



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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B27K 3/50	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/39865 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Oktober 1997 (30.10.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/01911 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. April 1997 (17.04.97) (30) Prioritätsdaten: 196 15 530.4 19. April 1996 (19.04.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DR. WOLMAN GMBH [DE/DE]; Dr.-Wolman-Strasse 31-33, D-76547 Sinzheim (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOETTSCHE, Reimer [DE/DE]; Waldstrasse 27, D-76532 Baden-Baden (DE). BORCK, Hans [DE/DE]; Im Kastanienwald 8, D-76534 Baden-Baden (DE). KOBER, Reiner [DE/DE]; Im Schlittweg 20, D-67136 Fußgönheim (DE). (74) Anwalt: KARAU, Wolfgang; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR TREATING WOOD AGAINST INFECTION BY MOULDS HARMFUL TO WOOD (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON HOLZ GEGEN DEN BEFALL DURCH HOLZSCHÄDIGENDE PILZE (57) Abstract In a process for treating wood against the infection by moulds which are harmful to wood, the wood is treated with a mixture which contains (a) fenpropimorph and (b) a triazole compound, with the exception of epoxiconazol, in a synergistically effective amount against said moulds. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Behandlung von Holz gegen den Befall durch holzschädigende Pilze, indem man das Holz mit einer Mischung, welche a) Fenpropimorph und b) eine Triazolverbindung mit Ausnahme von Epoxiconazol in einer gegen diese Pilze synergistisch wirksamen Menge enthält, behandelt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Verfahren zur Behandlung von Holz gegen den Befall durch holzschädigende Pilze

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Holz gegen den Befall durch holzschädigende Pilze.

- 10 Die fungizide Wirkung von Fenpropimorph (4-[3-(4-tert.-butylphenyl)-2-methylpropyl]-2,6-cis-dimethylmorpholin) ist allgemein bekannt (vgl. DE-A 26 56 747).

- 15 Es ist ferner bekannt, Triazolverbindungen im Holzschutz einzusetzen [Propiconazol: US-A 4 079 062; Tebuconazol: EP-A 40 345 bzw. EP-A 52 424; Cyproconazol: EP-A 131 684 bzw. EP-A 555 186].

- 20 Aus der WO-A 95/16349 sind fungizide Mischungen und sie enthaltende Mittel für den Pflanzenschutz bekannt, welche als Wirksubstanzen Fenpropimorph und eine Triazolverbindung enthalten.

Aus der EP-A 72 156 ist die synergistische Wirkung einer Mischung von Fenpropimorph und Prochloraz gegen phytopathogene Pilze bekannt.

- 25 Auch synergistische Mischungen von Triazolverbindungen sind im Holzschutz geläufig [Propiconazol + Tebuconazol: EP-A 393 746].

- 30 Die DE-A 43 40 853 lehrt eine synergistische Mischung zur Verwendung im Holzschutz, welche neben einer Kupferverbindung und einem Alkanolamin eine Triazolverbindung und ein weiteres Fungizid, beispielsweise Fenpropimorph, enthält.

- 35 Weiterhin ist aus der EP-A 425 857 die synergistische Wirkung einer Mischung aus Fenpropimorph und Epoxiconazol gegen Schadpilze an Materialien bekannt.

- 40 Fenpropimorph, die Triazolverbindungen und die bekannten synergistischen Mischungen, welche diese Wirkstoffe enthalten, haben jedoch keine zufriedenstellende Wirkung gegen holzschädigende, insbesondere holzverfärbende Pilze.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesem Mangel abzuhelpfen.

45

2

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Behandlung von Holz gegen den Befall durch holzschädigende Pilze gefunden, wobei man das Holz mit einer Mischung, welche

5 a) Fenpropimorph und

b) eine Triazolverbindung mit Ausnahme von Epoxiconazol

in einer gegen diese Pilze synergistisch wirksamen Menge enthält,
10 behandelt.

Von dem Begriff "Holz" sollen hier auch Holzfolgeprodukte wie Holzschnitte, Zellstoffe sowie weitere technische Produkte oder auch Cellulose enthaltende Materialien, die einem Pilzbefall
15 zugänglich sind, z.B. Zwischenprodukte bei der Papierherstellung sowie verholzte Einjahrespflanzen (Bargasse, Raps), umfaßt werden.

