

(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
28. April 2005 (28.04.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/036966 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 51/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/010912

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. September 2004 (30.09.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 47 440.4 13. Oktober 2003 (13.10.2003) DE



(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ANDERSCH, Wolfram** [DE/DE]; Schlodderdicher Weg 77, 51469 Bergisch Gladbach (DE). **JESCHKE, Peter** [DE/DE]; Kalmüntener Str. 44a, 51467 Bergisch Gladbach (DE). **THIELERT, Wolfgang** [DE/DE]; Buschweg 69, 51519 Odenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, IT, LU, 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
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

WO 2005/036966 A1

(54) Title: SYNERGISTIC INSECTICIDE MIXTURES

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE INSEKTIZIDE MISCHUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to insecticide mixtures respectively containing two compounds, as active ingredients, from the family of chloronicotinyl insecticides, and to the use of said mixtures for controlling animal parasites.

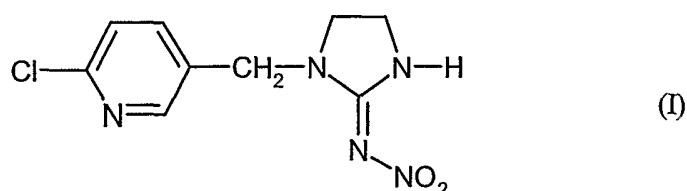
(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft insektizide Mischungen, enthaltend als Wirkstoffe jeweils zwei Verbindungen aus der Reihe der Chlornicotinylinsektizide sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Bekämpfung tierischer Schädlinge.

Synergistische insektizide Mischungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Wirkstoffkombinationen, die als Wirkstoffe jeweils zwei Verbindungen aus der Reihe der Chlornicotinylinsektizide enthalten und sehr gute insektizide Eigenschaften besitzen.

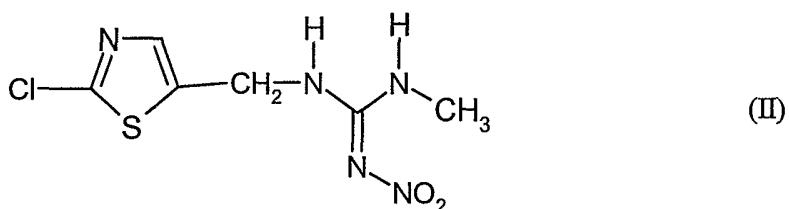
- 5 Es ist bereits bekannt, dass Chlornicotinylinsektizide zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten eingesetzt werden können. Zu den Chlornicotinylinsektiziden gehören folgende Verbindungen:

Imidacloprid der Formel (I)



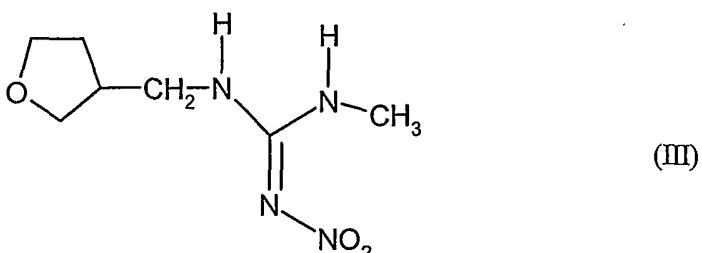
10 (vgl. EP 0 192 060)

Clothianidin der Formel (II)



(EP 0 376 279)

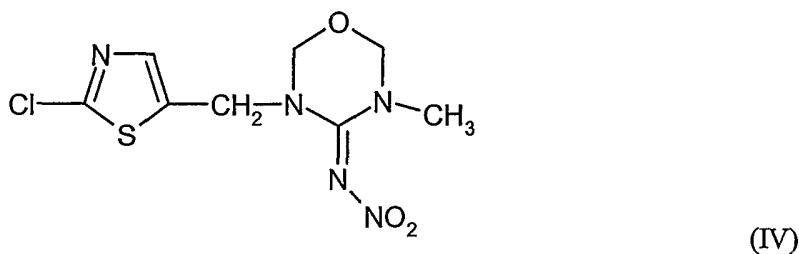
Dinotefuran der Formel (III)



15

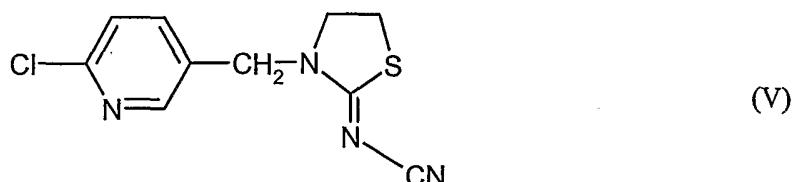
(EP 0 649 845)

Thiamethoxam der Formel (IV)



(EP 0 580 553)

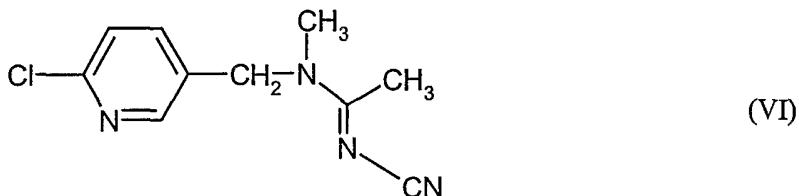
Thiacloprid der Formel (V)



