%
Pigment	3,0 Gew.-%
Hilfsstoffe (Netzmittel, Sikkative etc.)	3,0 Gew.-%
Alkydharz (fest)	23,0 Gew.-%
Lösungsmittel (Testbenzin)	69,45 Gew.-%

4. Synergistische Wirksamkeit von Wirkstoffkombinationen

In der beigefügten Fig. 1 ist die synergistische Wirksamkeit (Fraßgiftwirkung; Fraßtest mit Brettchen) der Kombinationen Flufenoxuron mit Propiconazol, Flufenoxuron mit Tebuconazol und Flufenoxuron mit Azaconazol innerhalb des erfindungsgemäß bevorzugt beanspruchten Gewichtsverhältnisses von Komponente I zu Komponente II von 1 : 10 bis 1 : 15.000 gegen den Holzschädling *Hylotrupes bajulus* (Hausbockkäfer) sowie (als Vergleich) die insektizide Wirksamkeit von Flufenoxuron allein gegen den vorgenannten Holzschädling graphisch dargestellt.

Die Komponente I, Flufenoxuron, wurde dabei mit verschiedenen Mengen der jeweiligen Triazol-Fungizide kombiniert, wobei sich die angegebenen Prozentwerte (= Gewichtsprozent) der fungiziden Komponente II auf das Gesamtgewicht des Mittels beziehen.

In der beigefügten Tabelle 1 ist die synergistische Wirksamkeit (Fraßgiftwirkung; Fraßtest mit Brettchen) der Kombination Flufenoxuron mit Propiconazol, Flufenoxuron mit Tebuconazol und Flufenoxuron mit Azaconazol innerhalb des erfindungsgemäß bevorzugt beanspruchten

Gewichtsverhältnisses von Komponente I zu Komponente II von 1 : 10 bis 1 : 15.000 gegen den Holzschädling *Hylotrupes bajulus* (Hausbockkäfer) sowie (als Vergleich) die insektizide Wirksamkeit von Flufenoxuron allein gegen den vorgenannten Holzschädling noch einmal tabellarisch dargestellt. Die Komponente I, Flufenoxuron, wurde dabei ebenfalls mit verschiedenen Mengen der jeweiligen Triazol-Fungizide kombiniert, wobei sich die angegebenen Prozentwerte (= Gewichtsprozente) der Wirkstoffkomponenten auf das Gesamtgewicht des Mittels beziehen. Die dimensionslosen Zahlenwerte der Tabelle geben die Mortalitätsraten der getesteten Prüfinsekten in Prozent an.

Eine besonders deutliche synergistische Wirkungssteigerung der insektiziden Benzoylharnstoffverbindung wurde bei den durchgeführten Versuchen bei den Kombination von Flufenoxuron (0,00063 Gew.-%) mit 0,6 Gew.-% Azaconazol bzw. mit 0,8 Gew.-% Azaconazol sowie von Flufenoxuron (0,00063 Gew.-%) mit 1,0 Gew.-% Tebuconazol festgestellt, wie die entsprechenden Mortalitätsraten, die in der Tabelle der Fig. 2 wiedergegeben sind, zeigen.

Bei der Kombination von Flufenoxuron (0,00063 Gew.-%) mit 1,0 Gew.-% Azaconazol ist außerdem bereits eine Abnahme des Synergismus-Effektes zu beobachten.

Tabelle 1:

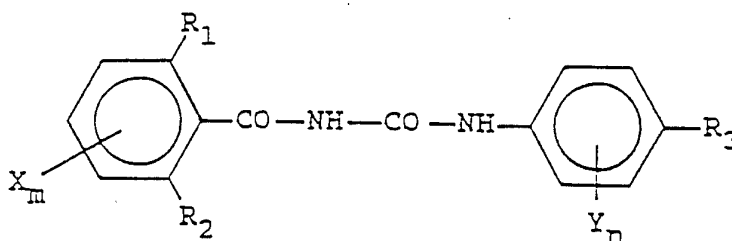
	Propiconazol	Tebuconazol	Azaconazol
Flufenoxuron (0,00063%)	20	20	20
Fungizid (5%)	0	0	0
Flufenox. + Fungizid (0,6%)	20	40	70
Flufenox. + Fungizid (0,8%)	30	50	70
Flufenox. + Fungizid (1,0%)	40	100	30