Die hierin genannten Wirkstoffe, insbesondere Fenpropimorph und
20 die Triazolverbindungen, sind dem Fachmann bekannt (vgl. z.B. "The Pesticide Manual", 10th Edition, The British Crop Protection Council, Farnham, Großbritannien).

Als Triazolverbindungen kommen beispielsweise in Betracht:
25 2-(1-Chlorcyclopropyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol, 1-Butyl-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (Hexaconazol), 1-(2-Chlorphenyl)methyl)-1-(1,1-dimethyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol, 1-(4-Fluorphenyl)-1-(2-fluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (Flutriafol), (RS)-4-(4-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)butyronitril, 1-(2 RS,4 RS; 2 RS,4
30 SR)-4-Brom-2-(2,4-dichlorphenyl)-tetrahydrofurfuryl)-1H-1,2,4-triazol, 3-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)quinazolin-4(3H)-on, (RS)-2,2-Dimethyl-3-(2-chlorbenzyl)-4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-3-ol, Bitertanol, Triadimenfon, Triadimenol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Difenconazol, Diniconazol, Etaconazol, Flusilazol, Penconazol, Tetraconazol, Bromoconazol, Metconazol, Fenbendazol, Fensilazol,
35 1-(2-(2,4,-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-1H-1,2,4-triazol (Azaconazol), 1-(2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-1H-1,2,4-triazol (Propiconazol), (RS)-1-p-Chlorphenyl-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-pentan-3-ol (Tebuconazol) sowie deren Gemische.

Mit besonderem Vorteil werden als Triazolverbindung Propiconazol,
45 Penconazol, Cyproconazol, Hexaconazol, Tebuconazol sowie deren Gemische verwendet.

3

Fenpropimorph und die Triazolverbindungen können jeweils in Form der freien Base oder in Form eines Metallsalz-Komplexes oder als Säureadditionssalz vorliegen.

- 5 Die Salze werden hergestellt durch Umsetzung des jeweiligen Wirkstoffs mit den entsprechenden Säuren, z.B. Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Salpetersäure oder organischen Säuren
- 10 wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Salicylsäure, p-Aminosalicylsäure und 1,2-Naphthalin-
- 15 disulfonsäure.

- Die Metallkomplexe werden hergestellt aus Fenpropimorph bzw. der zugrundeliegenden Triazolverbindung und einem anorganischen oder organischen Metallsalz, beispielsweise den Halogeniden, Nitraten,
- 20 Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Trifluoracetaten, Trichloracetaten, Propionaten, Tartraten, Sulfonaten, Salicylaten und Benzoeaten der Metalle der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems wie Calcium und Magnesium und der dritten und vierten Hauptgruppe wie Aluminium, Zinn oder Blei sowie der ersten bis achten Nebengruppe
- 25 wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink. Bevorzugt sind die Nebengruppen-Elemente der 4. Periode und insbesondere Kupfer. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. Die Metallkomplexe können einen oder mehrere organische Molekülanteile als Liganden enthalten.

- 30 Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Mischung von Fenpropimorph und Propiconazol, und zwar jeweils in Form der freien Base.

- 35 Das Mischungsverhältnis von Fenpropimorph und Triazolverbindung liegt in den erfindungsgemäß verwendeten Mischungen zwischen 0,25 : 1 bis 5 : 1, insbesondere bei 1 : 1 bis 4 : 1 Gewichtsteilen.

- 40 Die Mischungen aus Fenpropimorph und einer oder mehreren Triazolverbindungen werden vor ihrer Anwendung in der Regel mit üblichen Formulierungshilfsmitteln zu Holzschutzmitteln formuliert. Vorzugsweise stellt man wegen der besseren Handhabbarkeit flüssige Holzschutzmittel her.

4

Man wendet die Mischung so an, daß man das zu schützende Holz mit Fenpropimorph und einer oder mehreren Triazolverbindungen gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander behandelt.

5

Vorzugsweise wendet man die Mischung aus Fenpropimorph und einer oder mehreren Triazolverbindungen in einer Menge von 0,05 bis 5 kg pro Kubikmeter Holz an.

10 Die erfindungsgemäß verwendeten Mischungen sind teilweise flüssig. Im Hinblick auf ihre Verwendung im Holzschutz werden sie unabhängig davon vorzugsweise flüssig formuliert, beispielsweise

a) als Lösung in einem organischen Lösungsmittel, und zwar gebrauchsfertig oder als verdünnbares Vorkonzentrat,

15

b) als Zusatz zu Holzschutzmitteln, welche in organischen Lösungsmitteln formuliert sind und die als solche oder nach Zusatz von weiterem organischen Lösungsmittel angewendet werden können oder

20

c) in wasserverdünnbaren Holzschutzmitteln, welche organisches Lösungsmittel und gegebenenfalls Wasser enthalten (Emulsionskonzentrate).

