

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Oktober 2006 (05.10.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/102994 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/002395

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. März 2006 (15.03.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 013 956.6 26. März 2005 (26.03.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE];
51369 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **UHR, Hermann**
[DE/DE]; Christian Hess Strasse 81, 51373 Leverkusen
(DE). **WACHTLER, Peter** [DE/DE]; Scheiblerstr. 85,
47800 Krefeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **LANXESS DEUTSCHLAND
GMBH**; 51369 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WATER BASED BIT/TMAD FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: WASSERBASIERTE BIT/TMAD FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to aqueous formulations having a pH-value of > 10 of 1,2-benzisothiazoline-3-on (BIT) and/or the alkali metal salts thereof and tetramethylolacetylene diurea (TMAD) which is particularly suitable for protecting technical materials and products against attacks and destruction from micro-organisms.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Formulierungen mit einem pH-Wert > 10 von 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Alkalimetallsalzen und Tetramethylolacetylendiurea (TMAD) eignen sich hervorragend zum Schutz von technischen Materialien und Produkten vor Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen.



WO 2006/102994 A1

Wasserbasierte BIT/TMAD Formulierungen

Die Erfindung betrifft wässrige Formulierungen mit einem pH-Wert > 10 von 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Alkalimetallsalzen und Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD), Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen sowie deren Verwendung zum Schutz von technischen Materialien und Produkten vor Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen.

1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) bzw. dessen Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze sind seit langem in der Praxis verwendete Wirkstoffe zur Herstellung mikrobizid wirksamer Formulierungen. 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) zeichnet sich durch eine gute chemische und thermische Stabilität aus und verfügt grundsätzlich über eine breite antimikrobielle Wirkung z.B. gegen Bakterien, Pilze und Hefen. Allerdings ist die Wirksamkeit gegen bestimmte Bakterienarten nicht immer zufriedenstellend und die beobachtete Wirkgeschwindigkeit in manchen Fällen nicht ausreichend zur Vermeidung mikrobiologisch induzierter Materialschäden.

Ein weiterer Nachteil von 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) ist dessen schlechte Wasserlöslichkeit. Aus diesem Grund wird BIT im allgemeinen in Form von Alkalimetallsalzen bei hohen pH-Werten formuliert. Um eine ausreichende Löslichkeit zu gewährleisten müssen aber trotz der hohen pH-Werte Cosolventien in Form von wassermischbaren Lösungsmitteln, wie z.B. Propylenglycol eingesetzt werden (vgl. US-A 4.188.376; WO 94/16564).

Zur Vermeidung der o.g. Wirkungslücken und dem langsamen Wirkeintritt wird BIT in der Praxis in Kombination mit anderen Wirkstoffen eingesetzt. Beispielsweise können die erwünschten Eigenschaften dadurch erreicht werden, dass man BIT in Kombination mit Formaldehyd oder Formaldehyd-Depotstoffen einsetzt. Zur Vermeidung von toxikologisch unerwünschten Effekten, hervorgerufen durch freien Formaldehyd, kann man chemisch gebundenes Formaldehyd, z.B. in Form von N-Formalen (N-Hydroxymethyl Verbindungen) als Mischungspartner einsetzen. So sind beispielsweise diverse Mischungen / Synergien von Benzisothiazolinon mit N-Formalen beschrieben, z.B. mit 1,3-Bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethylhydantoin (vgl. EP-A 1225803) oder Tetramethylolacetylendiharnstoff (vgl. EP-A 0060471; EP-A 1249166; DE-A 10251915). Nachteilig an diesen bekannten synergistischen Mischungen aus 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und einem N-Formal ist, dass es bisher nicht möglich war diese ohne Zusatz von Lösungsmitteln in eine Darbietungsform / Formulierung zu bringen, die einerseits eine einfache Applikation ermöglicht (z.B. pumpbare Lösung) und andererseits auch längere Zeit ohne Verlust der chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften lagerbar ist. Aus ökologischen und toxikologischen Gründen ist es aber wünschenswert in den Formulierungen neben den Wirkstoffen möglichst keine weiteren organischen Stoffe wie z.B. Lösungsmittel und Cosolventien, vor allem aber keine solchen Zusatzstoffe mit VOC's (volatile organic compounds) einzusetzen. Durch die Art der Formu-

lierung darf sich auch bei Lagerung der Anteil an freiem Formaldehyd nicht verändern und sollte insgesamt 1 % nicht übersteigen.