5

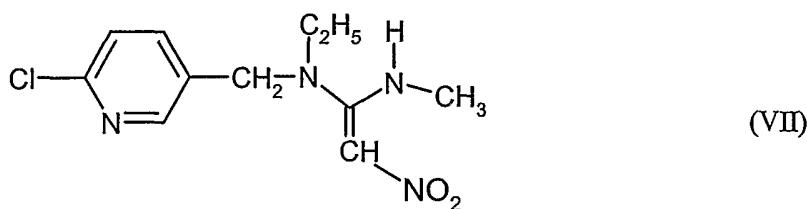
(EP 0 235 725)

Acetamiprid der Formel (VI)



(WO 91/04965)

10 Nitenpyram der Formel (VII)



(EP 0 302 389)

Die Wirksamkeit dieser Verbindungen ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen oder gegen einzelne Schädlinge in manchen Fällen zu wünschen übrig.

15 Es wurde nun gefunden, dass Mischungen enthaltend jeweils mindestens zwei und insbesondere genau zwei Verbindungen aus der Reihe der Chlornicotinylinsektizide, insbesondere der Formeln (I) bis (VII), synergistisch wirksam sind und sich zur Bekämpfung tierischer Schädlinge eignen.

Aufgrund dieses Synergismus können deutlich geringere Wirkstoffmengen verwendet werden, d.h. die Wirkung der Mischung ist größer als die Wirkung der Einzelkomponenten.

Das Verhältnis der beiden eingesetzten Wirkstoffe zueinander, sowie die anzuwendende Gesamtmenge der Mischung ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten bzw. Akarinen abhängig
5 und kann in einem weiten Bereich variiert werden. Die optimalen Verhältnisse und Gesamteinsatzmengen können bei jeder Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden.

Folgende erfindungsgemäße Mischungen seien im Einzelnen genannt:

Tabelle

Mischung Nr.	ErsterWirkstoff	ZweiterWirkstoff	bevorzugtes Mischungsverhältnis	ganz bevorzugtes Mischungsverhältnis
1	Imidacloprid	Clothianidin	100 : 1 - 1 : 100	10 : 1 - 1 : 10
2	Imidacloprid	Dinotefuran	"	"
3	Imidacloprid	Thiamethoxam	-	"
4	Imidacloprid	Thiacloprid	"	"
5	Imidacloprid	Acetamiprid	"	"
6	Imidacloprid	Nitenpyram	"	"
7	Clothianidin	Dinotefuran	"	"
8	Clothianidin	Thiamethoxam	"	"
9	Clothianidin	Thiacloprid	"	"
10	Clothianidin	Acetamiprid	"	"
11	Clothianidin	Nitenpyram	"	"
12	Dinotefuran	Thiamethoxam	"	"
13	Dinotefuran	Thiacloprid	"	"
14	Dinotefuran	Acetamiprid	"	"
15	Dinotefuran	Nitenpyram	"	"
16	Thiamethoxam	Thiacloprid	"	"
17	Thiamethoxam	Acetamiprid	"	"
18	Thiamethoxam	Nitenpyram	"	"
19	Thiacloprid	Acetamiprid	"	"
20	Thiacloprid	Nitenpyram	"	"
21	Acetamiprid	Nitenpyram	"	"

Die Wirkstoffkombinationen eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütetoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygiene sektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt
5 werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spp.*

- 10 Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus spp.*, *Schistocerca gregaria*.

- 15 Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

- 20 Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*, *Trichodectes spp.*, *Damalinia spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

- 25 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Macro-*

siphum avenae, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phylloconistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Epehestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*,
10 *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clytia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.
20

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp.,
25 *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

Aus der Klasse der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp.,
30 *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptuta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp.,

Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

- Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.
- Hervorgehoben sei hierbei die besonders vorteilhafte Wirkung der erfundungsgemäßen Mittel hinsichtlich der Anwendung in Getreidepflanzen, wie z.B. Weizen, Hafer, Gerste, Dinkel, Triticale und Roggen, aber auch in Mais, Hirse, Reis, Zuckerrohr, Soja, Sonnenblumen, Kartoffeln, Baumwolle, Raps, Canola, Tabak, Zuckerrüben Futterrüben, Spargel, Hopfen sowie Obstpflanzen (umfassend Kernobst wie z.B. Äpfel und Birnen, Steinobst wie z.B. Pfirsiche, Nektarinen, Kirschen, Pflaumen und Aprikosen, Zitrusfrüchte wie z.B. Orangen, Grapefruits, Limetten, Zitronen, Kumquats, Mandarinen und Satsumas, Nüsse wie z.B. Pistazien, Mandeln, Walnüsse und Pecannüsse, tropische Früchte wie z.B. Mango, Papaya, Ananas, Datteln und Bananen, und Weintrauben) und Gemüse (umfassend Blattgemüse, wie z.B. Endivien, Feldsalat, Knollenfenchel, Kopf- und Pflückssalate, Mangold, Spinat und Zichoriensalat, Kohlgemüse wie z.B. Blumenkohl, Brokkoli, Chinakohl, Grünkohl (Winter- oder Krauskohl), Kohlrabi, Rosenkohl, Rotkohl, Weißkohl und Wirsing, Fruchtgemüse wie z.B. Auberginen, Gurken, Paprika, Speisekürbisse, Tomaten, Zucchini und Zuckermais, Wurzelgemüse wie z.B. Knollensellerie, Mairüben, Möhren, Gelbe Rüben, Radieschen, Rettich, Rote Rüben, Schwarzwurzeln und Stangensellerie,

Hülsenfrüchte wie z.B. Erbsen und Bohnen sowie Zwiebelgemüse wie z.B. Lauch und Speisezwiebeln).

- Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffkombinationen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder
- 5 Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Mischungen zur Behandlung von Saatgut. So entsteht ein großer Teil des durch Schädlinge verursachten Schadens an Kulturpflanzen bereits

10 durch den Befall des Saatguts während der Lagerung und nach dem Einbringen des Saatguts in den Boden sowie während und unmittelbar nach der Keimung der Pflanzen. Diese Phase ist besonders kritisch, da die Wurzeln und Sprosse der wachsenden Pflanze besonders empfindlich sind und bereits ein geringer Schaden zum Absterben der ganzen Pflanze führen kann. Es besteht daher ein insbesondere großes Interesse daran, das Saatgut und die keimende Pflanze durch den Einsatz

15 geeigneter Mittel zu schützen.

Die Bekämpfung von Schädlingen durch die Behandlung des Saatguts von Pflanzen ist seit langem bekannt und ist Gegenstand ständiger Verbesserungen. Dennoch ergeben sich bei der Behandlung von Saatgut eine Reihe von Problemen, die nicht immer zufrieden stellen gelöst werden können. So ist es erstrebenswert, Verfahren zum Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze zu

20 entwickeln, die das zusätzliche Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln nach der Saat oder nach dem Auflaufen der Pflanzen überflüssig machen. Es ist weiterhin erstrebenswert, die Menge des eingesetzten Wirkstoffs dahingehend zu optimieren, dass das Saatgut und die keimende Pflanze vor dem Befall durch Schädlinge bestmöglich geschützt wird, ohne jedoch die Pflanze selbst durch den eingesetzten Wirkstoff zu schädigen. Insbesondere sollten Verfahren zur Behandlung von

25 Saatgut auch die intrinsischen insektiziden Eigenschaften transgener Pflanzen einbeziehen, um einen optimalen Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze bei einem minimalen Aufwand an Pflanzenschutzmitteln zu erreichen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich daher insbesondere auch auf ein Verfahren zum Schutz von Saatgut und keimenden Pflanzen vor dem Befall von Schädlingen, indem das Saatgut mit

30 einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt wird. Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel zur Behandlung von Saatgut zum Schutz des Saatguts und der keimenden Pflanze vor Schädlingen. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf Saatgut, welches zum Schutz vor Schädlingen mit einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt wurde.

Einer der Vorteile der vorliegenden Erfindung ist es, dass aufgrund der besonderen systemischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel die Behandlung des Saatguts mit diesen Mitteln nicht nur das Saatgut selbst, sondern auch die daraus hervorgehenden Pflanzen nach dem Auflaufen vor Schädlingen schützt. Auf diese Weise kann die unmittelbare Behandlung der Kultur zum Zeitpunkt 5 der Aussaat oder kurz danach entfallen.

Ein weiterer Vorteil besteht in der synergistischen Erhöhung der insektiziden Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mittel gegenüber dem jeweiligen Einzelwirkstoff, die über die Summe der Wirksamkeit der beiden einzeln angewendeten Wirkstoffe hinausgeht. Damit wird eine Optimierung der Menge des eingesetzten Wirkstoffs ermöglicht.

10 Ebenso ist es als vorteilhaft anzusehen, dass die erfindungsgemäßen Mischungen insbesondere auch bei transgenem Saatgut eingesetzt werden können, wobei die aus diesem Saatgut hervorgehenden Pflanzen zur Expression eines gegen Schädlinge gerichteten Proteins befähigt sind. Durch die Behandlung solchen Saatguts mit den erfindungsgemäßen Mitteln können bestimmte Schädlinge bereits durch die Expression des z.B. insektiziden Proteins kontrolliert 15 werden, und es zusätzlich überraschenderweise zu einer synergistischen Wirkungsergänzung mit den erfindungsgemäßen Mitteln kommt, was die Effektivität des Schutzes vor Schädlingsbefall noch einmal verbessert.

Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich zum Schutz von Saatgut jeglicher Pflanzensorte wie bereits vorstehend genannt, die in der Landwirtschaft, im Gewächshaus, in Forsten, im Gartenbau 20 oder im Weinanbau eingesetzt wird. Insbesondere handelt es sich dabei um Saatgut von Mais, Erdnuss, Canola, Raps, Mohn, Olive, Kokosnuss, Kakao, Soja, Baumwolle, Rübe (z.B. Zuckerrübe und Futterrübe), Reis, Hirse, Weizen, Gerste, Hafer, Roggen, Sonnenblume, Zuckerrohr oder Tabak. Die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich ebenfalls zur Behandlung des Saatguts von Obstpflanzen und Gemüse wie vorstehend bereits genannt. Besondere Bedeutung kommt der 25 Behandlung des Saatguts von Mais, Soja, Baumwolle, Weizen und Canola oder Raps zu. So eignet sich z.B. die erfindungsgemäße Mischung umfassend die Wirkstoffe Methiocarb und Imidacloprid insbesondere zur Behandlung des Saatguts von Mais.