25

Wasser und Lösungsmittel dienen hierbei dazu, die Handhabung der Mischungen bzw. der Mittel zu verbessern, indem sie das Einstellen der Viskosität erleichtern und/oder das Auflösen der Emulsionskonzentrate in Wasser beschleunigen. Die organischen Lösungsmittel werden z.T. zugleich zum Lösen der Triazolverbindungen benötigt. Die Emulsionskonzentrate können in flüssiger homogener Form, als Paste aber auch in fester Form vorliegen.

30

Bevorzugte organische Lösungsmittel für derartige Formulierungen sind wasserlösliche bzw. wassermischbare polare Lösungsmittel, z.B. Glykole (Ethylenglykol, Propylenglykol), Glykolether (Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Phenylglykol), Glykoletheracetate (Butylglykolacetat), Milchsäureester (Milchsäureethylester, Milchsäurepropylester), N-Alkylpyrrolidone (N-Methylpyrrolidon, N-Oktylpyrrolidon), Alkohole, Diacetonalkohol, Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylsulfoxid, N,N'-Dimethylpropylenharnstoff sowie deren Gemische.

40

Geeignete, zumeist als solche anwendungsfertige lösungsmittelhaltige Holzschutzmittel enthalten z.B.

45

5

- 0,1 - 5 Gew.-%
0 - 10 Gew.-%
5
als Rest zu 100 Gew.-%
- der Mischung Fenpropimorph/Triazolverbindung, und zwar vorzugsweise zu 0,25 - 2,5 und vor allem zu 0,5 - 2 Gew.-%, organisches Lösungsmittel gegebenenfalls zum Auflösen der Triazolverbindung und/oder als Penetrationshilfsmittel,
aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe.
- 10
Geeignete wasserverdünnbare Holzschutzmittel (Emulsionskonzentrate) bestehen z.B. aus
- 1 - 90 Gew.-%
15 1 - 50 Gew.-%
0 - 60 Gew.-%
0 - 60 Gew.-%
- eines Emulgators,
der Mischung Fenpropimorph/Triazolverbindung, und zwar vorzugsweise zu 5 - 40 und vor allem zu 10 bis 35 Gew.-%, eines organischen Lösungsmittels und Wasser,
- 20
wobei sich die Anteile der Bestandteile dieser Mittel zu 100 Gew.-% ergänzen sollen.
- Als Emulgatoren können nicht-ionische, kationische und anionische
25 Emulgatoren verwendet werden. Bevorzugt sind quartäre Ammoniumverbindungen sowie alkoxylierte, insbesondere ethoxylierte: Fettalkohole, Oxoalkohole und Öle (Ricinusöl, Fischöl).
- Als ganz besonders vorteilhaft haben sich Fettamine als Emulgator
30 erwiesen, welche mit 2 bis 25 Mol Ethylenoxid alkoxyliert sind, wie Ethomen® C 15, Ethomen® T23 oder Ethomen® S20 (Akzo Chemicals GmbH, 52355 Düren, Deutschland).
- Die wasserverdünnbaren Emulsionskonzentrate bilden bei der Ver-
35 dünnung in Wasser klare bis opake Emulsionen.
- Zur Verbesserung der fungiziden Wirkung kann es vorteilhaft sein, daß diese Holzschutzmittel noch Piperidinderivate und/oder weitere Morpholinderivate, vorzugsweise einen oder mehrere der fungiziden Wirkstoffe aus der Gruppe Fenpropidin, (N-(3(4-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl)piperidin, Tridemorph (N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin) oder deren Salzen enthalten.
40
- Zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder zur Erzielung besonderer Effekte, z.B. zusätzlicher Schutz gegen Insekten einschließlich Termiten, können die vorstehend genannten lösungsmittelhaltigen Formulierungen oder Emulsionskonzentrate mit wei-
45

6

teren Wirkstoffen kombiniert werden, die im letzteren Fall mit geeigneten zusätzlichen Emulgatoren eingearbeitet werden.

