

(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
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/72681 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 47/26**,
47/14 // (A01N 47/26, 25:04) (A01N 47/14, 25:04)

D-67117 Limburgerhof (DE). **ZIEGLER, Hans** [DE/DE];
Pfalzring 91, D-67112 Mutterstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04887

(74) Anwälte: **KINZEBACH, Werner** usw.; Ludwigsplatz 4,
D-67059 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Mai 2000 (29.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 24 981.4 31. Mai 1999 (31.05.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOBER, Reiner**
[DE/DE]; Im Schlittweg 20, D-67136 Fussgönheim
(DE). **KRÖHL, Thomas** [DE/DE]; Scheurebenweg 20B,
D-55129 Mainz (DE). **OETTER, Günter** [DE/DE];
Hans-von-Marees-Strasse 21, D-67227 Frankenthal
(DE). **BORZYK, Oliver** [DE/DE]; Ludwigstrasse 58,
D-67346 Speyer (DE). **JÄGER, Karl-Friedrich** [DE/DE];
Weinbietstrasse 18, D-67117 Limburgerhof (DE). **GROS-**
JEAN, Olivier [BE/DE]; Tattersallstrasse 41, D-68165
Mannheim (DE). **FRICKE, Hans-Michael** [DE/DE];
Carl-Bosch-Strasse 60, D-67117 Limburgerhof (DE).
VIZOSO-SANSANO, Sergi [ES/DE]; Mainstrasse 6,

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, 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, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, 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.

(54) Title: DITHIOCARBAMATE LIQUID FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: DITHIOCARBAMAT-FLÜSSIGFORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to dithiocarbamate liquid formulations which are essentially devoid of water, comprising: a) 10 - 70 wt. % of at least one active substance from the class of dithiocarbamates b) 10 - 89 wt. % of a substantially water-free oil phase, c) 1 - 40 wt. % of a polyhydroxy stearic acid or a derivative thereof and/or an alkyl or alkenyl glycerine etherethoxylate. d) 0 - 40 wt. % of at least one anionic surfactant.

(57) Zusammenfassung: Im Wesentlichen wasserfreie Dithiocarbamat-Flüssigformulierung umfassend: a) 10 bis 70 Gew.-% mindestens eines Wirkstoffs aus der Klasse der Dithiocarbamate, b) 10 bis 89 Gew.-% einer im Wesentlichen wasserfreien Ölphase, c) 1 bis 40 Gew.-% einer Polyhydroxystearinsäure oder eines Derivats davon und/oder eines Alkyl- oder Alkenyl-glycerinetherethoxy-
lates, d) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines anionischen Tensids.



WO 00/72681 A1

Dithiocarbamat-Flüssigformulierungen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft im Wesentlichen wasserfreie Flüssigformulierungen mit Wirkstoffen aus der Klasse der Dithiocarbamate, insbesondere Metiram. "Im Wesentlichen wasserfrei" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß der Wassergehalt 0 bis 10 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2,5 Gew.-% und vorteilhaft 0,1 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigformulierung) beträgt.

Thio- und Dithiocarbamate sowie EBTC's (Ethylen-bis-thiocarbamate) und EBDC's (Ethylen-bis-dithiocarbamate) sind allgemein als fungizide Wirkstoffe, insbesondere als Kontaktfungizide oder Biozide bekannt. Im einzelnen handelt es sich dabei um Wirkstoffe wie beispielsweise Metiram, Mancozeb, Maneb, Nabam oder etwa um die N,N-Dimethyl-thiocarbamate Thiram oder Ziram.

20

Ein besonderes Problem besteht bei diesen Wirkstoffen allerdings in ihrer vergleichsweise hohen Instabilität. Diese ist durch die geringe Stabilität der C-S-, S-S-Bindungen beziehungsweise der Thiocarbamat-Funktion, insbesondere bei niedrigen pH-Werten sowie 25 gegenüber nucleophilen Agenzien, bedingt.

Eine Möglichkeit für stabile Formulierungen für den Pflanzenschutz liegt darin, die Stoffe im Rahmen von Feststoffformulierungen zu verarbeiten. Als feste Pulver-Formulierungen sind bei 30 beispielsweise bekannt: Manzate 200 75 WG (Produkt der Firma DuPont), Polyram DF (Produkt der BASF AG) und Vondozeb 75 WG (Produkt der Fa. Elf Atochem).

Aus der DE-A 33 38 979 ist bekannt, Polyethylen-thiuram-disulfide 35 mittels Formaldehyd oder Paraformaldehyd zu stabilisieren. Des weiteren beschreibt DE-A 34 26 078 die Stabilisierung von beispielsweise Zineb mittels Calciumoxid. Außerdem ist aus EP-A 0 568 378 bekannt, EBDC-Formulierungen in Form von wasserhaltigen Granulaten mit verbesserter Fließfähigkeit zu verwenden.

40

Besondere Aufmerksamkeit verdient bei derartigen Formulierungen wegen seiner hohen Toxizität das unerwünschte Abbau- beziehungsweise Nebenprodukt Ethylen-thiourea (ETU). Es ist wichtig, durch Stabilisierungsmaßnahmen den ETU-Gehalt unter definierte Schwellenwerte zu senken, z.B. mit Hydroxymethansulfinat (HMS) oder einem Salz davon, siehe EP-A-460 612. 45