(Flufenox. = Flufenoxuron)

Mortilität in %

Patentansprüche

1. Mittel zum Schutz technischer Materialien, insbesondere Holz und Holzwerkstoffe, vor Schädigung oder Zerstörung durch biologische Schädlinge, insbesondere holzfressende Insekten, auf Basis mindestens eines insektiziden Wirkstoffes neben mindestens einem Verdünnungs- und/oder Lösungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einem organisch-chemischen Bindemittel, gegebenenfalls mindestens einem weiteren Wirkstoff sowie gegebenenfalls weiteren Verarbeitungshilfs- und Zusatzmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß der insektizide Wirkstoff (Komponente I) mindestens eine Benzoylharnstoffverbindung der allgemeinen Formel



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R_1 ist ein Halogen- oder Wasserstoffatom,

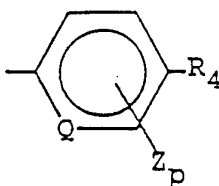
R_2 ist ein Halogenatom,

X ist ein Wasserstoffatom, Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe und/oder eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkoxygruppe,

wobei Halogen jeweils für Fluor, Chlor und/oder Brom steht,

m hat den Wert 1, 2 oder 3, wobei die Substituenten X gleich oder verschieden sind,

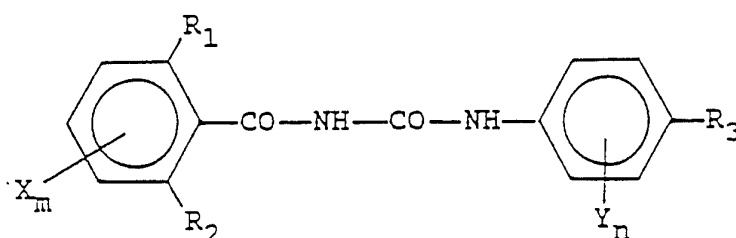
- Y stellt ein Wasserstoffatom, Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe und/oder eine Alkoxygruppe dar, wobei Halogen für Fluor, Chlor und/oder Brom steht,
- n weist den Wert 1, 2, 3 oder 4 auf, wobei die Substituenten Y gleich oder verschieden sind,
- R₃ steht für ein Halogenatom oder eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe, wobei Halogen für Fluor, Chlor und/oder Brom steht, oder R₃ ist eine Gruppe der Formel -OR, in der R eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe darstellt und Halogen für Fluor, Chlor und/oder Brom steht, oder R ist ein substituierter Phenylrest der Formel



worin Z ein Wasserstoffatom, Halogenatom, eine Alkyl-, Halogenalkyl-, Polyhalogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy- und/oder Polyhalogenalkoxygruppe bedeutet und p den Wert 1, 2, 3 oder 4 hat, wobei die Substituenten Z gleich oder verschieden sind und Halogen für Fluor, Chlor und/oder Brom steht; R₄ ist ein Halogenatom oder eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe, wobei Halogen Fluor, Chlor und/oder Brom bedeutet, und Q steht für die Gruppe CH oder ein Stickstoffatom,