Geeignete Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:

- 5
- Sulfenamide wie Dichlofluanid, Tolyfluanid, Folpet, Fluorfolpet;
 - Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazole oder deren Salze;
- 10
- Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat
- 15
- quartäre Ammoniumverbindungen wie Benzyldimethyletradecylammoniumchlorid, Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid, Didecyl-dimethylammoniumchlorid;
 - quartäre Phosphoniumverbindungen;
- 20
- Jodderivate wie Dijodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Jod-2-propinylalkohol, 4-Chlorphenyl-3-jodpropargylformal, 3-Brom-2, 3-dijod-2-propenylethylcarbonat, 2,3,3-Trijodallylalkohol, 3-Brom-2,3-di-jod-2-propenylalkohol, 3-Jod-2-propinyl-n-butylcarbamate, 3-Jod-2-propinyl-n-hexylcarbamate, 3-Jod-2-propinyl-cyclohexylcarbamate, 3-Jod-2-propinyl-phenylcarbamate, 0-1-(6-Jodo-3-oxo-hex-5-ynyl)-butylcarbamate, 0-1-(6-Jodo-3-oxo-hex-5-ynyl)phenylcarbamate, Napcocide;
- 25
- Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, Dichlorophenol, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol;
- 30
- Bromderivate wie 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-2-brommethyl-glutardinitril;
- 35
- Isothiazolinone wie N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chloro-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octylisothiazolin-3-on;
- 40
- Benzisothiazolinone wie 4,5-Trimethylisothiazol-3-on;
 - Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin;
- 45

7

- Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphthenat, -octat, -2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat.
- Organozinnverbindungen z.B. Tributyl (TBT)zinnverbindungen,
5 Dialkyldithiocarbamate wie Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid;
- Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril;
- 10 - Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;
- Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;
- Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)aluminium, N-(Cyclohexyldiazeniumdioxy)tributylzinn bzw. K-Salz, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-Kupfer;
15
- Morpholinderivate wie Aldemorph.
- 20 Als Insektizide werden bevorzugt zugesetzt:
- Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, 1-(4-Chlorphenyl)-4-(o-ethyl, S-propyl)phosphoryloxypyrazol, Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon,
25 Dichlorvos, Dimethoate, Ethoprophos, Etrimfos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophos, Parathion, Parathion-methyl, Phosalone, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulfprofos, Triazophos und Trichloron;
- Carbamate wie Aldocarb, Bendiocarb, 2-(1-Methylpropyl)phenylmethylcarbamate, Butocarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Primicarb, Promecarb, Propoxur und Thiocarb;
30
- Organosiliciumverbindungen, vorzugsweise Dimethyl(phenyl)silylmethyl-3-phenoxybenzylether wie Dimethyl(4-ethoxyphenyl)silylmethyl-3-phenoxybenzylether oder (Dimethylphenyl)silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether wie Dimethyl-(9-ethoxy-phenyl)silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether oder (Phenyl-3-(3-phenoxyphenyl)propyl)dimethylsilane wie
35 z.B. (4-Ethoxyphenyl)-(3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl-propyl)dimethylsilan;
40
- Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Bifenthrin, Cycloprothin, Cyfluthrin, Decamethrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, a-Cyano-3-phenyl-2-methyl-benzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluormethylvinyl)cyclopropanecarboxylat, Fenpropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Flu-
- 45

8

cythrinat, Flumethrin, Fluvalinat, Permethrin, Resmethrin und Tralomethrin;

- Nitroimine und Nitromethylene wie 1-((6-Chlor-3-pyridinyl)methyl)-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (midacloprid), N-((6-Chlor-3-pyridyl)methyl)-N'-cyano-N'-methylacetamid;
- Häutungshemmer wie Flurox und Farox.

10

Auch ein Zusatz von wasserunlöslichen Säuren zu den Mischungen oder Holzschutzmitteln kann die Wirksamkeit der Wirksubstanzen Fenpropimorph und Triazolverbindung verbessern. Geeignete wasserunlösliche organische Säuren sind z.B. 8-Hydroxychinolin, oder

- 15 eine aliphatische oder aromatische Mono- oder Polycarbonsäure, z.B. eine aliphatische unverzweigte Monocarbonsäure mit 5 bis 20 C-Atomen wie Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, Nonansäure und Decansäure, oder eine aliphatische verzweigte Monocarbonsäure mit 5 bis 20 C-Atomen wie 2-Ethylpentansäure, 2-Ethylhexansäure,
- 20 2-Ethylheptansäure, Isooctansäure, Isononansäure und Versatic-säure, oder Neocarbonsäure (stärker verzweigte Monocarbonsäuren), oder eine aliphatische Dicarbonsäure mit 5 bis 20 C-Atomen wie Sebacinsäure und Decandicarbonsäure, oder eine aromatische oder aromatisch/aliphatische Carbonsäure wie Naphthensäure und Benzoe-
- 25 säure.