- Gegenüber den vorstehend erwähnten Feststoffformulierungen sind heutzutage vielfach Flüssigprodukte bevorzugt. Diese haben den Vorteil, daß sie auch unter ULV-(Ultra Low Volume) Bedingungen zusammen mit ölartigen Tankmix-Additiven, wie beispielsweise dem
- 5 sogenannten Spraytex-Öl, einem Paraffin-Abkömmling (Produkt der Fa. Exxon), für eine Wasser-Öl- oder reine Öl-Applikation eine gute Mischverträglichkeit zeigen, siehe EP-A-435 760 und EP-A 697 171.
- 10 Derartige ULV-Bedingungen bzw. ULV-Öl-Wasser-Mischungen sind besonders für die Flugzeug-Applikation von Bedeutung. Durch den Einsatz von Flugzeugen ist es möglich, mit vergleichsweise niedrigen Aufwandmengen je Hektar etwa 10 bis 30 l des fungiziden Wirkstoffs beziehungsweise der entsprechenden Formulierung wir-
- 15 kungssicher und abdriftarm zu applizieren. Zielkulturen, die typischerweise für eine derartige Flugzeugapplikation von EBDC's in Frage kommen sind insbesondere die Banane sowie Kaffee. So werden praktisch alle Bananenplantagen mit Flugzeug- bzw. ULV-Applikation behandelt.
- 20 Bei einer derartigen Applikation sind insbesondere sogenannte Öl-SC-Varianten (SC = Suspensionskonzentrat) der Formulierungen vorteilhaft, da sie sich im Tankmix allgemein durch gute Mischverträglichkeit mit Sprayölen auszeichnen. Dabei verbessert der
- 25 Ölanteil die Regenfestigkeit bei Anwendung der Formulierungen während der tropischen Regenzeit. In diesem Zusammenhang haben sich beispielsweise Öl-SC-Formulierungen mit dem Wirkstoff Mancozeb bewährt. Im Handel erhältliche Öl-SC-Formulierungen mit dem Wirkstoff Mancozeb sind beispielsweise Dithane 35 SC, Ridodur 35
- 30 SC (Produkt der Fa. Laquinsa), Vondozeb 35 SC (Produkt der Fa. Elf Atochem). Formulierungen dieser Art enthalten als Dispergiermittel häufig ein öllösliches Polymer, siehe US-A-3,131,119, US-3,773,976 und EP-A 875 142. Die EP-A 245 970 offenbart die Verwendung wasserlöslicher, nicht-ionischer Polymere, um die Re-
- 35 genfestigkeit der Formulierungen zu verbessern.
- Auch bei diesen Formulierungen ist jedoch die Lagerstabilität noch unbefriedigend. Dies gilt insbesondere dann, wenn statt der relativ stabilen Wirkstoffe Mancozeb oder Maneb der weniger sta-
- 40 bile Wirkstoff Metiram, der als Metallion Zn enthält, eingesetzt werden soll. Deshalb sind Flüssigformulierungen mit diesem Wirkstoff bislang nicht bekannt geworden. Durch den vergleichsweise höheren Zinkgehalt von Metiram gegenüber Mancozeb hätten jedoch Metiram-Öl-SC-Formulierungen Vorteile, da bekanntermaßen bereits
- 45 auch einfache Zinksalze eine fungizide beziehungsweise biozide Wirkung aufweisen.

Auf der anderen Seite weisen die bekannten flüssigen EBTC-Öl-SC-Formulierungen noch weitere Nachteile auf. Zum einen ist im Vergleich zu den Festprodukten ihr Wirkstoffanteil niedriger. Dies liegt daran, daß bei Öl-SC-Formulierungen ausreichend niedrige Viskositäten im allgemeinen nur unterhalb eines Feststoff-Anteils von 40% erreicht werden. Ansonsten besteht die Gefahr, daß die Produkte bei zu hoher Viskosität nicht mehr ausreichend fließfähig sind.

- 10 Ein weiterer Nachteil der bisherigen Öl-SC-Formulierungen, insbesondere von Öl-SC-Formulierungen mit Wirkstoffen aus der Klasse der EBTC's, ist, daß derartige Formulierungen nach einer Lagerung oft nur unbefriedigende rheologische Eigenschaften besitzen. So kommt es oftmals bei der Lagerung bei höheren Temperaturen zu Agglomerationseffekten, Klumpenbildung oder starkem Absetzen der Feststoffphase. Teilweise sind die Effekte sogar irreversibel, d.h. auch bei erneuter Scherung, z.B. durch Rühren, gelingt es nicht, die Formulierungen wieder zu homogenisieren.
- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, im Wesentlichen wasserfreie Flüssigformulierungen mit einem Wirkstoff aus der Klasse der Dithiocarbamate, insbesondere Metiram-haltige Flüssigformulierungen bereitzustellen, die einen hohen Wirkstoffanteil pro Liter, eine niedrige Viskosität sowie eine hohe Lagerstabilität aufweisen. Außerdem war es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Bereitstellung derartiger im Wesentlichen wasserfreier Flüssigformulierungen zur Verfügung zu stellen.

Diese und weitere Aufgaben der Erfindung werden gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung durch eine im Wesentlichen wasserfreie Flüssigformulierung gelöst, die umfasst:

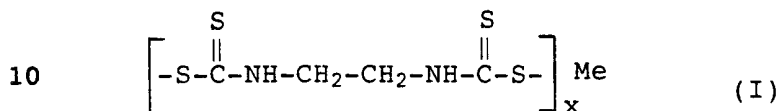
- a) 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines Wirkstoffs aus der Klasse der Dithiocarbamate,
- 35 b) 10 bis 89 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% der erwähnten im Wesentlichen wasserfreien Ölphase,
- c) 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% eines Produktes, das ausgewählt ist unter Polyhydroxystearinsäure, einem Derivat davon, einem Alkyl- beziehungsweise Alkenyl-polyetheralkoxylat oder einem Gemisch davon,
- 40 d) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines anionischen Tensids,
- 45

(jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung).

Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird eine im Wesentlichen wasserfreie Flüssigformulierung bereitgestellt, die umfasst:

5

- a) 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%, wenigstens eines Wirkstoffs der nachfolgenden Formel I



wobei Me = Zn, $1 \leq x \leq 5$,

- 15 b) 10 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% einer weitgehend wasserfreien Ölphase,

- c) 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 7,5 bis 25 Gew.-%, mindestens eines anionischen Tensids,

20

(jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung).