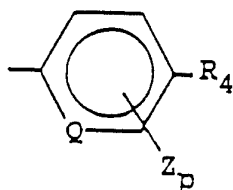
ist und im Gemisch mit einer synergistischen Wirkung erzeugenden Menge mindestens eines Triazol-Fungizides (Komponente II) in dem Mittel enthalten ist.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Triazol-Fungizid Azaconazol, Tebuconazol und/oder Propiconazol ist.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente I eine Benzyolharnstoffverbindung der allgemeinen Formel



ist, in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- R_1 ist ein Fluor, Chlor- oder Wasserstoffatom,
 R_2 bedeutet ein Fluor- oder Chloratom,
 X steht für Wasserstoff, wobei m den Wert 3 hat
 Y stellt ein Wasserstoff-, Fluor- und/oder Chloratom dar,
 n weist den Wert 1, 2, 3 oder 4 auf, wobei die Substituenten Y gleich oder verschieden sind,
 R_3 steht für ein Fluor- oder Chloratom oder eine Gruppe der Formel --OR , in der R eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe mit bis zu 6 C-Atomen darstellt, oder R ist ein substituierter Phenylrest der Formel



worin Z ein Wasserstoff, Fluor- und/oder Chloratom bedeutet und p den Wert 1, 2, 3 oder 4 hat, wobei die Substituenten Z gleich oder verschieden sind; R₄ steht für eine durch mindestens ein Halogenatom substituierte Alkylgruppe mit bis zu 6 C-Atomen, wobei die vorgenannten Halogenatome vorzugsweise Fluor und/oder Chlor sind, und Q steht für die Gruppe CH oder ein Stickstoffatom.

4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente I Fluorfenoxuron, Hexaflumuron und/oder Trifluoron ist.
5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Komponente I zu Komponente II

1 : 2 bis 1 : 20.000, vorzugsweise
1 : 10 bis 1 : 15.000

beträgt.

6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel

bis zu 99,94995 Gew.-%

eines Gemisches, bestehend aus mindestens einem organisch-chemischen Bindemittel und mindestens einem Verdünnungsmittel und/oder Lösungsmittel und/oder mindestens einem Emulgator und/oder Netzmittel, enthält.

7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdünnungs- und/oder Lösungsmittel ein organisch-chemisches Lösungs-

mittel oder Lösungsmittelgemisch, vorzugsweise ein öliges oder ölariges, schwerflüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder ein Gemisch aus Wasser und/oder mindestens einem organisch-chemischen Lösungsmittel, vorzugsweise mindestens einem öligen oder ölartigen, schwerflüchtigen organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, und/oder mindestens einem Emulgator und/oder Netzmittel enthält oder daraus besteht.

8. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das organisch-chemische Bindemittel ganz oder teilweise durch mindestens ein Fixierungsmittel und/oder mindestens einen Weichmacher ersetzt ist.

9. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das es als anwendungsfertiges Mittel

0,00005 bis 0,5 Gew.-% vorzugsweise
0,0001 bis 0,2 Gew.-%,

der Komponente I,

0,05 bis 2 Gew.-% vorzugsweise
0,25 bis 1,5 Gew.-%,

der Komponente II,

0,9 bis 40 Gew.-% vorzugsweise
3 bis 33 Gew.-%,

mindestens eines organisch-chemischen Bindemittels und/oder Weichmachers und/oder Fixierungsmittels,

0 bis 8 Gew.-% vorzugsweise
0,1 bis 4 Gew.-%,

mindestens eines wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Farbstoffes, Farbpigmentes und/oder Korrosionsschutzmittels, Sikkatives und/oder Stabilisators und

44 bis 99 Gew.-% vorzugsweise
58 bis 95 Gew.-%,

eines Verdünnungsmittels, bestehend aus einem organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder aus einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem Emulgator und/oder Netzmittel, enthält.

10. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als Konzentrat

0,002 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise
0,003 bis 2 Gew.-%,

der Komponente I,

0,01 bis 20 Gew.-% vorzugsweise
1 bis 8 Gew.-%,

der Komponente II und

2 bis 85 Gew.-% vorzugsweise
8 bis 60 Gew.-%,

mindestens eines organisch-chemischen Bindemittels und/oder Weichmachers und/oder Fixierungsmittels sowie einem Restbestandteil, bestehend aus einem organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder einem Gemisch aus Wasser und mindestens einem organisch-chemischen Lösungsmittel und mindestens einem Emulgator und/oder Netzmittel sowie gegebenenfalls Farbstoffen, Farbpigmenten, Korrosionsschutzmitteln, Sikkativen und/oder Stabilisatoren, enthält.