- Den lösungsmittelhaltigen Holzschutzmitteln oder wäßrigen Verdünnungen der Emulsionskonzentrate können zusätzlich Bindemittel, z.B. öllösliche oder wasserverdünnbare Alkydharze, Acrylatdispersion, oder im Falle von Grundierungen, welche ca. 2 bis 10 Gew.-% Festharz enthalten oder Lasuren, welche ca. 10 bis 25% Festharz enthalten, auch anorganische oder organische Pigmentzubereitungen, wasser- und öllösliche Farbstoffe, "waterrepellants" wie Metallstearate oder Wachse und/oder sonstige Hilfsmittel wie Trockner, Netzmittel und Penetrationshilfsmittel zugesetzt werden.

35

Die Anwendung zum Schutz des Holzes kann z.B. je nach Gefährdung des Holzes erfolgen:

- 40 a) durch Besprühen des Holzes mit der Imprägnierlösung,
- b) durch Tauchen des Holzes in die Imprägnierlösung (Kurztauchen bis Trogtränken),
- c) durch Tränkung des Holzes mit Hilfe von Druckunterschieden,
- 45 z.B. Kesseldruck- oder Doppelvakuumtränkung,

d) durch Streichen des Holzes oder Fluten.

Die Konzentration der fungiziden Mischung im jeweiligen Holzschutzmittel richtet sich meist nach dem Grad der Gefährdung des zu behandelnden Holzes durch die Pilze und daneben nach dem gewählten Anwenderverfahren. Bei Holzfolgeprodukten und Cellulose werden beispielsweise zumeist unverdünnte Konzentrate eingesetzt (z.B. bei Sperrholz, Spanplatten, Bagasseplatten).

10 Auch der Erfolg der Behandlung mit den fungiziden Mischungen oder den gebrauchsfertigen Holzschutzmitteln, insbesondere mit den Emulsionskonzentrate, hängt in der Regel vom Anwenderverfahren ab.

Die erfindungsgemäß verwendeten Mischungen und Holzschutzmittel schützen besonders wirksam gegen holzverfärbende Pilze, insbesondere Bläuepilze und vor allem *Aureobasidium pullulans* und *Sclerophoma pityophila*, welche zu den Ascomyceten gezählt werden.

Daneben wurde gefunden, daß die Mischungen und Holzschutzmittel Holz auch gut schützen gegen

a) Basidiomyceten (z.B. *Serpula lacrymans*, *Coniophora puteana*) und

25 b) weitere Ascomyceten wie Schimmelpilze (z.B. *Aspergillus niger*) und Moderfäulepilze (z.B. *Chaetomium globosum*).

Beispiele

30 Kiefernspiltholzklötzchen der Abmessung 40 x 15 x 4 mm³ wurden durch Vakuumimprägnierung mit Fungizidlösungen in einer Konzentrationsreihe imprägniert. Hierzu wurden die Prüfklötzchen 30 min. einem Vakuum von 30 mbar in einem Tränkgefäß ausgesetzt. Dann wurde die Fungizidlösung mittels des Vakuums in den Tränkbehälter gesaugt, und es wurden so die gegen Aufschwimmen gesicherten Prüfklötzchen geflutet. Nach Druckausgleich wurden die Prüfklötzchen dann 1 h unter der Lösung belassen.

Die von den Prüfklötzchen aufgenommene Menge an Lösung wurde durch Verwiegen der Klötzchen vor und nach der Tränkung ermittelt, und daraus wurde dann die Aufnahme an Wirkstoff bzw. Formulierung berechnet.

Nach einer Abdunstungs- und Fixierzeit von 2 Wochen wurden die Prüfklötzchen mit Wasser durch Vakuum-Imprägnierung vollgetränkt und mit einem 5-fachen Volumen an Wasser 1 Woche ausgewaschen. Es wurde dabei pro Tag ein Wasserwechsel durchgeführt. Nach erneutem Abtrocknen und Sterilisieren wurden die Klötzchen dann in der

10

Reinraumbank in Petrischalen auf Agarnährboden gelegt und mit einem Sporengemisch der Bläuepilze *Aureobasidium pullulans* und *Sclerophoma pityophila* beimpft (Prüfpilze gemäß EN 152).