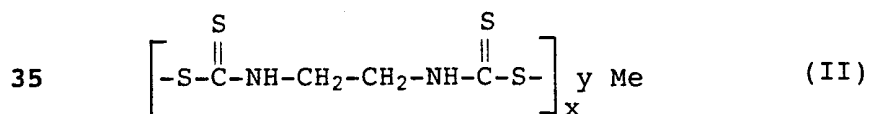
Insbesondere liegt bei der vorstehend genannten Flüssigformulierung der Wert für x im Bereich von 3 bis 4.

25

Flüssigformulierung gemäß erstem Aspekt der Erfindung:

Zu den Dithiocarbamatwirkstoffen gehören auch die Thiuramsulfide. Bevorzugte Wirkstoffe sind Ziram (Zink-dimethyldithiocarbamat),

- 30 Thiram (Tetramethylthiuramdisulfid) und Metham (Natrium-methyldithiocarbamat). Außerdem bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (II),



wobei:

40

Me ein ein- oder zweiwertiges landwirtschaftlich nutzbares Metallion ist, insbesondere ausgewählt aus Zn, Mn, Na, Mg, Ca und/oder K, bevorzugt Zn und/oder Mn, und $1 \leq x \leq 4$, vorzugsweise $3 \leq x \leq 4$, und y je nach Wertigkeit von Me für 1 oder 2 steht.

45

5

Insbesondere handelt es sich dabei um Maneb (Mangan-ethylenbisdithiocarbamat), Mancozeb (das Koordinationsprodukt von Maneb mit Zinkionen), Nabam (Natrium-ethylenbisdithiocarbamat), Zineb (Zink-ethylenbisdithiocarbamat) und bevorzugt Metiram (Verbindung der Formel I mit $x=3$).

Bei der Komponente b) handelt es sich vorzugsweise um ein aprotisches Lösungsmittel und insbesondere um mindestens einen der folgenden Bestandteile:

10

- ba) einen C_8 - bis C_{30} -Kohlenwasserstoff der n- oder iso-Alkan-Reihe oder ein Gemisch davon. Beispiele für derartige Kohlenwasserstoffe sind n- und iso-Octan, -Decan, -Hexadecan, -Octadecan, -Eicosan, und vorzugsweise Kohlenwasserstoffgemische, wie Paraffinöl (das in technischer Qualität bis zu etwa 5% Aromaten enthalten kann) und ein C_{18} - C_{24} -Gemisch, das unter der Bezeichnung Spraytex-Öl im Handel von der Fa. Exxon erhältlich ist.
- 15
- 20 bb) aromatische oder cycloaliphatische C_7 - bis C_{18} -Kohlenwasserstoffverbindungen, oder ein Gemisch davon. Dazu gehören insbesondere aromatische oder cycloaliphatische Lösungsmittel aus der Alkyl-Aromatenreihe; die Verbindungen können unhydriert, teilhydriert oder vollständig hydriert sein. Zu derartigen Lösungsmitteln der Komponente bb) gehören insbesondere
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- bc) einen aliphatischen Ester, der insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen Estern, aromatisch-aliphatischen Estern, und natürlichen Fetten und Ölen und deren Derivaten und Gemischen davon. Geeignet sind Ester aliphatischer, gesättigter oder ungesättigter C_1 - C_{20} -Mono- und C_2 - C_{20} -Dicarbonsäuren mit C_1 - C_{20} -Alkanolen und Phenyl- C_1 - C_{20} -alkanolen, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome mindestens 8 beträgt. Geeignet sind auch Ester aromatischer Mono- und Dicarbonsäuren, wie Benzoesäure und Phthalsäure, mit C_1 - C_{20} -Alkanolen und Phenyl- C_1 - C_{20} -alkanolen. Bevorzugt sind Methyloleat, Adipinsäure-di-n- und -isooctylester, Laurylsäureoctylester, 2-Ethylhexansäure-2-ethylhexylester, Ölsäuremethylester,

6

Stearinsäure-n-butylester, Adipinsäure-di-n-butylester, Adipinsäure-di-n- und -isononylester, Rapsölmethyl- und -ethylester, Benzoesäure-n-butylester, Benzoesäurebenzylester, etc.

5

Zu den vorstehend erwähnten natürlichen bzw. naturbelassenen Fetten oder Ölen oder Derivaten davon (modifizierte natürliche Fette oder Öle) gehören z.B. Stoffe wie Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rapsöl, Maisöl sowie deren Raffinate.

10

Die bevorzugte Komponente c) ist Poly-Hydroxystearinsäure, wobei es sich ganz bevorzugt um Poly-Hydroxystearinsäure mit 2 bis 10, besonders bevorzugt 3 bis 6 Monomereinheiten handelt. Ein Beispiel hierfür ist das im Handel erhältliche Solperse 3000 (Fa.

15 ICI).

Bevorzugte Derivate der Polyhydroxystearinsäure sind Umsetzungsprodukte mit Aminen. Zu derartigen Aminen gehören primäre und/oder sekundäre, lineare C₁- bis C₂₀ Alkylamine und/oder

20 verzweigte C₃- bis C₂₀-Alkylamine, oder es kann sich um Mono- oder Dialkylamino-alkylen-dioligo- oder -polyamine handeln, wobei die Alkylengruppe 2 bis 4 Kohlenstoffatome und die Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen kann.

25 Beispiele sind Ethylendiamin, N,N-Diethylentriamin, Triethylen-tetramin, N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminodiethylentriamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Dimethylaminodipropylentriamin sowie Polyethylenimine mit einem Molekulargewicht von größer als 500, welche gering oder hochverzweigt sein können.