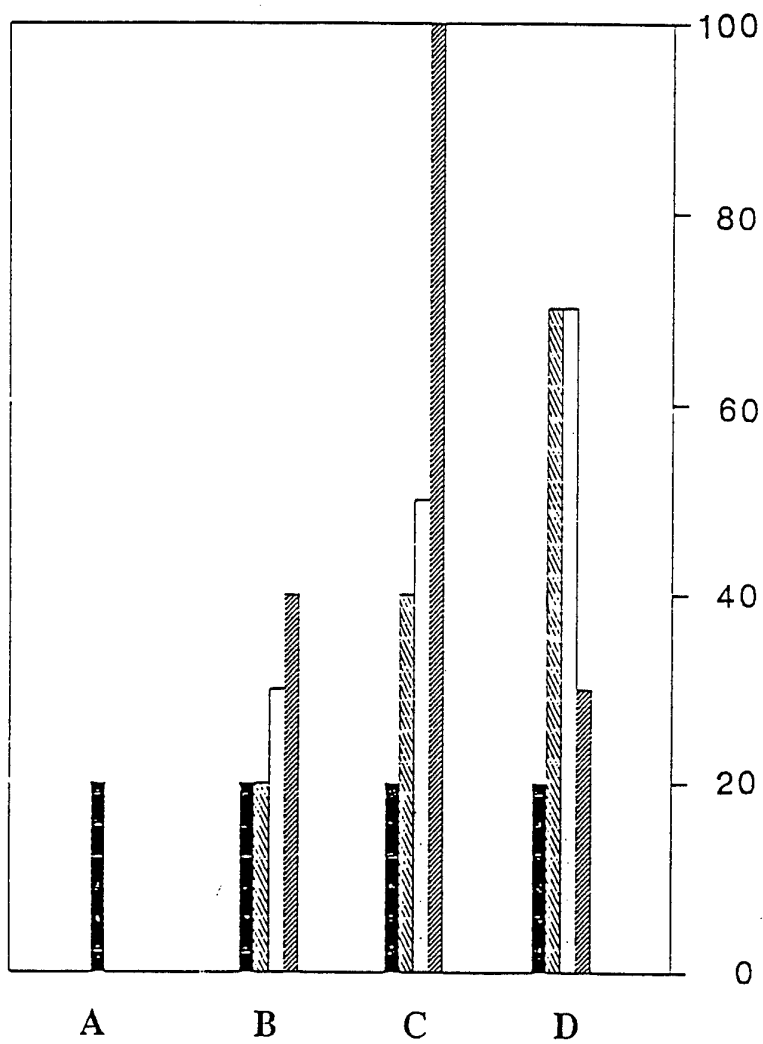
11. Verfahren zum Schutz technischer Materialien, insbesondere Holz und Holzwerkstoffe, vor Schädigung oder Zerstörung durch biologische Schädlinge, insbesondere holzfressende Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man das Holz oder den Holzwerkstoff mit einer wirksamen Menge eines Mittels gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 behandelt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Holz oder der Holzwerkstoff mit einer Menge von 0,5 bis 2000 g, bezogen auf die synergistische Wirkstoffkombination, pro Kubikmeter Holz behandelt wird.
13. Verwendung des Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zur Bekämpfung larvaler Stadien holzschädigender und/oder holzzerstörender Insekten in technischen Materialien, insbesondere Holz und Holzwerkstoffen.
14. Verwendung des Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zum vorbeugenden Schutz technischer Materialien, insbesondere Holz und Holzwerkstoffe, durch larvale Stadien holzschädigender und/oder holzzerstörender Insekten.