- 5 Anschließend wurden die Petrischalen mit den Prüfklotzchen bei 20 °C und ca. 70% Luftfeuchte im Prüfraum über 6 Wochen eingebaut. Nach diesem Zeitraum wurde der Bewuchs auf der Oberfläche des Klotzchens und nach Aufspalten des Klotzchens die Verfärbung (Verblauung) im Inneren des Klotzchens visuell bestimmt.

10

Die Bewertung des Bewuchses (außen) durch den Pilz erfolgte nach folgender Skala:

15	0	nicht bewachsen
	1	bis 5% bewachsen
	2	bis 25% bewachsen
	3	bis 50% bewachsen
	4	voll bewachsen (über 50%)

20

Die Bewertung der Verblauung (innen) durch den Pilz erfolgte nach folgender Skala:

25	0	nicht verblaut
	1	bis 5% verblaut
	2	bis 25% verblaut
	3	bis 50% verblaut
	4	voll verblaut (über 50%)

30

Jeder Versuch wurde dreimal ausgeführt und danach der Mittelwert für Bewuchs bzw. Verblauung in diesen drei Versuchen gebildet.

- 35 Die Versuchsergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen A und B zusammengestellt. "Einbringmenge" bezeichnet die vom Holz aufgenommenen Menge der derart gekennzeichneten Lösungen bzw. Formulierungen (Einheit [kg/m³]).

- 40 Bei dem Emulgator Ethomen[®] C 15 handelt es sich um ein mit im Mittel 5 Mol Ethylenoxid alkoxyliertes Cocosfettamin der Firma Akzo Chemicals GmbH, 52355 Düren, Deutschland.

45

Tabelle A: Beispiele 1 bis 12 (Vergleichsbeispiele)

Nr.	Wirkstoff	Lösungsmittel für Wirkstoff	Einbringungsmenge an Wirkstoff [kg/m ³]	Bewuchs (außen)	Verblauung (innen)
1	Fenpropimorph	Aceton	2,68	4	4
2	Propiconazol	Aceton	1,34	2	4
3	Tebuconazol	Aceton	1,34	4	4
4	Cyproconazol	Aceton	1,34	3 - 4	3 - 4
5	Cyproconazol	Aceton	2,68	1	1
6	Penconazol	Aceton	1,34	4	4
7	Penconazol	Aceton	2,68	1	1
8	Hexaconazol	Aceton	0,67	3	3
9	Hexaconazol	Aceton	1,34	1	1
10	Emulsionskonzentrat aus: 30 Gew.-% Fenpropimorph und 70 Gew.-% Ethomen® C 15	Wasser	1,4 (Emulsionskonzentrat: 4,7)	4	4

Nr.	Wirkstoff	Lösungsmittel für Wirkstoff	Einbringungsmenge an Wirkstoff [kg/m ³]	Bewuchs (außen)	Verblauung (innen)
11	Emulsionskonzentrat aus: 30 Gew.-% Fenpropimorph und 70 Gew.-% Ethomen® C 15	Wasser	2,3 (Emulsionskonzentrat: 7,5)	3-4	3-4
12	Emulsionskonzentrat aus: 25 Gew.-% Propiconazol und 75 Gew.-% Ethomen® C 15	Wasser	0,3 (Emulsionskonzentrat: 1,2)	1-2	3

Tabelle B: Beispiele 13 bis 44 (erfindungsgemäß)

Nr.	Wirkstoffmischung [Gewichtsverhältnis]	Lösungsmittel für Wirkstoffmischung	Einbringmenge an Wirkstoffmischung [kg/m ³]	Bewuchs (außen)	Verblauung (innen)
13	Fenpropimorph + Propiconazol [1 : 1]	Aceton	0,33	0	0
14	Fenpropimorph + Propiconazol [2 : 1]	Aceton	0,33	0	0
15	Fenpropimorph + Propiconazol [3 : 1]	Aceton	0,33	0	0
16	Fenpropimorph + Propiconazol [4 : 1]	Aceton	0,33	0	0
17	Fenpropimorph + Tebuconazol [1 : 1]	Aceton	0,67	0-1	0-1
18	Fenpropimorph + Tebuconazol [1 : 1]	Aceton	1,34	0	0
18	Fenpropimorph + Tebuconazol [2 : 1]	Aceton	0,67	0-1	0-1
20	Fenpropimorph + Tebuconazol [2 : 1]	Aceton	1,34	0	0
21	Fenpropimorph + Tebuconazol [3 : 1]	Aceton	0,67	1-2	1-2
22	Fenpropimorph + Tebuconazol [3 : 1]	Aceton	1,34	0	0