30

Das Molverhältnis von freier Säurefunktion der Polyhydroxystearinsäure zu Amin beträgt besonders bevorzugt 1:5 bis 10:1, insbesondere 1:1 bis 5:1.

35 Die Umsetzungsprodukte der Polyhydroxystearinsäure können auch kationischen Charakter aufweisen, der durch quartäre Stickstoffatome zustande kommt. Für die Quaternisierung der Stickstoffatome kommen beispielsweise Alkylhalogenide oder Alkylsulfate, wie Dimethylsulfat, in Frage.

40

Besonders bevorzugt sind die Umsetzungsprodukte von Polyhydroxystearinsäure mit Dimethylaminopropylamin, Dimethylaminoethylamin und/oder Polyethylenimin sowie die Quaternisierungsprodukte davon, z. B. die mit Dimethylsulfat quaternisierten Produkte. Bei-

45 spiele dafür sind die im Handel erhältlichen Solperse-Marken (Fa. ICI), insbesondere Solperse 9.000, 13.000 und 17.000.

Der Alkyl- oder Alkenylrest in den Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyoletheralkoxylenen kann geradkettig oder verzweigt sein und weist im Allgemeinen 6 bis 30 C-Atome auf. Der Alkenylrest kann eine oder mehrere Doppelbindungen umfassen.

5

Die bevorzugten Alkyl- bzw. Alkenylpolyoletheralkoxylen sind dadurch erhältlich, daß man einen Alkohol, mit einer Kettenlänge von 6 bis 30, insbesondere von 8 bis 22 C-Atomen, der geradkettig oder verzweigt sein kann und mit oder ohne Doppelbindungen vor-

10

liegen kann, mit Epichlorhydrin und anschließend mit einem mehrwertigen Alkohol umgesetzt, wie vorzugsweise Neopentylglycol oder Glycerin, und danach mit 1 bis 20 Mol Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO), Butylenoxid (BO) oder Pentylenoxid alkoxyliert.

15 Bei der Herstellung der Alkyl- bzw. Alkenylpolyoletheralkoxylen können die Komponenten in einem beliebigem Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt sind Alkylglycidether mit Kettenlängen von C₁₂-C₁₈, umgesetzt mit mehrwertigen Alkoholen wie Glycerin oder Neopentylglycol im Verhältnis 2:1 bis 1:3, und gegebenenfalls

20 ethoxyliert mit 1 bis 20 Mol EO. Ganz besonders bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von Alkylglycidethern mit Kettenlängen C₁₆-C₁₈, die mit Glycerin und/oder Neopentylglycol im Verhältnis 1:1 bis 1:2 umgesetzt und anschließend gegebenenfalls mit 0 bis 5 Einheiten EO ethoxyliert sind.

25

Ein typischer Vertreter der Stoffklasse der Fettalkylglycerinetherethoxylen ist Cremophor WO CE 5115 (CAS-Nr.: 104376-61-6); Produkt der BASF AG).

30 Wenn vorhanden, sind die Tenside d) in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%, enthalten.

Brauchbare anionische Tenside d) sind Seifen (Alkali/Erdalkali/Ammoniumsalze der Fettsäuren), beispielsweise Kaliumstearat, Al-

35 kylsulfate und deren Gemische, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von Arylsulfonsäuren sowie alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Alkylbenzolsulfonsäuren, wie beispielsweise Lignin-, Phenolsulfonsäure, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, oder Dodecylbenzolsulfonate, Alkyl-

40 naphthalinsulfonate, Alkylmethylestersulfonate, Acylglutamate, Mono- oder Dialkyl-bernsteinsäureestersulfonate, wie beispielsweise Na-Di-isooctyl-bernsteinsäureestersulfonat, Mono-/Diphosphorsäurealkylester, Sarkosinate, beispielsweise Na-Lauroylsarkosinat, Taurate.

45

Zu den anionischen Tensiden gehören des weiteren Kondensations-
 produkte von sulfoniertem Naphthalin und Derivaten davon mit
 Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren,
 Phenol und/oder Phenolsulfonsäuren, mit Formaldehyd oder mit
 5 Formaldehyd und Harnstoff.

Bevorzugt sind die Sulfat- und Sulfonattenside.

Besonders bevorzugt ist die Komponente d) ausgewählt unter:

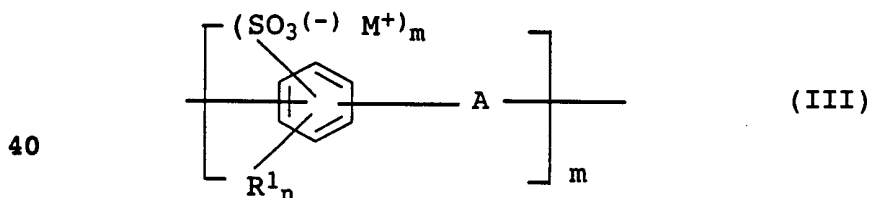
10

da) Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten, Alkylbenzolsulfaten,
 Alkylarylsulfonaten, Alkylpolyethoxysulfaten,
 Alkylphenolpolyethoxysulfaten und α -Olefinsulfonaten. Der
 Alkyl- beziehungsweise α -Olefinrest weist insbesondere 6 bis
 15 30, vorzugsweise 8 bis 22 C-Atome auf. Die Zahl der
 Ethoxyeinheiten liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 50,
 vorzugsweise 1 bis 25. Der Arylrest steht für Phenyl oder ei-
 nen Naphthylrest, der mit ein, zwei oder drei, geraden oder
 insbesondere verzweigten C_1 - C_{12} -Alkylresten substituiert ist.
 20 Das zugehörige Kation ist ein landwirtschaftlich nutzbares
 ein- oder zweiwertiges Kation, das bevorzugt ausgewählt ist
 unter Na, Ca, K, Mg und NH_4 . Beispiele für die Tenside da)
 sind Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Nonylphe-
 nolphosphorylsulfat, Natrium-diisobutyl-naphthylsulfonat,
 25 etc;

db) Verbindungen der Gruppe der Mono- und/oder
 Di- C_6 - C_{30} -alkylestersulfosuccinate, wobei das Kation ein land-
 wirtschaftlich nutzbares ein- oder zweiwertiges Kation ist,
 30 bevorzugt ausgewählt aus Na, Ca, K, Mg, Mn, Zn und NH_4 . Be-
 vorzugt ist Natrium-dioctylsulfosuccinat;