Formulierungen mit den obigen Anforderungen sind schwierig zu realisieren, weil hier gegenläufige Anforderungen gestellt werden. Zum einen muss man, um eine möglichst gute Löslichkeit von 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) in Wasser zu erreichen einen möglichst hohen pH Wert einstellen, zum anderen sind Mischungen aus 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) bzw. dessen Alkalimetallsalzen und N-Methylol-Verbindungen unter diesen Bedingungen im allgemeinen nicht stabil und man beobachtet bei der Lagerung eine Abnahme der ursprünglich eingesetzten 1,2-Benzisothiazolin-3-on Menge.

10 Betrachtet man z.B. eine Mischungen aus BIT und DMDMH (1,3-Bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dione), so ist selbst durch Einstellen von hohen pH-Werten nur durch Einsatz von Cosolventien eine klare Lösung zu erhalten und die Formulierung selbst bei geringeren pH Werten nicht längere Zeit ohne Abbau von haltbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher Formulierungen aus BIT und einem Formaldehydabspalter bereitzustellen, die vorzugsweise lösungsmittelfrei sind und bei denen sich auch bei Lagerung der Anteil an freiem Formaldehyd nicht verändert.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass wässrige, alkalische Formulierungen mit einem pH-Wert > 10 enthaltend 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Alkalimetallsalze und Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD) ohne Zusatz von Lösungsmitteln und/oder Cosolventien hergestellt werden können, die über eine gute Langzeitstabilität verfügen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wässrige, alkalische Formulierungen mit einem pH-Wert > 10 enthaltend 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Alkalimetallsalze und Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD).

Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze oder Mischungen davon. Die Mengen an 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze oder Mischungen davon und Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD) in den erfindungsgemäßen Formulierungen können über einen weiten Bereich variieren. Im allgemeinen liegt das Verhältnis von 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalzen oder Mischungen davon zu Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD) in den erfindungsgemäßen Formulierungen im Gewichtsverhältnis von 9 : 1 bis 1 : 9, bevorzugt von 5 : 1 bis 1 : 7, besonders bevorzugt von 1:1 bis 1:7.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten die Wirkstoffe 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze oder Mischungen davon und Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD), gerechnet als Summe beider Komponenten, in einer Konzentration von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%.

- 5 Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiummetallsalze oder Mischungen davon. Die Mengen an BIT und/oder dessen Alkalimetallsalze in der Formulierung liegen im allgemeinen bei 0,5 bis 30 Gew.-% bezogen auf, vorzugsweise bei 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere bei 2 bis 20 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten
- 10 TMAD im allgemeinen in einer Menge von 3 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 50 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

- Die erfindungsgemäßen Formulierungen weisen im allgemeinen einen pH-Wert > 10 auf. Bevorzugt beträgt der pH-Wert 10 bis 14, besonders bevorzugt 10 – 13 und ganz besonders bevorzugt 10 – 12.
- 15 – 12.

- Die erfindungsgemäßen Formulierungen zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Langzeitstabilität aus. Hierbei ist weder signifikanter Wirkstoffabbau zu beobachten, noch Trübung, Ausfällungen, stärkere pH-Verschiebungen. Es wurde außerdem gefunden, dass der Anteil an freiem Formaldehyd in der Formulierung sehr gering ist und im allgemeinen bei $< 1\%$, insbesondere bei
- 20 $< 0,5\%$ liegt und sich im Laufe der Lagerung auch nicht signifikant verändert.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen sind vorzugsweise frei von Lösungsmitteln und Cosolventien. Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen Formulierungen Cosolventien in geringen Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0 bis 3 Gew.-% und insbesondere von 0 bis 1 Gew.-% enthalten.

