



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

82589

C (15) **Patentti- ja rekisterihallitus**
Patent mellelat 10 04 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

A 01N 55/04, 43/50, B 27K 3/50, C 09D 5/14

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	862178
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	23.05.86
(24) Alkupaivä - Löpdag	23.05.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	27.12.86
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pym. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.12.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
26.06.85 DE 3522788 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Schering Aktiengesellschaft, Berlin/Bergkamen, DE; Müllerstrasse 170-178, Berlin, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Landsiedel, Horst, Auf dem Spitt 34, Fröndenberg, BRD, (DE)
2. Plum, Hans, Sulkshage 12, Hamm, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Biosidisia tehoaineseoksia
Biocida ämneskombinationer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP B 66764 (A 01N 55/04), GB A 2110934 (A 01N 43/54)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee biosidisiä tehoaineyhdistelmiä, joita bakterisidisten ja fungisidisten ominaisuuksiensa ansiosta voidaan käyttää desinfektio-aineina, puunsuoja-aineina, tekstiilien, muovien ja rakennusmateriaalien bakterisidisinä ja fungisidisinä viimeistyneinä tai maalikoostumusten säilöntäaineina tai biosidisinä suoja-aineina. Nämä bakterisidiset ja fungisidiset aineet sisältävät tehoaineina

(a) tri-n-butyylitinayhdisteitä ja
(b) N-propyyli-N-2-(2,4,6-trikloorifenoksi)-
etyyli-imidatsoli-1-karboksamidia;
painosuhteessa 9:1 ... 1:9, edullisesti 3:1 ...
1:3.

Uppfinningen avser biocida ämneskombinationer, vilka till följd av sina baktericida och fungicida egenskaper lämpar sig för användning som desinfektionsmedel, träskyddsmedel, för baktericid och fungicid appretering av textilier, plast eller byggnadsmaterial eller som konserveringsmedel respektive biocidisk appretering av bestrykningssystem. Dessa baktericida och fungicida medel innehåller som aktiva substanser

(a) tri-n-butylennföreningar,
(b) N-propyl-N-2-(2,4,6-triklorfenoksi)etyl-
imidazol-1-karboxamid;
i viktförhållandet 9:1 ... 1:9, isynnerhet
3:1 ... 1:3.

Biosidisiä tehoaineseoksia

Keksintö koskee aineita, joita bakterisidisten ja fungisidisten ominaisuuksiensa ansiosta voidaan käyttää desinfektioaineina, puunsuoja-aineina, tekstiilien, muovien ja rakennusmateriaalien bakterisidina ja fungisidisinä viimeistelyaineina tai maalikoostumusten säilöntäaineina tai biosidisinä suoja-aineina.

Keksinnön mukaiset aineet sisältävät tehoaineina

a) tri-n-butyylitinayhdisteitä, ja

b) N-propyyli-N-2-(2,4,6-trikloorifenoksi)etyyli-1H-imidatsoli-1-karboksiamidia (prokloratsi);
painosuhteessa 9:1...1:9, erityisesti 3:1...1:3.

Triorganotinayhdisteet tehoavat tunnetusti erittäin hyvin mikro-organismeihin, esim. vahingollisiin sieniin ja bakteereihin. Tämä yhdisteryhmä saavuttaa tehooptiminsa, kun tinaan liittyvien alkyyliryhmien hiiliatomien kokonaismäärä on 9 - 12. Käyttökelpoisia ovat siten erityisesti tri-n-butyylitinayhdisteet, esim. tri-n-butyylitinaoksidi.

Tuote N-propyyli-N-2-(2,4,6-trikloorifenoksi)etyyli-1H-imidatsoli-1-karboksiamidi, tunnetaan varsin tehokkaana laajan vaikutuskirjon omaavana fungisidina. Vaikutus on erityisen selvä sukuihin Ascomycetes ja Deuteromycetes ja huomattavasti heikompi sukuun Basidiomycetes.

Nyt on yllättäen havaittu, että tri-n-butyylitinayhdisteiden ja N-propyyli-N-2-(2,4,6-trikloorifenoksi)etyyli-1H-imidatsoli-1-karboksiamidin yhdistelmällä on synergistinen vaikutus mikro-organismeihin. Keksinnön mukaiset aineet laajentavat huomattavasti yksittäisten aineiden vaikutuskirjoa ja voimistavat estovaikutusta mikro-organismeihin, joihin yksittäisetkin aineet tehoavat hyvin (kts. taulukot 1 ja 2).