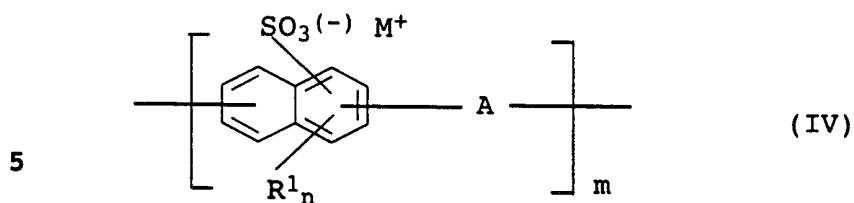
und/oder

35 dc) den anionischen Polymeren der nachfolgenden Formel (III)



und/oder (IV)

45



10 wobei M ein landwirtschaftlich nutzbares ein- oder zweiwertiges Kation, vorzugsweise Na, Ca, K, Mg oder NH_4 , m für 0 oder 1 steht, n eine ganze Zahl im Bereich $0 \leq n \leq 4$, m eine ganze Zahl im Bereich $10^2 \leq m \leq 10^5$, R^1 ein C_1 - bis C_8 -Alkylrest oder Hydroxylrest und A eine Gruppe, ausgewählt aus Methylen-, 1,1-Ethylen-,
 15 $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ist.

Produkte der Formeln III und IV sind unter der Bezeichnung Wettol
 20 oder Tamol im Handel von der BASF AG erhältlich.

Flüssigformulierung gemäß zweitem Aspekt der Erfindung:

Die Zusammensetzung der im Wesentlichen wasserfreien Ölphase ent-
 25 spricht derjenigen gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung [Komponente b)].

Die Tenside c) entsprechen denjenigen gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung (Komponente d)).

30

In den Formulierungen enthaltene Hilfsmittel:

Die Formulierungen sowohl gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung als auch gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung können Hilfsmittel
 35 enthalten. Wenn enthalten, liegen sie in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung. Bei den Hilfsmitteln kann es sich um weitere anionische Komponenten und/oder kationische, zwitterionische oder nicht-ionische Tenside sowie um anionische,
 40 kationische oder nicht-ionische Polymere handeln.

Anionische Komponenten sind z.B. Eiweißhydrolysate sowie insbesondere Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose (Dispergiermittel).

45

10

Zu den verwendbaren kationischen Tensiden gehören Alkyltrimethylammoniumhalogenide, Alkylpyridiniumhalogenide, Dialkyldimethylammoniumhalogenide.

5 Zu den nichtionischen Tensiden gehören

- Fettalkohol-polyoxyethylen-ester, beispielsweise Laurylalkohol-polyoxyethylenetheracetat,
- beziehungsweise Alkenyl
- 10 - alkoxylierte tierische und/oder pflanzliche Fette und/oder Öle, beispielsweise Maisölethoxylate, Rizinusölethoxylate, Talgfettethoxylate,
- Glycerinester, wie beispielsweise Glycerinmonostearat,
- Fettalkoholalkoxylate und Oxoalkoholalkoxylate vom Typ
- 15 $RO-(R_1O)_x(R_2O)_yR_3$ mit R_1 und R_2 unabhängig voneinander = C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 und $R_3 = H$, oder C_1-C_{12} -Alkyl, $R = C_3-C_{30}$ -Alkyl oder C_6-C_{30} -Alkenyl, x und y unabhängig voneinander 0 bis 50, wobei nicht beide für 0 stehen können, wie iso-Tridecylalkohol und Oleylalkohol-polyoxyethylenether,
- 20 - Fettsäurealkoxylate, wie beispielsweise Ölsäureethoxylate,
- Alkylphenolalkoxylate, wie beispielsweise ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonyl-phenol, Tributylphenol-polyoxyethylenether,
- Fettaminalkoxylate, Fettsäureamid- und Fettsäurediethanol-
- 25 amidalkoxylate, insbesondere deren Ethoxylate,
- Zuckertenside, Sorbitester, wie beispielsweise Sorbitanfettsäureester (Sorbitanmonooleat, Sorbitantristearat), Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Alkylpolyglycoside, N-Alkylgluconamide,
- 30 - Alkylmethylsulfoxide,
- Alkyldimethylphosphinoxide, wie beispielsweise Tetradecyldimethylphosphinoxid.

Zu den zwitterionischen Tensiden gehören Sulfobetaine, Carboxybetaine, Alkyldimethylaminooxide, wie beispielsweise Tetradecyldimethylaminooxid.

Als verwendbare Hilfsstoffe einsetzbare Polymer-Tenside sind beispielsweise Di-, Tri- und Multi-Blockcopolymere vom Typ (AB) $_x$ -,

40 ABA, BAB, wie beispielsweise Polyethylenoxid-block-polypropylenoxid-block-polyethylenoxid, Polystyrol-block-polyethylenoxid, AB-Kammpolymere, wie beispielsweise Poly(meth)acrylat-comb-polyethylenoxid.

Weitere einsetzbare Tenside sind beispielsweise Perfluortenside, Silicontenside, Phospholipide, wie beispielsweise Lecithin oder chemisch modifizierte Lecithine, Aminosäuretenside, wie beispielsweise N-Lauroylglutamat.