Wie vorstehend bereits erwähnt, kommt auch der Behandlung von transgenem Saatgut mit einem erfindungsgemäßen Mittel eine besondere Bedeutung zu. Dabei handelt es sich um das Saatgut von 30 Pflanzen, die in der Regel zumindest ein heterologes Gen enthalten, das die Expression eines Polypeptids mit insbesondere insektiziden Eigenschaften steuert. Die heterologen Gene in transgenem Saatgut können dabei aus Mikroorganismen wie *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* oder *Gliocladium* stammen. Die vorliegende Erfindung eignet sich besonders für die Behandlung von transgenem Saatgut, das zumindest ein 35 heterologes Gen enthält, das aus *Bacillus sp.* stammt und dessen Genprodukt Wirksamkeit gegen

Maiszünsler und/oder Maiswurzel-Bohrer zeigt. Besonders bevorzugt handelt es sich dabei um ein heterologes Gen, das aus *Bacillus thuringiensis* stammt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäßes Mittel alleine oder in einer geeigneten Formulierung auf das Saatgut aufgebracht. Vorzugsweise wird das Saatgut in einem 5 Zustand behandelt, in dem so stabil ist, dass keine Schäden bei der Behandlung auftreten. Im Allgemeinen kann die Behandlung des Saatguts zu jedem Zeitpunkt zwischen der Ernte und der Aussaat erfolgen. Üblicherweise wird Saatgut verwendet, das von der Pflanze getrennt und von Kolben, Schalen, Stängeln, Hülle, Wolle oder Fruchtfleisch befreit wurde.

10 Im Allgemeinen muss bei der Behandlung des Saatguts darauf geachtet werden, dass die Menge des auf das Saatgut aufgebrachten erfindungsgemäßen Mittels und/oder weiterer Zusatzstoffe so gewählt wird, dass die Keimung des Saatguts nicht beeinträchtigt bzw. die daraus hervorgehende Pflanze nicht geschädigt wird. Dies ist vor allem bei Wirkstoffen zu beachten, die in bestimmten Aufwandmengen phytotoxische Effekte zeigen können.

15 Die erfindungsgemäßen Mittel können unmittelbar aufgebracht werden, also ohne weitere Komponenten zu enthalten und ohne verdünnt worden zu sein. In der Regel ist es vorzuziehen, die Mittel in Form einer geeigneten Formulierung auf das Saatgut aufzubringen. Geeignete Formulierungen und Verfahren für die Saatgutbehandlung sind dem Fachmann bekannt und werden z.B. in den folgenden Dokumenten beschrieben: US 4,272,417 A, US 4,245,432 A, US 4,808,430 A, US 5,876,739 A, US 2003/0176428 A1, WO 2002/080675 A1, WO 2002/028186 A2.

20 Die Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

25 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

30 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester,

Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

- z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide,
- 5 Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- 10 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.
- 15 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen enthalten bevorzugt neben den beiden Chlornicotinylinsektiziden der Formeln (I) bis(VII) keine weiteren Wirkstoffe.

Der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können gegebenenfalls in handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in 30 Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen.

Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide:

- 5 Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil,
- 10 Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram, Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyridithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,
- 15 Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fenthydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyd, Furametylpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,
- 20 Guazatin,
Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadintriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovalledione, Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat,
- 25 Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

- Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,
Paclbutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin,
Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium,
5 Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,
Quinconazol, Quintozan (PCNB),
Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,
Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen,
Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon,
10 Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin,
Triticiconazol,
Uniconazol,
Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,
Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
15 Dagger G,
OK-8705,
OK-8801,
 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
20 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
(E)- α -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
{2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester

- 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
- 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
- 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
- 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
- 5 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
- 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
- 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
- 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
- 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
- 10 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
- 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
- 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
- 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
- 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
- 15 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
- 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)- α -D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
- 2-Aminobutan,
- 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
- 20 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
- 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
- 2-Phenylphenol(OPP),
- 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,

3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,

3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo)-1H-inden-2-carbonitril,

3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,

4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,

5 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,

8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,

8-Hydroxychinolinsulfat,

9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,

bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,

10 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,

cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,

Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,

Kaliumhydrogencarbonat,

Methantetrathiol-Natriumsalz,

15 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,

Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,

Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,

N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.

N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,

20 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,

N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,

N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,

N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,

N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,

- 5 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinloyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,

N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,

S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,

- 10 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on.