- 25 Die erfindungsgemäßen Formulierungen können hergestellt werden indem man
- a) BIT und/oder dessen Natriumsalz und/oder dessen Kaliumsalz und/oder dessen Lithiumsalz in Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Lithiumhydroxid oder Mischungen davon, löst, und diese Lösung
 - b) mit einer Lösung von Tetramethyldiharnstoff (TMAD) in Wasser und
 - 30 c) gegebenenfalls mit einem Cosolvens

vermischt, und den pH Wert der Gesamtformulierung gegebenenfalls durch Zugabe von Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Lithiumhydroxid oder Mischungen davon auf einen Wert von > 10 einstellt.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzte alkalische 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) Lösung lässt sich entweder dadurch herstellen, dass man 1,2-Benzisothiazolin-3-on Natrium-, Kalium- oder Lithium-Salz in Wasser löst und gegebenenfalls noch NaOH, KOH oder LiOH zur Einstellung höherer pH -Werte hinzufügt oder indem man von 1,2-Benzisothiazolin-3-on ausgeht und die Salze durch Zugabe von NaOH, KOH oder LiOH, oder Mischungen hieraus in Wasser herstellt.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzte Lösung von Tetramethylolacetylendiarnstoff (TMAD) kann entweder analog zu der in EP-A 0060471 beschriebenen Methode hergestellt werden oder man setzt handelsübliche Lösungen von Tetramethylolacetylendiarnstoff (TMAD) wie z.B. Acticide® F(N) oder Protectol® TD ein.

Als gegebenenfalls einzusetzende Cosolventien verwendet man im allgemeinen wassermischbare Lösungsmittel wie z.B.:

Alkohole wie Butanol, Glycerin, Glykole sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, sowie stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon.

Die Menge an Cosolventien liegt im allgemeinen unterhalb von 5 Gew.-%, bevorzugt ist die Menge kleiner 3 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 1 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen eignen sich zum Schutz von technischen Materialien und Produkten vor Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen.

Bevorzugt können mit den erfindungsgemäßen Formulierungen funktionelle Flüssigkeiten und wasserhaltige technische Produkte, die anfällig sind gegen den Befall durch Mikroorganismen, konserviert werden.

Beispielhaft, jedoch ohne zu limitieren seien die folgenden funktionelle Flüssigkeiten und wasserhaltige technische Produkte genannt die bevorzugt mit den erfindungsgemäßen Formulierungen geschützt werden können:

- Anstrichmittel, Farben, Putze und sonstige Beschichtungsmittel

- Stärke-Lösungen und -slurrys oder andere auf Basis von Stärke hergestellte Produkte wie z.B. Druckverdicker
- Slurrys anderer Rohstoffe wie Farbpigmente (z.B. Eisenoxidpigmente, Rußpigmente, Titandioxidpigmente) oder Slurrys von Füllstoffen und Streichpigmenten wie Kaolin, Calciumcarbonat oder Talkum
- Bauchemische Produkte wie Betonadditive beispielsweise auf Basis von Melasse, Ligninsulfonat oder Polyacrylaten, Bitumenemulsionen oder Fugendichtungsmassen
- Leime oder Klebstoffe auf Basis der bekannten tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Rohstoffe
- Polymerdispersionen auf Basis von z.B. Polyacrylat, Polystyrolacrylat, Styrolbutadien, Polyvinylacetat u.a.
- Detergentien und Reinigungsmittel für den technischen und Haushaltsbedarf
- Mineralöle und Mineralölprodukte (wie z.B. Dieselloststoffe)
- Kühlschmierstoffe zur Metallverarbeitung auf Basis von Mineralöl-haltigen, halbsynthetischen oder synthetischen Konzentraten
- Hilfsmittel für die Leder-, Textil- oder photochemische Industrie
- Vor- und Zwischenprodukte der chemischen Industrie, z.B. bei der Farbstoff-produktion und -lagerung
- Tinten oder Tuschen
- Wachs und Tonemulsionen

Die erfindungsgemäßen Formulierungen werden im Materialschutz zum Schutz technischer Materialien, insbesondere zum Schutz von wässrigen funktionellen Flüssigkeiten verwendet; sie sind wirksam gegen Bakterien, Schimmelpilze, Hefen sowie gegen Schleimorganismen. Beispielhaft, jedoch ohne zu limitieren seien die folgenden Mikroorganismen genannt:

- Alternaria wie *Alternaria tenuis*, Aspergillus wie *Aspergillus niger*, Chaetomium wie *Chaetomium globosum*, Fusarium wie *Fusarium solani*, Lentinus wie *Lentinus tigrinus*, Penicillium wie *Penicillium glaucum*;

Alcaligenes wie *Alcaligenes faecalis*, Bacillus wie *Bacillus subtilis*, Escherichia wie *Escherichia coli*, Pseudomonas wie *Pseudomonas aeruginosa* oder *Pseudomonas fluorescens*, Staphylococcus wie *Staphylococcus aureus*;