5

Des Weiteren können in den erfindungsgemäßen Flüssigformulierungen auch grenzflächenaktive Homo- und Copolymere als Hilfsstoffe eingesetzt werden: Zu diesen gehören beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polyvinylalkohol, Polypropylenoxid, Polyethylenoxid, Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere.

Die Alkylketten der vorstehend genannten Hilfsmittel können dabei linear oder verzweigt sein. Die Alkylkettenlängen liegen dabei im allgemeinen im Bereich zwischen 8 und 22 C-Atomen.

Besonders geeignet sind häufig Mischungen der Tenside. Die genannten Hilfsmittel können vor oder nach der Vermahlung zum wässrigen Dithiocarbamat bzw. EBDC-SC-Vorprodukt oder zum Öl-SC Formulierungsansatz hinzugegeben werden.

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können erfindungsgemäß Flüssigformulierungen mit zahlreichen Vertretern anderer fungizider Wirkstoffgruppen gemischt und dementsprechend auch gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner in Betracht: Morpholinverbindungen, wie Tridemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin und Spiroxamin; Strobilurine, wie Azoxystrobin, Kresoximmethyl; Triazole, wie Tebuconazol, Flusilazol, Propiconazol, Fenbuconazol; Epoxiconazol; Benzimidazole, wie Carbendazim, Benomyl; Valinamide, wie Sprovalicarb oder KIF 230 der Fa. Kumiai; Thiophanate, wie Thiophanat-methyl, sowie Chlorthalonil. Diese Wirkstoffe können in die erfindungsgemäßen Formulierungen aufgenommen oder der Spritzbrühe zugesetzt werden.

35

Die Formulierung gemäß erstem Aspekt der Erfindung kann auch mit den anderen von der Formulierung gemäß zweitem Aspekt der Erfindung umfassten Wirkstoffen vermischt werden.

Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate sowie Antidriftreagenzien zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen werden bevorzugt mit einem Verfahren hergestellt, bei dem man zunächst eine hochkonzentrierte (ca. 30 bis 60 Gew.-% Wirkstoff), wässrige mikropartiku-

12

- läre Dispersion des Wirkstoffs, beispielsweise des Wirkstoffs Metiram, durch Vermahlen in Anwesenheit mindestens eines nichtionischen oder anionischen Tensids (z. B. die Komponente d) gemäß erstem Aspekt oder die Komponente c) gemäß zweitem Aspekt) hergestellt und anschließend sprühtrocknet. Wenn für die Vermahlung ein anionisches Tensid d) oder c) zur Anwendung kommt, kann die vorgesehene Menge vollständig oder teilweise bei der Vermahlung eingesetzt werden.
- 10 Zur Herstellung der Formulierung gemäß erstem Aspekt der Erfindung wird das nach der Sprühtrocknung erhaltene Pulver oder Granulat mit der Ölkomponente b), der Komponente c) und gegebenenfalls dem restlichen oder gesamten anionischen Tensid und gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen vermahlen
- 15 bzw. verarbeitet.

- Zur Herstellung der Formulierung gemäß zweitem Aspekt der Erfindung wird das Pulver oder Granulat in entsprechender Weise mit der Ölkomponente b) und dem restlichen oder gesamten anionischen
- 20 Tensid c) und gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen vermahlen bzw. verarbeitet.

- Die für die Herstellung erforderlichen Maßnahmen und Apparate sind dem Fachmann geläufig.
- 25 Besonders vorteilhaft ist es, wenn die erfindungsgemäßen Formulierungen stabilisiert werden. Dies geschieht dadurch, daß man einem wäßrigen, technischen Wirkstoff-Vorkonzentrat vor der Sprühtrocknung 1 bis 5 Gew.-% eines Stabilisators (bezogen auf
- 30 den Wirkstoffgehalt) zugibt.

- Die Zugabe des Stabilisators erfolgt entweder während der Herstellung des wäßrigen SC's, d.h. der Vermahlung von technischem Wirkstoff, oder nach der Vermahlung, jedoch vor dem Schritt der
- 35 Sprühtrocknung zum Zwischenprodukt DF (Dry Flowable).

- Bevorzugte Stabilisatoren sind Formaldehyd, Paraformaldehyd oder Urotropin.
- 40 Die zusätzliche Stabilisierung mit Formaldehyd erfolgt im wesentlichen in Übereinstimmung mit dem bekannten Stand der Technik, s. DE-A 33 38 979.

Als weitere Stabilisatoren kommen - wie bereits teilweise vorstehend erwähnt - HMS, Calcium-Salze, beispielsweise Calciumoxid beziehungsweise Calciumcarbonat in Frage, s. EP-A-568 378 und 460 612.

5

Als Verdickungsmittel können die erfindungsgemäßen Öl-SC-Formulierungen des weiteren mineralische Bestandteile wie z.B. Bentonite, Talcite oder Hektorite enthalten, wodurch sich allgemein die physikalischen Eigenschaften der Formulierungen hinsichtlich
10 geringerer Serumbildung oder geringerer Sedimentation verbessern können.

Ferner können derartige Zusätze auch meist als Folge von Viskositäts erhöhungen auftretende chemische Prozesse in den Formulierun-
15 gen bei der Lagerung unterdrücken, was zu verbesserter Wirkstoff-Stabilität führen kann. Als organische Verdickungsmittel kommen ferner z.B. Rizinusöl-Derivate in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Flüssigformulierungen stellen ein Konzen-
20 trat dar, das den Wirkstoff mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise 0,5 bis 5 µm, enthält. Das Konzentrat wird zur Verwendung als Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft (insbesondere für Bananen- und Kaffeepflanzungen) vor Gebrauch durch Verdünnen in üblicher Weise in eine zur Anwen-
25 dung brauchbare Form überführt. Dabei ist insbesondere die Verwendung in Form einer Spritzbrühen-Zubereitung besonders bevorzugt.