15. Verwendung des Mittels nach den Ansprüchen 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zusätzlich fungizide Eigenschaften aufweist und gegen holzverfärbende, -schädigende und/oder holzzerstörende Pilze eingesetzt wird.
16. Verwendung des Mittels nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel mehr als 0,25 Gew.-% der fungiziden Komponente II enthält.
17. Verwendung des Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Grundieranstrichmittel, Imprägnieranstrichmittel oder als Farblasur in einer Auftragsmenge von 0,002 bis 1 g, bezogen auf die synergistische Wirkstoffkombination, pro Quadratmeter Holzoberfläche.
18. Verwendung des Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als Tauch- oder Tränkmittel in einer Menge von 30 bis 150 g, bezogen auf die synergistische Wirkstoffkombination, pro Kubikmeter Holz.

1/1

Fig. 1

Mortalität nach 4 Wochen Exposition [%]



-  ohne Fungizid
-  mit 0.6% Fungizid
-  mit 0.8% Fungizid
-  mit 1.0% Fungizid

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 94/00185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 A01N47/34 //(A01N47/34, 43:653, 47:04)

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 5 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 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	EP,A,0 275 132 (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 20 July 1988 cited in the application ---	
A	EP,A,0 180 313 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 7 May 1986 ---	
A	BIOLOGICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 11 1987, Philadelphia, PA, US; abstract no. 113129, L.J.J. VAN LEEMPUT ET. AL. 'A laboratory experiment predicting aerial levels of azaconazole following use in wood preservation' see abstract & CHEMOSPHERE vol. 16, no. 6, 1987 pages 1281 - 1288 --- -/--	

☒ 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

20 April 1994

Date of mailing of the international search report

29. 04. 94

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

Donovan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/00185

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 3, 21 July 1980, Columbus, Ohio, US; abstract no. 20674w, E.COHEN ET. AL. 'Inhibition of Tribolium gut chitin synthetase' page 216 ; see abstract & PESTC. BIOCHEM. PHYSIOL. vol. 13, no. 2 , 1980 pages 129 - 136 -----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/00185

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0275132	20-07-88	AU-B- 608274	28-03-91
		AU-A- 1024288	21-07-88
		DE-A- 3882382	26-08-93
		DE-T- 3882382	11-11-93
		JP-A- 63174907	19-07-88
		OA-A- 8797	31-03-89
		US-A- 4833158	23-05-89
		ZA-A- 8800213	04-07-88

EP-A-0180313	07-05-86	AU-A- 4786485	10-04-86
		GB-A- 2169804	23-07-86
		JP-A- 61093104	12-05-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen
PCT/EP 94/00185

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 A01N47/34 //(A01N47/34,43:653,47:04)

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 275 132 (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 20. Juli 1988 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 180 313 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 7. Mai 1986 ---	
A	BIOLOGICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 11 1987, Philadelphia, PA, US; abstract no. 113129, L.J.J. VAN LEEMPUT ET. AL. 'A laboratory experiment predicting aerial levels of azaconazole following use in wood preservation' siehe Zusammenfassung & CHEMOSPHERE Bd. 16, Nr. 6, 1987 Seiten 1281 - 1288 ---	
	--- -/-	

☒ 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 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 anderen 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

20. April 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29.04.94

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

Donovan, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00185

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 3, 21. Juli 1980, Columbus, Ohio, US; abstract no. 20674w, E.COHEN ET. AL. 'Inhibition of Tribolium gut chitin synthetase' Seite 216 ; siehe Zusammenfassung & PESTC. BIOCHEM. PHYSIOL. Bd. 13, Nr. 2 , 1980 Seiten 129 - 136 -----</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00185

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0275132	20-07-88	AU-B- 608274	28-03-91
		AU-A- 1024288	21-07-88
		DE-A- 3882382	26-08-93
		DE-T- 3882382	11-11-93
		JP-A- 63174907	19-07-88
		OA-A- 8797	31-03-89
		US-A- 4833158	23-05-89
		ZA-A- 8800213	04-07-88

EP-A-0180313	07-05-86	AU-A- 4786485	10-04-86
		GB-A- 2169804	23-07-86
		JP-A- 61093104	12-05-86