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

15 **Insektizide / Akarizide / Nematizide**

1. Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren

1.1 Carbamate, zum Beispiel

20 Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allyxycarb, Aminocarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Dimetilan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metam-sodium, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xylcarb

Triazamate

1.2 Organophosphate, zum Beispiel

Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-methyl, -ethyl), Bromophos-ethyl, Bromfenvinfos (-methyl), Butathiofos, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos (-methyl/-ethyl), Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chorfenvinphos, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrifos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, Flupyrazofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Heptenophos, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isopropyl O-salicylate, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion (-methyl/-ethyl), Phentoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Pirimiphos (-methyl/-ethyl), Profenos, Propaphos, Propetamphos, Prothiofos, Prothoate, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion

2. Natrium-Kanal-Modulatoren / Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker

2.1 Pyrethroide, zum Beispiel

Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlovaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clopythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin (1R-isomer), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenpropothrin, Fenpyrithrin, Fenvalerate, Flubroclythrinate, Flucythrinate, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Phenothrin (1R-trans isomer), Prallethrin, Profluthrin, Protrifenbute, Pyresmethrin, Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Teffluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (-1R- isomer), Tralomethrin, Transfluthrin, ZXI 8901, Pyrethrins (pyrethrum)

DDT

2.2 Oxadiazine, zum Beispiel Indoxacarb

3. Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten/-Antagonisten

3.1 Chloronicotinyle, zum Beispiel

Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Nithiazine,
Thiacloprid, Thiamethoxam

5 3.2 Nicotine, Bensultap, Cartap

4. Acetylcholin-Rezeptor-Modulatoren

4.1 Spinosyne, zum Beispiel Spinosad

5, GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten

5.1 Cyclodiene Organochlorine, zum Beispiel

10 Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH, Heptachlor, Lindane,
Methoxychlor

5.2 Fiprole, zum Beispiel

Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Vaniliprole

6. Chlorid-Kanal-Aktivatoren

15 6.1 Mectine, zum Beispiel

Avermectin, Emamectin, Emamectin-benzoate, Ivermectin, Milbemycin

7. Juvenilhormon-Mimetika, zum Beispiel

Diofenolan, Epofenonane, Fenoxy carb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene,
Pyriproxyfen, Triprene

20 8. Ecdysonagonisten/disruptoren

8.1 Diacylhydrazine, zum Beispiel

Chromafenozone, Halofenozone, Methoxyfenozone, Tebufenozone

9. Inhibitoren der Chitinbiosynthese

9.1 Benzoylharnstoffe, zum Beispiel

25 Bistrifluron, Chlofluazuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron,
Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron,
Teflubenzuron, Triflumuron

9.2 Buprofezin

9.3 Cyromazine

10. Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren

10.1 Diafenthiuron

5 10.2 Organotine, zum Beispiel Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-oxide

11. Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten

11.1 Pyrrole, zum Beispiel Chlorfenapyr

11.2 Dinitrophenole, zum Beispiel Binapacyrl, Dinobuton, Dinocap, DNOC

12. Seite-I-Elektronentransportinhibitoren

10 12.1 METI's, zum Beispiel Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad

12.2 Hydramethylnon

12.3 Dicofol

13. Seite-II-Elektronentransportinhibitoren

15 Rotenone

14. Seite-III-Elektronentransportinhibitoren

Acequinocyl, Fluacrypyrim

15. Mikrobielle Disruptoren der Insektdarmmembran

Bacillus thuringiensis-Stämme

20 16. Inhibitoren der Fettsynthese

Tetronsäuren, zum Beispiel

Spirodiclofen, Spiromesifen

Tetraamsäuren, zum Beispiel

3-(2,5-Dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl carbonate (alias: Carbonic acid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester, CAS-Reg.-No.: 382608-10-8) and Carbonic acid, cis-3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester (CAS-Reg.-No.: 203313-25-1)

5

17. Carboxamide, zum Beispiel Flonicamid

18. Oktopaminerge Agonisten, zum Beispiel Amitraz

19. Inhibitoren der Magnesium-stimulierten ATPase, zum Beispiel Propargite

10 20. BDCAs, zum Beispiel N2-[1,1-Dimethyl-2-(methylsulfonyl)ethyl]-3-iodo-N1-[2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl]-1,2-benzenedicarboxamide (CAS-Reg.-No.: 272451-65-7)

21. Nereistoxin-Analoga, zum Beispiel Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiosultap-sodium

22. Biologika, Hormone oder Pheromone, zum Beispiel

15 Azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.

23. Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen

23.1 Begasungsmittel, zum Beispiel

Aluminium phosphide, Methyl bromide, Sulfuryl fluoride

20 23.2 Selektive Fraßhemmer, zum Beispiel

Cryolite, Flonicamid, Pymetrozine

23.3 Milbenwachstumsinhibitoren, zum Beispiel

Clofentezine, Etoxazole, Hexythiazox

23.4 Amidoflumet, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chino-methionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazaben, Cyclopene, Di-cyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Flubenzimine, Flufenirim, Flutenzin, Gossyplure, Hydramethylnone, Japonilure, Metoxadiazone, Petroleum, Piperonyl butoxide, Potassium oleate, Pyridalyl, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Triarathene, Verbutin,

ferner

- (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
- (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
- 5 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin
2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
- 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
- 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 10 3-Methylphenyl-propylcarbamat
- 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
- 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon
- 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
- 15 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- Bacillus thuringiensis strain EG-2348
- Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid]
- Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester
- [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
- 20 Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
- Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat
- N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
- N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
- N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

- 5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.
- 10 Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

- 15 Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

- 20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp.