Sopivia triorganotinayhdisteitä ovat erityisesti tributyyylitinayhdisteet, joista suositeltavasti käytetään tri-n-butyylitinaoksidia, tri-n-butyylitinakloridia sekä epäorgaanisten ja orgaanisten happojen kanssa muodostetta-

via estereitä, kuten tri-n-butyylitinanaftenaattia, tri-n-butyylitinalinoleaattia, tri-n-butyylitinatallaattia, tri-n-butyylitinafosfaattia, tri-n-butyylitina-abietaattia, tri-n-butyylitinaversataattia ja tri-n-butyylitinaboraattia.

Keksinnön mukaisia aineita voidaan erityisesti käyttää puunsuojauksessa, koska tällä tavoin ei vain estettä puuta hajottavien sienien toimintaa, vaan saavutetaan myös suoja puuta värjääviltä sieniltä ja bakteerien vaikutukselta. Bakteerit eivät hajota puuta, mutta ne voivat edistää sienien aiheuttamaa tuhoa.

Aineet levitetään puuhun liuostensa muodossa, valinnaisesti väri- ja apuaineiden kanssa, sivelemällä, ruiskuttamalla, sumuttamalla tai kastamalla.

Lisäksi keksinnön mukaisia aineita voidaan käyttää tekstiilien, muovien ja rakennusmateriaalien biosidisinä viimeistelyaineina, jolloin niiden käyttö tapahtuu sopivasti erilaisten valmisteiden, kuten liuosten, emulsioiden ja dispersioiden muodossa sideaineiden kanssa tai ilman niitä, tai kiinteiden kantaja-aineiden tai laimentimien kanssa ja valinnaisesti sisältäen lisäaineita, kuten kostutus-, tarttumis-, emulgointi- ja dispergointiaineita.

Tehoainekonsentraatiot ovat yleensä alueella 0,05 - 50 paino-% ja ne määräytyvät käyttövaatimusten ja alusta-
aineen imukyvyn mukaan.

Puunsuojauksessa keksinnön mukaiset aineet levitetään sivelemällä, ruiskuttamalla jne., mieluiten liuoksina bensiinijakeissa valinnaisesti lisäten tunkeutumista edistäviä aineita, sideaineita tai muita liuottimia konsentraationa 0,05 - 5 paino-% ja levitysmääränä 50 - 400 g tehoaineliuosta puupinnan neliömetriä kohti.

Puu voidaan suojata erittäin tehokkaasti pakottamalla sopiviin aineisiin liuotetut keksinnön mukaiset aineet tunkeutumaan puuhun teknisten erikoismenetelmien, esim. kaksoisvakuumimenetelmän, vakuumimenetelmän tai vakuumi-painemenetelmän avulla, jolloin puuhun saadaan tun-

keutumaan 0,1 - 3,0, edullisesti 0,1 - 1,0 kg tehoainetta/m³ puuta.

5 Keksinnön mukaisista aineista voidaan myös valmistaa vedellä laimennettavia yhdistelmiä, joita voidaan samoin käyttää puunsuojauksessa, jolloin sivelemällä, kastamalla jne. levitetään emulsioita, jotka sisältävät 0,5 - 3 paino-% tehoainetta.

10 Puumateriaalien suojaamiseksi voidaan keksinnön mukaiset aineet lisätä voimakkaasti väkevöityjen liuosten tai emulgaattoreita sisältävien yhdistelmien muodossa sideaineeseen tai liimaan määränä 0,1 - 2 paino-% tehoaineesta laskettuna.

15 Tekstiilien, esim. puuvillakankaiden suojaamiseksi mikro-organismeilta, aineet voidaan levittää sumuttamalla tai kastamalla liuoksina, esim. etanoli-, ksyleeni- ja ketoniliuoksina, jotka sisältävät 0,05 - 3 paino-% tehoainetta, jolloin valinnaisesti voidaan lisätä hydrofobiointtiaineita.

20 Vaikutuskirjon laajentamiseksi, vaikutuksen kohdistamiseksi erityisesti määrättyihin mikro-organismeihin tai insektisidivaikutuksen aikaansaamiseksi keksinnön mukaisiin aineisiin voidaan yhdistää muita tehoaineita, ja sopivia ovat tällöin esim. 3-jodi-2-propynylibutylikarba-

25 maatti, kuparinaftenaatti, kupari-8-oksikinoliini, N-sykloheksyyli-N-metoksi-2,5-dimetyylifuraani-3-karboksyyl-

happoamidi, N,N-dimetyyli-N'-fenyyli-N'-fluoridikloorimetyylitiosulfonyylidiamidi, N-trikloorimetyylitioftaali-

imidi, γ -heksakloorisykloheksaani ja permetriini.