Durch das Vorliegen einer praktisch wasserfreien Formulierung auf
30 Öl-Basis wird auch eine Applikation im ULV-Verfahren (ultra low volume) ermöglicht, z. B. durch Flugzeug-Applikation.

Für eine übliche Tankmix-Spritzbrühe werden pro ha 0,5 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 l, der erfindungsgemäßen Formulierung mit Was-
35 ser auf 5 bis 2.000 l verdünnt. Für eine ULV-Tankmixspritzbrühe werden pro ha 0,5 bis 10 l, vorzugsweise 1 bis 5 l, der erfindungsgemäßen Formulierung auf 5 bis 50 l mit einer Ölphase, bevorzugt einem Öl der Komponente b), oder mit Wasser oder einem Gemisch von Wasser und Öl im Volumenverhältnis von etwa 2:1 bis
40 4:1 verdünnt. Der Tankmix-Spritzbrühe werden gegebenenfalls 0,1 % bis 5 Gew.-% (bezogen auf Spritzbrühe) an weiteren anionischen, kationischen oder nicht-ionischen Tensiden, Hilfsmitteln, Polymeren und/oder den vorstehend genannten anderen fungiziden Wirkstoffen zugesetzt. Beispielhafte Stoffe für derartige Tenside
45 und weitere Hilfsmittel sind vorstehend bereits beschrieben. Insbesondere sind Stärke und Stärkederivate, z.B. eine Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen enthaltende Stärke (Nu-Film der Union Carbide

Corp.) sowie Spreitmittel und Extender, wie Vapor Guard der Miller Chemical & Fertilizer Corp., zu nennen.

5 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Tab.1: In den Beispielen verwendete Hilfsmittel und Wirkstoffe

10	Name	Strukturtyp/Einsatzstoff	Hersteller
	Lutensol TO 3	C ₁₃ -Oxoalkohol X 3 EO	BASF
	Glycerox HE	Polyoxyethylenkokosfettsäure-glycerinester	Croda
	Glycerox L 8	Glycerinmonolaurat x 8 EO	Croda
15	Alkamuls T/80	Polyoxyethylensorbitanmono-oleat	Rhodia
	Emulan ELP	Rizinusöl x 11 EO	BASF
	Emulan EL 36	Rizinusöl x 36 EO	BASF
	Emulan A	Ölsäure x 5,5 EO	BASF
20	Solutol HS 15	12-Hydroxystearinsäure x 15 EO	BASF
	Atlas G 1086	Polyoxyethylensorbitol-hepta-isostearat	Uniqema
	Atlas G 1049	Polyoxyethylensorbitol-hexa-oleat	Uniqema
25	Wettol NT 1	Diisobutyl-naphthyl-Na-sulfonat	BASF
	Solsperse 3.000	Polyhydroxystearinsäure (PHS)	ICI
	Solsperse 9.000	PHS + Dimethylaminoethylamin	ICI
	Cremophor WO CE 5115	Oleylglycerinetherethoxylat	BASF
30	Spraytex-01	C ₁₈ -C ₂₄ -Kohlenwasserstoffgemisch	Exxon
	Dithane	Mn-Ethylenbis(dithiocarbamat)-Komplex mit Zinksalz (Mancozeb)	Rohm & Haas
35	Dithane OS	Mancozeb-Öl-SC auf Basis von mind. 10 Gew.-% Paraffinöl	Rohm & Haas
	Metiram	Verbindungen der Formel I mit x=3	BASF
40	Vondozeb 33 OF	Mancozeb	Elf Atochem
	Aerosol OT-A Surfactant	Diocetylnatriumsulfosuccinat in Erdöldestillat	Cytec Industries

Herstellungsbeispiele

5

Bei der Durchführung der hier wiedergegebenen Beispiele wurden die erfindungsgemäß verwendeten technischen Wirkstoffe zunächst mit Hilfsmittel wässrig vermahlen. Anschließend wurden die resultierenden wässrigen SC's (Suspensionskonzentrate) sprühgetrocknet und in einem dritten Schritt wasserfrei mit weiteren Hilfsmitteln zu den eigentlichen Öl-SCs erneut vermahlen.

Alternativ dazu kann auch durch eine einfache Vakuum-Trocknung unter leichter Erwärmung der Proben, wahlweise auch unter Atmosphärendruck im Luftstrom mit erwärmter Luft oder im Stickstoff-Gasstrom, der technische Wirkstoff von Wasser befreit werden. Dadurch entfällt der oben genannte Sprühtrocknungsschritt.

Als Mahlkörper verwendete man für wässrige oder wasserfreie SC's Glasmahlkörper oder andere mineralische oder metallische Mahlkörper in einer Größe von 0,1-30 mm, insbesondere 0,6-2 mm und zerkleinerte die Suspensionen in der Regel solange, bis eine mittlere Partikelgröße von deutlich kleiner als 10 µm erreicht wird.

Allgemein wurde in Kreisfahrweise, d.h. laufendes Umpumpen des SCs im Kreis, oder mittels Passagenfahrweise, d.h. komplettes und wiederholtes Durchpumpen beziehungsweise Durchfahren eines Öl-SC-Ansatzes, die Vermahlung durchgeführt.

Die Vermahlungen erfolgten z.B. in einer Dynamühle (Fa. Bachofen) mit einer Ansatzgröße von 0,5 bis zu 1 Liter in sogenannter Passagenfahrweise. Nach in der Regel 5 Passagen (Durchpumpen der Aufschlämmung durch die Mühle mit Hilfe einer Schlauchpumpe) wurden dabei nach mikroskopischer Auswertung mittlere Teilchengrößen von 0,5 bis 10 µm erreicht.

Anschließend erfolgte die Einarbeitung weiterer Hilfsmitteln gemäß den nachfolgend angegebenen Rezepturen durch 10-minütiges Homogenisieren mit KPG-oder Magnetrührern.