- 5 Candida wie *Candida albicans*, Geotrichum wie *Geotrichum candidum*, Rhodotorula wie *Rhodotorula rubra*.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können zusätzlich noch einen oder mehrere weitere biozide Wirkstoffe enthalten. Als Mischungspartner seien die Verbindungen

- Benzylhemiformal
Bronopol
- 10 Chlormethylisothiazolinon
p-Chlor-m-kresol
Dimethylolharnstoff
4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on
1,2-Dibrom-2,4-dicaynobutan
- 15 2,2-Dibrom-3-nitrilopropionsäureamid
Ethylenglykolhemiformal
Ethylenglykol-bis-hemiformal
Glutaraldehyd
Iodpropargylbutylcarbamat
- 20 N-Methylolharnstoff
2-n-Octylisothiazolin-3-on
2-Phenoxyethanol
Phenoxypropanol
o-Phenyl-phenol
- 25 Quatäre Ammoniumsalze, wie z.B. N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzly-ammoniumchlorid
Trimethylen-2-methylisothiazolinon-3-on
und ggf. weitere Stoffe genannt.

Hier werden häufig noch weitere synergistische Effekte beobachtet.

- 30 Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffformulierungen richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen, der mikrobiellen Ausgangsbelastung sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Materials. Die optimale Einsatzmenge für eine bestimmte Anwendung kann vor dem Praxiseinsatz durch Testreihen im Labor ermittelt werden. Im allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im

Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-% der erfindungsgemäßen Mischung, bezogen auf das zu schützende Material.

Beispiel 1

104 g 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) (79 % ig) wurden in 380 ml VE-Wasser aufgeschlämmt und mit 108 g einer 45 % igen KOH Lösung versetzt. Hierzu gab man 600 g einer 70 %igen Lösung von TMAD in Wasser. Weitere 309 g VE-Wasser wurden zugegeben.

- 5 Die klare Lösung hatte einen pH Wert von 10,9 und einen mit HPLC gemessenen Gehalt an BIT von 5,7 %. Nach 5 monatiger Lagerung bei 40 °C war die Lösung klar. Nach 5 monatiger Lagerung bei 20 °C war die Lösung klar und der Gehalt an 1,2-Benzisothiazolin-3-on beträgt 5,4 %.

Beispiel für eine Vergleichsformulierung mit Cosolvens und pH = 9,5

- 18 g 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) (84 %ig) wurden in 105 ml VE Wasser aufgeschlämmt.
- 10 Durch langsame Zugabe von 6,26 g KOH Plätzchen wurde der pH Wert auf 9,5 eingestellt. Zu dieser nahezu klaren Lösung gab man 199 g Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD) (70 %ig) und 45 g Propylenglycol. Durch weitere Zugabe von 0,6 g KOH wurde der pH-Wert auf 9,5 nachjustiert. Man erhielt eine klare Lösung mit 4,86 % BIT.

- Nach einer Woche Lagerung bei Raumtemperatur wurde eine Trübung der Lösung und nach 1
- 15 Woche bei 40 °C ein Bodensatz beobachtet.

Patentansprüche

1. Wässrige, alkalische Formulierungen mit einem pH-Wert > 10 enthaltend 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Alkalimetallsalze und Tetramethylolacetylendiarnstoff (TMAD).
- 5 2. Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalzen oder Mischungen zu Tetramethylolacetylendiarnstoff (TMAD) 9:1 bis 1:9 beträgt.
3. Formulierungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Komponenten 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT) und/oder dessen
10 Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze oder Mischungen davon und Tetramethylolacetylendiarnstoff (TMAD) 5 bis 80 Gew.-% beträgt.
4. Formulierungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert 10 bis 14 beträgt.
5. Formulierungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
15 dass mindestens ein Cosolvens in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung enthalten ist.
6. Formulierungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an freiem Formaldehyd in der Formulierung bei < 1 Gew.-% liegt.
7. Verfahren zur Herstellung einer Formulierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
20 net, dass man
 - a) BIT und/oder dessen Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalz oder Mischungen davon in Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Lithiumhydroxid oder Mischungen davon, löst, und die so erhaltene Lösung mit
 - b) einer Lösung von Tetramethyloldiarnstoff (TMAD) in Wasser, und gegebenenfalls
25 falls
 - c) mit mindestens einem Cosolvens

vermischt, und den pH Wert der Gesamtformulierung gegebenenfalls durch Zugabe von Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Lithiumhydroxid oder Mischungen davon auf einen Wert von > 10 einstellt.