Esimerkki 1

30 Väritön, sideainetta sisältävä yhdistelmä, jossa oli 1 paino-osa tri-n-butyylitinaoksidia, 1 paino-osa N-propyyli-N-2-(2,4,6-trikloorifenoksi)etyyli-1H-imidatsoli-

karboksiamidia, 0,1 paino-osaa permetriiniä, 5 paino-osaa dietyleeniglykolimonobutyylieetteriä, 10 paino-osaa pitkä-

35 öljyistä alkydihartsia (50-%:ista), 82,5 paino-osaa korkealla kiehuvaalla lakkabensiiniä (Kristallöl 60), omasi hy-

vän tunkeutumiskyvyn ja sopi erittäin hyvin puurakenteiden puunsuojapohjustukseksi.

Esimerkki 2

Värillinen puunsuojakuultolakka, jossa oli 2,2 paino-osaa tri-n-butyylitinanaftenaattia, 1,0 paino-osaa N-propyyli-N-2-(2,4,6-trikloorifenoksi)etyyli-1H-imidatsolikarboksiamidia, 40 paino-osaa pitkäöljyistä alkydihartsia (50-%:ista), 0,5 paino-osaa kuiviketta, 0,5 paino-osaa laskeutumisen estoainetta, 9,2 paino-osaa rautaoksidi-pu-natahnaa, 0,8 paino-osaa rautaoksidi-mustatahnaa, 6 paino-osaa dietyleeniglykolimonobutyylieetteriä ja 39,8 paino-osaa korkealla kiehuva lakkabensiiniä (Kristallöl 60), sopii mittapysyvien puurakenteiden, kuten ikkunapuitteiden, ovien jne. siveelyyn.

Esimerkki 3

Vesiohenteinen tehoaineyhdistelmä, jossa oli 20 paino-osaa tri-n-butyylitinalinoleaattia, 20 paino-osaa N-propyyli-N-2-(2,4,6-trikloorifenoksi)etyyli-1H-imidatsolikarboksamidia (70-%:isessa ksyleenissä) ja 60 paino-osaa ei-ionista emulgaattoria, voitiin ohentaa vedellä laajalla alueella 1:5...1:50, jolloin saatiin stabiileja emulsioita esim. tuoreen puun käsittelymiseksi sivelemällä, ruiskuttamalla tai kastamalla.

Laimentamatonta yhdistelmää, konsentraatio 0,2 - 3 paino-%, voidaan käyttää biosidisenä suoja-aineena vedellisissä maalauskoostumuksissa, esim. akrylaattipohjaisissa dispersioissa.

Tehokkuutta verrattiin siten, että pyöreisiin suodatinpapereihin (halkaisija 5,5 cm) imeytettiin taulukoissa 1 ja 2 tarkemmin määriteltystä etanoliliuoksia ja kuivattiin ilmassa, sitten paperit asetettiin petrimaljoissa agarille, joka oli inokuloitu bakteerisuspensiolla tai sienitiösuspensiolla, ja inkuboitiin 2 vrk +37 °C:ssa (bakteerit) tai 3 viikkoa +30 °C:ssa (sienet).

Tämän jälkeen määritettiin näytteiden ympärille muodostuneet estovyöhykkeet (kasvuttoman vyöhykkeen leveys millimetreinä).

Taulukko 1

Testi agarin pinnalla, näytettä ympäröivä estovyöhyke (mm)

Imeytysliuos tehoaine	Paino-% etano- lissa	Bakteerit			Sienet			
		Bacillus subtilis	Bacillus mesente- ricus	Lenzites trabea	Poria moni- cula	Aspergil- lus ustus	Tricho- derma viride	Pullularia pullulans
TBTO	1,0	12 - 15	12 - 15	12 - 15	12 - 15	3 - 5	3 - 5	6 - 8
	0,1	12 - 15	10 - 10	10 - 12	12 - 15	2 - 3	3 - 4	3 - 5
	0,25	10 - 12	8 - 10	5 - 6	10 - 12	1 - 2	2 - 3	0
Prokloratsi	1,0	4 - 6	8 - 10	0+	0+	10 - 12	10 - 12	12 - 15
	0,5	2 - 3	6 - 8	0++	0+	8 - 10	8 - 10	12 - 15
	0,25	1 - 2	5 - 7	0+++	0++	1 - 2	2 - 3	10 - 12
TBTO/- prokloratsi (paino-suhde 1:1)	1,0	12 - 15	12 - 15	> 15	> 15	12 - 15	12 - 15	> 15
	0,5	12 - 15	12 - 15	12 - 15	12 - 15	8 - 10	10 - 12	> 15
	0,25	12 - 15	12 - 15	10 - 12	10 - 12	3 - 4	5 - 6	12 - 15