Nr.	Wirkstoffmischung [Gewichtsverhältnis]	Lösungsmittel für Wirkstoffmischung	Einbringmenge an Wirkstoffmischung [kg/m ²]	Bewuchs (außen)	Verblauung (innen)
23	Fenpropimorph + Tebuconazol [4 : 1]	Aceton	0,67	1-2	1-2
24	Fenpropimorph + Tebuconazol [4 : 1]	Aceton	1,34	0	0
25	Fenpropimorph + Cyproconazol (1 : 1)	Aceton	0,67	0 - 1	0 - 1
26	Fenpropimorph + Cyproconazol (1 : 1)	Aceton	1,34	0	0
27	Fenpropimorph + Cyproconazol (2 : 1)	Aceton	1,34	0	0
28	Fenpropimorph + Cyproconazol (3 : 1)	Aceton	1,34	0	0
29	Fenpropimorph + Cyproconazol (4 : 1)	Aceton	0,67	0 - 1	0 - 1
30	Fenpropimorph + Cyproconazol (4 : 1)	Aceton	1,34	0	0
31	Fenpropimorph + Penconazol (1 : 1)	Aceton	0,67	0	0
32	Fenpropimorph + Penconazol (2 : 1)	Aceton	0,67	0	0
33	Fenpropimorph + Penconazol (3 : 1)	Aceton	0,33	0 - 1	0 - 1
34	Fenpropimorph + Penconazol (3 : 1)	Aceton	0,67	0	0

Nr.	Wirkstoffmischung [Gewichtsverhältnis]	Lösungsmittel für Wirkstoffmi- schung	Einbringmenge an Wirk- stoffmischung [kg/m ³]	Bewuchs (außen)	Verblauung (innen)
35	Fenpropimorph + Penconazol (4 : 1)	Aceton	0,33	0 - 1	0 - 1
36	Fenpropimorph + Penconazol (4 : 1)	Aceton	0,67	0	0
37	Fenpropimorph + Hexaconazol (1 : 1)	Aceton	0,33	0 - 1	0 - 1
38	Fenpropimorph + Hexaconazol (2 : 1)	Aceton	0,67	0	0
39	Fenpropimorph + Hexaconazol (2 : 1)	Aceton	0,33	0 - 1	0 - 1
40	Fenpropimorph + Hexaconazol (3 : 1)	Aceton	0,67	0	0
41	Fenpropimorph + Hexaconazol (3 : 1)	Aceton	0,33	0	0
42	Fenpropimorph + Hexaconazol (4 : 1)	Aceton	0,33	0	0

Nr.	Wirkstoffmischung [Gewichtsverhältnis]	Lösungsmittel für Wirkstoffmi- schung	Einbringmenge an Wirk- stoffmischung [kg/m ³]	Bewuchs (außen)	Verblauung (innen)
43	Emulsionskonzentrat aus 37,5 Gew.-% der Mischung von Fenpropimorph + Propiconazol [2 : 1] und 62,5 Gew.-% Ethomen® C 15	Wasser	0,28 (Emulsionskonzentrat: 0,75)	0	0
44	Emulsionskonzentrat aus 37,5 Gew.-% der Mischung von Fenpropimorph + Propiconazol [3 : 1] und 62,5 Gew.-% Ethomen® C 15	Wasser	0,28 (Emulsionskonzentrat: 0,75)	0	0

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Holz gegen den Befall durch
5 holzschädigende Pilze, dadurch gekennzeichnet, daß man das Holz mit einer Mischung, welche
 - a) Fenpropimorph und
 - 10 b) eine Triazolverbindung mit Ausnahme von Epoxiconazolin einer gegen diese Pilze synergistisch wirksamen Menge enthält, behandelt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Triazolverbindung (b) Propiconazol einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
20 das Gewichtsverhältnis von Fenpropimorph (a) zu der Triazolverbindung (b) 1:1 bis 4:1 beträgt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
25 daß man Fenpropimorph (a) und die Triazolverbindung (b) gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander anwendet.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
30 daß man die Mischung gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,05 bis 5 kg pro Kubikmeter Holz anwendet.
6. Verwendung von Mischungen enthaltend Triazole mit der Aus-
nahme von Epoxiconazol und Fenpropimorph zur Behandlung von
Holz gegen holzschädigende Pilze.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 1/EP 97/01911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B27K3/50