8. Verwendung einer Formulierung gemäß Anspruch 1 zum Schutz von technischen Materialien und Produkten vor Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen.
9. Verwendung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den zu schützenden technischen Materialien um funktionelle Flüssigkeiten und wasserhaltige technische Produkte handelt.
10. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man das technische Material mit einer Formulierung gemäß Anspruch 1 behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/002395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N25/22

ADD. A01N43/80

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/040980 A (BAYER CHEMICALS AG; WACHTLER, PETER; KUGLER, MARTIN) 21 May 2004 (2004-05-21) the whole document	1-10
Y	WO 94/16564 A (ZENECA LIMITED; PAYNE, JOHN, DAVID) 4 August 1994 (1994-08-04) cited in the application the whole document	1-10
Y	EP 0 060 471 A (RIEDEL-DE HAEN AKTIENGESELLSCHAFT) 22 September 1982 (1982-09-22) cited in the application the whole document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

E earlier 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

30 May 2006

Date of mailing of the international search report

08/06/2006

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

Bertrand, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/002395

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004040980	A	21-05-2004	AU 2003274084 A1 BR 0316085 A CA 2505002 A1 CN 1725953 A DE 10251915 A1 EP 1562425 A1 JP 2006505596 T	07-06-2004 27-09-2005 21-05-2004 25-01-2006 19-05-2004 17-08-2005 16-02-2006
WO 9416564	A	04-08-1994	AT 174758 T AU 676263 B2 AU 5841194 A BR 9406260 A CA 2152820 A1 DE 69415502 D1 DE 69415502 T2 DK 680257 T3 EP 0680257 A1 ES 2126093 T3 FI 953478 A JP 3623792 B2 JP 8505639 T NO 952853 A NZ 259573 A US 5558816 A ZA 9400104 A	15-01-1999 06-03-1997 15-08-1994 09-01-1996 04-08-1994 04-02-1999 20-05-1999 23-08-1999 08-11-1995 16-03-1999 18-07-1995 23-02-2005 18-06-1996 18-07-1995 28-05-1996 24-09-1996 08-08-1994
EP 0060471	A	22-09-1982	DE 3109551 A1 PT 74570 A	04-11-1982 01-04-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/002395

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. A01N25/22
ADD. A01N43/80

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
A01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BIOSIS

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2004/040980 A (BAYER CHEMICALS AG; WACHTLER, PETER; KUGLER, MARTIN) 21. Mai 2004 (2004-05-21) das ganze Dokument	1-10
Y	WO 94/16564 A (ZENECA LIMITED; PAYNE, JOHN, DAVID) 4. August 1994 (1994-08-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
Y	EP 0 060 471 A (RIEDEL-DE HAEN AKTIENGESSELLSCHAFT) 22. September 1982 (1982-09-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Mai 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/06/2006

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

Bertrand, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/002395

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004040980 A	21-05-2004	AU 2003274084 A1	07-06-2004
		BR 0316085 A	27-09-2005
		CA 2505002 A1	21-05-2004
		CN 1725953 A	25-01-2006
		DE 10251915 A1	19-05-2004
		EP 1562425 A1	17-08-2005
		JP 2006505596 T	16-02-2006
WO 9416564 A	04-08-1994	AT 174758 T	15-01-1999
		AU 676263 B2	06-03-1997
		AU 5841194 A	15-08-1994
		BR 9406260 A	09-01-1996
		CA 2152820 A1	04-08-1994
		DE 69415502 D1	04-02-1999
		DE 69415502 T2	20-05-1999
		DK 680257 T3	23-08-1999
		EP 0680257 A1	08-11-1995
		ES 2126093 T3	16-03-1999
		FI 953478 A	18-07-1995
		JP 3623792 B2	23-02-2005
		JP 8505639 T	18-06-1996
		NO 952853 A	18-07-1995
		NZ 259573 A	28-05-1996
		US 5558816 A	24-09-1996
		ZA 9400104 A	08-08-1994
EP 0060471 A	22-09-1982	DE 3109551 A1	04-11-1982
		PT 74570 A	01-04-1982