- 25 Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.

- 30 Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp.,

Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp.

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp.,

- 5 Ceratophyllus spp.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattella germanica, Supella spp.

- 10 Aus der Unterklasse der Acari (Acarina) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp.

- Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp.,
15 Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von
20 Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

- Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch
30 parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-

on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Haltern, Markierungsvorrichtungen usw.

- Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe als
5 Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

- 10 Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

15 *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

Termiten wie

- 20 *Kalotermes flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*.

Borstenschwänze wie *Lepisma saccharina*.

- Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz,
25 Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

- Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz,
5 Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

- 10 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.
15 Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung
20 jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches
25 Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise
30 oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder

mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

- 10 Die organischen schwerflüchtigen ölichen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-
15 Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise
20 Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

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 ein Acrylatharz, ein
25 Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 30 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente,

wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

- Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

- Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

- Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

- Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

- Zugleich können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

- Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und

darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise *Ectocarpus* sp. und *Ceramium* sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen 5 *Cirripedia* (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnchlorid, 10 Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, 15 Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

20 Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

2-*tert*.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

25 Fungizide wie

Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolyfluanid und Azole wie

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

Fe-Komplex-Bildner, Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

- 5 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrysulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleimid.
- 10 Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten den Wirkstoff in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

- 15 Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form 20 wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

- Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder 25 Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen 30 eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und

- 5 Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus*

gallinae, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula*

- 10 *alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides*
forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*,
Opiliones phalangium.

- 15 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus* spp.

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes*
inquilinus.

- 20 Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*,
*Leucophaea madera*e, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta*
americana, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. *Acheta domesticus*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

- 25 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Kalotermes* spp., *Reticulitermes* spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus,

- 5 Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

- 10 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

- 15 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

- 20 Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide kann auch in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen erfolgen.

- Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Fogger, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, 25 Mottensäckchen und Mottengelen als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoffkombination im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1 000 g/ha.

Die gute insektizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Wirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

- 5 Die zu erwartende Wirkung für eine gegebene Kombination zweier Verbindungen kann wie folgt berechnet werden (vgl. COLBY, S.R.; „Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations“, Weeds 15, Seiten 20-22, 1967);

Wenn

- 10 X = Wirksamkeit ausgedrückt in %, Abtötung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle durch Verbindung A (Wirkstoff der Formel I) bei einer Konzentration von m ppm

und

- 15 Y = Wirksamkeit ausgedrückt in %, Abtötung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle durch Verbindung B (Wirkstoff der Formel I) bei einer Konzentration von n ppm

und

- E = Wirksamkeit ausgedrückt in %, Abtötung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle, wenn man die Mischung A und B mit m und n ppm anwendet,

dann ist
$$E = X + Y - \frac{X \times Y}{100}$$

- 20 Ist die tatsächliche Schädigung größer als berechnet, so ist die Kombination in ihrer Wirkung überadditiv, das heißt, sie zeigt einen synergistischen Effekt.

Beispiel A**Aphis gossypii-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Baumwollblätter (*Gossypium hirsutum*), die stark von der Baumwollblattlaus (*Aphis gossypii*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration

- 10 behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle A

pflanzenschädigende Insekten

Aphis gossypii-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6d
---	------------	------------------------------------	-------------------------------

Thiaclorpid	0,8	25
--------------------	-----	----

10	Clothianidin	0,8	0
----	---------------------	-----	---

Thiaclorpid + Clothianidin (1 : 1)

erfindungsgemäß	0,8 + 0,8	<u>gef.</u> * <u>ber.</u> **
		98 25

15

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel B**Bemisia tabaci-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Baumwollpflanzen (*Gossypium hirsutum*), die von Eiern, Larven und Puparien der Weißen Fliege (*Bemisia tabaci*) befallen sind, werden mit der Wirkstoffzubereitung der gewünschten

- 10 Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Weißen Fliegen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Weißen Fliegen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle B

pflanzenschädigende Insekten

Bemisia tabaci-Test

5 Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 12d

Thiacloprid	0,8	80
--------------------	-----	----

10 Clothianidin	0,8	35
------------------------	-----	----

Thiacloprid + Clothianidin (1 : 1)

erfindungsgemäß	<u>gef.*</u>	<u>ber.**</u>
	0,8 + 0,8	92,5 87

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel C**Heliothis armigera-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Sojatriebe (*Glycine max*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit *Heliothis armigera*-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle C

pflanzenschädigende Insekten

***Heliothis armigera*-Test**

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6d
---	------------	------------------------------------	-------------------------------

	Thiacloprid	4	35
--	--------------------	---	----

10	Clothianidin	4	45
----	---------------------	---	----

Thiacloprid + Clothianidin (1 : 1)

erfindungsgemäß	<u>gef.*</u>	<u>ber.**</u>
-----------------	--------------	---------------

15	4 + 4	90	64,25
----	-------	----	-------

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel D**Myzus persicae-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration

- 10 behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle D

pflanzenschädigende Insekten

Myzus persicae-Test

Wirkstoffe 5	Wirkstoffkon- zentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6d
Thiacloprid	0,8	20
Clothianidin	0,8	65
Thiacloprid + Clothianidin (1 : 1)		
erfindungsgemäß		<u>gef.*</u> <u>ber.**</u>
	0,8 + 0,8	95 72