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B27K 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.
P,X P,Y	DE 44 41 672 A (BASF AG) 30 May 1996 see page 4, line 21-26 see page 6; example 2 see page 7; examples see claims	1-6 1-6
X	EP 0 237 483 A (CIBA GEIGY AG) 16 September 1987	1-6
Y	see page 5, line 7-18	1-6
X	DE 37 36 651 A (BAYER AG ;MAAG AG R (CH)) 11 May 1989 see claims	1-6
X	DE 43 43 176 A (BASF AG) 22 June 1995 cited in the application see claims	1-6

☐ 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

24 June 1997

Date of mailing of the international search report

08-07-1997

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

Dalkafouki, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01911

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4441672 A	30-05-96	AU 3928295 A WO 9615885 A	17-06-96 30-05-96
EP 0237483 A	16-09-87	AU 601717 B AU 6973587 A BG 46593 A BR 8701014 A CA 1273291 A CS 8701414 A FI 88665 C IE 59418 B JP 1751658 C JP 4032041 B JP 62212307 A MD 12 B SU 1655292 A US 4925842 A	20-09-90 10-09-87 15-01-90 29-12-87 28-08-90 15-11-88 28-06-93 23-02-94 08-04-93 28-05-92 18-09-87 31-05-94 07-06-91 15-05-90
DE 3736651 A	11-05-89	NONE	
DE 4343176 A	22-06-95	AU 1242695 A AU 1273595 A CA 2178655 A CN 1141577 A CN 1141578 A CZ 9601773 A CZ 9601774 A WO 9516349 A WO 9516350 A EP 0734204 A EP 0734205 A PL 314978 A SK 74696 A ZA 9410001 A	03-07-95 03-07-95 22-06-95 29-01-97 29-01-97 16-10-96 16-10-96 22-06-95 22-06-95 02-10-96 02-10-96 30-09-96 04-12-96 18-06-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 97/01911

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B27K3/50

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B27K 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.
P,X P,Y	DE 44 41 672 A (BASF AG) 30.Mai 1996 siehe Seite 4, Zeile 21-26 siehe Seite 6; Beispiel 2 siehe Seite 7; Beispiele siehe Ansprüche ---	1-6 1-6
X Y	EP 0 237 483 A (CIBA GEIGY AG) 16.September 1987 siehe Seite 5, Zeile 7-18 ---	1-6 1-6
X	DE 37 36 651 A (BAYER AG ;MAAG AG R (CH)) 11.Mai 1989 siehe Ansprüche ---	1-6
X	DE 43 43 176 A (BASF AG) 22.Juni 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche -----	1-6

☐ 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

24.Juni 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08-07-1997

Name und Postanschrift der Internationale 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

Dalkafouki, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01911

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4441672 A	30-05-96	AU 3928295 A WO 9615885 A	17-06-96 30-05-96
EP 0237483 A	16-09-87	AU 601717 B AU 6973587 A BG 46593 A BR 8701014 A CA 1273291 A CS 8701414 A FI 88665 C IE 59418 B JP 1751658 C JP 4032041 B JP 62212307 A MD 12 B SU 1655292 A US 4925842 A	20-09-90 10-09-87 15-01-90 29-12-87 28-08-90 15-11-88 28-06-93 23-02-94 08-04-93 28-05-92 18-09-87 31-05-94 07-06-91 15-05-90
DE 3736651 A	11-05-89	KEINE	
DE 4343176 A	22-06-95	AU 1242695 A AU 1273595 A CA 2178655 A CN 1141577 A CN 1141578 A CZ 9601773 A CZ 9601774 A WO 9516349 A WO 9516350 A EP 0734204 A EP 0734205 A PL 314978 A SK 74696 A ZA 9410001 A	03-07-95 03-07-95 22-06-95 29-01-97 29-01-97 16-10-96 16-10-96 22-06-95 22-06-95 02-10-96 02-10-96 30-09-96 04-12-96 18-06-96