TBTO = tributyyliinaoksi; Prokloratsi = N-propyyli-N-2-(2,4,6-trikloorifenoksi)etyyli-
1H-inidatsolikarboksiamidi;

+ = näytteen pinnalla heikkoa kasvua; ++ = näytteen pinnalla keskinkertaista kasvua;

+++ = näytteen pinnalla voimakasta kasvua

Taulukko 2

Testi agarin pinnalla, näytettä ympäröivä estovyöhyke (mm)

Imeytysliuos tehoaine	Paino-% etano- lissa	Bakteerit			Sienet			
		Bacillus subtilis	Bacillus mesente- ricus	Lentinus lepideus	Polystic- tus versi- color	Paecilo- myces varioti	Chaeto- mium globosum	Clados- porium herbarum
TBTO	2,0	10 - 12	8 - 10	8 - 10	10 - 12	3 - 4	6 - 8	3 - 4
	1,0	8 - 10	8 - 10	5 - 6	6 - 8	2 - 3	4 - 6	1 - 2
	0,6	6 - 8	6 - 8	2 - 3	3 - 4	2 - 3	2 - 3	0+
Prokloratsi	1,0	4 - 6	8 - 10	0	10 - 12	0++	12 - 15	12 - 15
	0,5	2 - 3	6 - 8	0+	5 - 7	0+++	10 - 12	12 - 15
	0,25	1 - 2	5 - 7	0+++	0 - 1	0+++	6 - 8	10 - 12
TBTO/- prokloratsi (paino-suhde 1:1)	1,5	12 - 15	10 - 12	12 - 15	12 - 15	6 - 8	> 15	12 - 15
	0,75	10 - 12	10 - 12	12 - 15	12 - 15	6 - 8	12 - 15	12 - 15
	0,38	10 - 12	8 - 10	6 - 8	6 - 8	3 - 4	10 - 12	12 - 15

TBTO = tributyyliitinaoksi; Prokloratsi = N-propyyli-N-2-(2,4,6-trikloorifenoksi)etyyli-
1H-inidatsolikarboksiamidi;

+ = näytteen pinnalla heikkoa kasvua; ++ = näytteen pinnalla keskinkertaista kasvua;

+++ = näytteen pinnalla voimakasta kasvua

Patenttivaatimukset

1. Bakterisidisia ja fungisidisia aineita, t u n -
n e t u t siitä, että ne tehoaineina sisältävät

- 5 a) tri-n-butyylitinayhdisteitä, ja
b) N-propyyli-N-2-(2,4,6-trikloorifenoksi)etyyli-
1H-imidatsoli-1-karboksiamidia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia tehoaineseoksia,
t u n n e t u t siitä, että painosuhde niissä on 9:1...
10 1:9, erityisesti 3:1...1:3.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten tehoaineseosten
käyttö puunsuoja-aineiden valmistamiseksi.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukaisten tehoaineseosten
käyttö materiaalien ja maalauskoostumusten biosidisinä
15 suoja-aineina.

Patentkrav

5

1. Baktericida och fungicida medel, k ä n n e -
t e c k n a d e därav, att de som aktiva substanser in-
nehåller

- 10 a) tri-n-butyyltennföreningar, och
b) N-propyl-N-2-(2,4,6-triklorfenoxi)etyl-1H-imida-
zol-1-karboxamid.

2. Aktiva substansblandningar enligt patentkravet
1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att viktförhållandet
i dessa är 9:1...1:9, speciellt 3:1...1:3.

15 3. Användning av de aktiva substansblandningarna
enligt patentkravet 1 för framställning av träskyddsmedel.

4. Användning av de aktiva substansblandningarna
enligt patentkravet 1 som biocidiska skyddsmedel för mate-
rial och bestrykningskombinationer.