15 *gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel E**Plutella xylostella-Test (normaler Stamm)**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella*

- 10 *xylostella*/sensibler Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle E

pflanzenschädigende Insekten

Plutella xylostella-Test (normaler Stamm)

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 6d
	Thiacloprid	20	15
10	Clothianidin	20	60
Thiacloprid + Clothianidin (1 : 1)			
15	erfindungsgemäß	20 +20	<u>gef.</u> * <u>ber.</u> ** 100 66

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel F**Heliothis armigera-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Sojatriebe (*Glycine max*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit *Heliothis armigera*-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle F

pflanzenschädigende Insekten

Heliothis armigera-Test

5 Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 7d

Imidacloprid	4	10
---------------------	---	----

10 Thiacloprid	0,8	0
-----------------------	-----	---

Imidacloprid + Thiacloprid (5 : 1)

erfindungsgemäß	<u>gef.*</u>	<u>ber.**</u>
-----------------	--------------	---------------

15

4 + 0,8	20	10
---------	----	----

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel G**Myzus-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle G

pflanzenschädigende Insekten

Myzus-Test

5 Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 6d

Imidacloprid	0,16	10
---------------------	------	----

Thiacloprid	0,16	10
--------------------	------	----

Imidacloprid + Thiacloprid (1 : 1)

erfindungsgemäß	<u>gef.*</u>	<u>ber.**</u>
-----------------	--------------	---------------

15

0,16 + 0,16	30	19
-------------	----	----

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel H**Plutella-Test (normaler Stamm)**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella/normaler Stamm*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

10

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle H

pflanzenschädigende Insekten

Plutella-Test (normaler Stamm)

5 Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 7d

Imidacloprid	20	15
--------------	----	----

10 Thiacloprid	4	0
-------------------	---	---

Imidacloprid + Thiacloprid (5 : 1)

erfindungsgemäß	<u>gef.*</u>	<u>ber.**</u>
-----------------	--------------	---------------

20 + 4	55	15
--------	----	----

15

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel I**Spodoptera exigua-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera exigua*)

- 10 besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle I

pflanzenschädigende Insekten

Spodoptera exigua-Test

5 Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 7d

Imidacloprid	100	45
--------------	-----	----

10 Thiacloprid	100	0
-------------------	-----	---

Imidacloprid + Thiacloprid (1 : 1)

erfindungsgemäß	<u>gef.*</u>	<u>ber.**</u>
-----------------	--------------	---------------

15

100 + 100	55	45
-----------	----	----

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel J**Spodoptera frugiperda-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*)

- 10 besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle J

pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
	Imidacloprid	0,8	20
10	Thiacloprid	0,8	10
<hr/>			
	Imidacloprid + Thiacloprid (1 : 1)		
	erfindungsgemäß		<u>gef.</u> * <u>ber.</u> **
15		0,8 + 0,8	40 28
<hr/>			

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel K**Bemisia tabaci-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- Baumwollpflanzen (*Gossypium hirsutum*), die von Eiern, Larven und Puparien der Weißen Fliege (*Bemisia tabaci*) befallen sind, werden mit der Wirkstoffzubereitung der gewünschten 10 Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Weißen Fliegen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Weißen Fliegen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle K

pflanzenschädigende Insekten

Bemisia tabaci-Test

5	Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 10 ^d
---	------------	-------------------------------	---

Imidacloprid	0,16	5
---------------------	------	---

10	Clothianidin	0,16	5
----	---------------------	------	---

Imidacloprid + Clothianidin (1 : 1)

erfindungsgemäß	<u>gef.*</u>	<u>ber.**</u>
-----------------	--------------	---------------

0,16 + 0,16	35	9,75
-------------	----	------

15

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel L**Heliothis armigera-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Sojatriebe (*Glycine max*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit *Heliothis armigera*-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle L

pflanzenschädigende Insekten

***Heliothis armigera*-Test**

5 Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 6 ^d

Imidacloprid	4	10
--------------	---	----

10 Clothianidin	4	0
---------------------	---	---

Imidacloprid + Clothianidin (1 : 1)

erfindungsgemäß	<u>gef.*</u>	<u>ber.**</u>
-----------------	--------------	---------------

15	4 + 4	70 10
----	-------	------------

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel M**Myzus persicae-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration
10 behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle M

pflanzenschädigende Insekten

Myzus persicae-Test

5 Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 6 ^d

Imidacloprid	0,16	50
---------------------	------	----

10 Clothianidin	0,16	0
----------------------------	------	---

Imidacloprid + Clothianidin (1 : 1)

erfindungsgemäß	<u>gef.*</u>	<u>ber.**</u>
-----------------	--------------	---------------

0,16 + 0,16	70	50
-------------	----	----

15

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Beispiel N**Spodoptera exigua-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera exigua*)

- 10 besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Resultate, die in diesem Test erreicht wurden, werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle N

pflanzenschädigende Insekten

Spodoptera exigua-Test

5 Wirkstoffe	Wirkstoffkon-	Abtötungsgrad
	zentration in ppm	in % nach 6 ^d

Imidacloprid	20	10
--------------	----	----

10 Clothianin	20	10
------------------	----	----

Imidacloprid + Clothianin (1 : 1)

erfindungsgemäß	<u>gef.*</u> <u>ber.**</u>
-----------------	----------------------------

15	20 +20	70 19
----	--------	----------

*gef. = beobachtete insektizide Wirksamkeit

**ber. = mit der Colby-Formel berechnete Wirksamkeit

Patentansprüche

1. Mittel zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, enthaltend eine synergistisch wirksame Mischung von zwei Verbindungen aus der Reihe der Chlornicotinylinsektizide.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, wobei die Chlornicotinylinsektizide aus der Reihe Imidacloprid, Clothianidin, Dinotefuran, Thiamethoxam, Thiacloprid, Acetamiprid und Nitenpyram ausgewählt sind.

3. Mittel gemäß Anspruch 1, in welchem eine der folgenden Wirkstoffkombinationen 1 bis 21 vorliegt:

Mischung Nr.	Erster Wirkstoff	Zweiter Wirkstoff
1	Imidacloprid	Clothianidin
2	Imidacloprid	Dinotefuran
3	Imidacloprid	Thiamethoxam
4	Imidacloprid	Thiacloprid
5	Imidacloprid	Acetamiprid
6	Imidacloprid	Nitenpyram
7	Clothianidin	Dinotefuran
8	Clothianidin	Thiamethoxam
9	Clothianidin	Thiacloprid
10	Clothianidin	Acetamiprid
11	Clothianidin	Nitenpyram
12	Dinotefuran	Thiamethoxam
13	Dinotefuran	Thiacloprid
14	Dinotefuran	Acetamiprid
15	Dinotefuran	Nitenpyram
16	Thiamethoxam	Thiacloprid
17	Thiamethoxam	Acetamiprid
18	Thiamethoxam	Nitenpyram
19	Thiacloprid	Acetamiprid
20	Thiacloprid	Nitenpyram
21	Acetamiprid	Nitenpyram

4. Verwendung von Mitteln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.
5. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man eine synergistisch wirksame Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N51/00

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 7 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NISHIMOTO, KOICHI ET AL NISHIMOTO, KOICHI ET AL: "Synthetic resin sheets with long-lasting synergistic antitermite activity and their manufacture Synthetic resin sheets with long-lasting synergistic antitermite activity and their manufacture" XP002314488 retrieved from STN Database accession no. 2003:166933 abstract & JP 2003 063911 A2 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD., JAPAN; FUKUBI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 5 March 2003 (2003-03-05)</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-5

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

21 January 2005

Date of mailing of the international search report

15/02/2005

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

Fort, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/EP2004/010912**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/193352 A1 (ERDELEN CHRISTOPH ET AL) 19 December 2002 (2002-12-19) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010912

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 2003063911	A2	05-03-2003	JP	2003063911 A		05-03-2003
US 2002193352	A1	19-12-2002	DE	19519007 A1		28-11-1996
			US	2001025050 A1		27-09-2001
			US	6218407 B1		17-04-2001
			US	6060489 A		09-05-2000
			AU	712006 B2		28-10-1999
			AU	5818596 A		11-12-1996
			BR	9609100 A		02-02-1999
			CN	1307801 A		15-08-2001
			CN	1190870 A ,B		19-08-1998
			CZ	9703714 A3		13-05-1998
			WO	9637105 A1		28-11-1996
			EP	0828421 A1		18-03-1998
			HU	9801060 A2		28-08-1998
			JP	11505813 T		25-05-1999
			NZ	308519 A		28-05-1999
			PL	323491 A1		30-03-1998
			US	5994331 A		30-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010912

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N51/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; NISHIMOTO, KOICHI ET AL NISHIMOTO, KOICHI ET AL: "Synthetic resin sheets with long-lasting synergistic antitermite activity and their manufacture Synthetic resin sheets with long-lasting synergistic antitermite activity and their manufacture" XP002314488 gefunden im STN Database accession no. 2003:166933 Zusammenfassung & JP 2003 063911 A2 (SEKISUI PLASTICS CO., LTD., JAPAN; FUKUBI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 5. März 2003 (2003-03-05)</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-5

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 Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einem 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 Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21. Januar 2005

15/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fort, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010912**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2002/193352 A1 (ERDELEN CHRISTOPH ET AL) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010912

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2003063911	A2	05-03-2003	JP	2003063911 A		05-03-2003
US 2002193352	A1	19-12-2002	DE	19519007 A1		28-11-1996
			US	2001025050 A1		27-09-2001
			US	6218407 B1		17-04-2001
			US	6060489 A		09-05-2000
			AU	712006 B2		28-10-1999
			AU	5818596 A		11-12-1996
			BR	9609100 A		02-02-1999
			CN	1307801 A		15-08-2001
			CN	1190870 A ,B		19-08-1998
			CZ	9703714 A3		13-05-1998
			WO	9637105 A1		28-11-1996
			EP	0828421 A1		18-03-1998
			HU	9801060 A2		28-08-1998
			JP	11505813 T		25-05-1999
			NZ	308519 A		28-05-1999
			PL	323491 A1		30-03-1998
			US	5994331 A		30-11-1999