40

Herstellungsbeispiel 1.1

Herstellungsvorschrift für ein Metiram DF als Vorprodukt für Öl-SC-Formulierungen

45

Rezeptur und Ansatzmengen:

	Menge (g)	Inhaltsstoffe
	736,00	Metiram-Filterkuchen ca. 41% wässrig
5	45,00	Formaldehyd (37%ig) wässrig
	37,50	Wettol NT 1
	85,71	Wasser

- 10 Die Metiram-Filterkuchensuspension wurde im Becherglas bei RT mit 45 g Formaldehyd (37%ig) und 37,5 g Wettol NT1 30 min kräftig verrührt. Anschließend wurde mit einer Dynamühle (Ausstattung: 5 Kunststoffscheiben und 510 ml Glasperlenfüllung (Größe 1,4-1,6 mm) bei 20°C unter Wasserkühlung und Temperaturkontrolle in 5 Passagen ein wässriges Metiram-SC hergestellt.

15 Der gelbe, leicht viskose Austrag wird im Vakuumtrockenschrank bei 40°C 4 Tage lang getrocknet (8 mbar).

- 20 Alternativ wurden entsprechend größere Ansätze mittels Sprühtrocknung bei einer Eingangstemperatur von 160°C - 180°C und einer Ausgangstemperatur von 90°C entwässert.

Analysenwerte:

- 25 Ai (Wirkstoff)-Gehalt: 85,98%
 ETU (Ethylenthioharnstoff)-Gehalt: 0,06%
 Austrag: feinteiliges, homogenes gelbes Pulver
 Wassergehalt: < 0,6 Gew.-%

- 30 Herstellungsbeispiel 1.2. Herstellung eines Metiram Öl-SC

Rezeptur und Ansatzmengen

	Menge (g)	Inhaltsstoffe
	465	Metiram-DF-Zwischenprodukt aus Beispiel 1.1
	50	Solsperse 3000
35	459,9 (ad 1 l)	Paraffinöl

- 40 465 g Metiram DF-Zwischenprodukt aus Beispiel 1.1 wurden in eine Mischung aus 459,9 g Paraffinöl und 50 g Solsperse 3.000 mittels Dissolver eingerührt. Die viskose Suspension wurde mittels der Dynamühle von Beispiel 1.1 bei max. 20°C unter Kühlung über 5 Passagen auf eine Korngröße $\leq 2 \mu\text{m}$ (Anteil > 40 %) vermahlen.

Austrag: ein leicht viskoses Öl-SC mit 400 g/l ai Metiram.

- 45 In analoger Weise erhielt man die in Tab. 3 genannten Öl-SC-Varianten.

Beispiel 1

Viskosität von EBDC-Öl-SC-Formulierungen mit Mancozeb als Wirkstoff. Die Zusammensetzung der Formulierungen und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tab. 2:

10	Versuch	Inhaltsstoffe 95% Dithane OS + Hilfsmittel (%-Anteil)	Viskosität (mPa·s)
	Vergleich Vergleich	Spraytex-Öl 5 o. Add. 100% Dithane OS	205 224
15	erfindungs- gemäß	Solsperse 3000 5,0	373
	erfindungs- gemäß	Solsperse 9000 5,0	159
	erfindungs- gemäß	Cremophor WO CE 5115 5,0	160
20		Cremophor WO CE 5115 2,5 und Solsperse 3000 2,5	261

Beispiel 2

Die Lagerstabilität der in der Tabelle 3 angegebenen Metiram-Öl-SC-Formulierungen wurde bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 3 angegeben.

Tab. 3: Metiram-Öl-SC-Formulierungen

30	Bewertung nach Lage- rung 4 Wo, 40°C	Rezeptur	Stabilität (Wirkstoff- gehalt)	Solvent ad 1 l
35	E:S	400 g/l Metiram 50 g Cremophor WO CE 5115 50 g Wettol NT 1	96,7%	Spraytex-Öl
	E:S,R	400 g/l Metiram 50 g Solsperse 3000 50 g Wettol NT 1	94,8%	Paraffinöl
40	E:S,R	400 g/l Metiram 50 g Solsperse 9000 50 g Wettol NT 1	95,7%	Paraffinöl
	E:S,R	500 g/l Metiram 50 g Solsperse 9000 50 g Wettol NT 1	96,6%	Paraffinöl
45	E:S,R	500 g/l Metiram 50 g Solsperse 9000 50 g Wettol NT 1	96%	Paraffinöl

18

5	E:S,R	400 g/l Metiram 50 g Solsperse 9000 100 g Wettol NT 1	96%	Paraffinöl
	E:S,R+	400 g/l Metiram 100 g Solsperse 9000 50 g Wettol NT 1	94,9%	Paraffinöl
	V:I,K	400 g/l Metiram 50 g Alkamuls T/80 50 g Wettol NT 1	n.b.G	Paraffinöl
10	V:I,K	400 g/l Metiram 50 g Solutol HS 15 50 g Wettol NT 1	n.b.G	Paraffinöl
	V:I,K	400 g/l Metiram 50 g Emulan A 50 g Wettol NT 1	n.b.G	Spraytex-Öl
15	V:I,K	400 g/l Metiram 50 g Atlas G 1086 50 g Wettol NT 1	n.b.G	Spraytex-Öl
	V:I,K	400 g/l Metiram 50 g Atlas G 1049 50 g Wettol NT 1	n.b.G	Spraytex-Öl
20	V:I,K	400 g/l Metiram 50 g Lutensol TO3 50 g Wettol NT 1	n.b.G	Spraytex-Öl
	V:I,K	400 g/l Metiram 50 g Glycerox HE 50 g Wettol NT 1	n.b.G	Spraytex-Öl
25	V:I,K	400 g/l Metiram 50 g Glycerox L8 50 g Wettol NT 1	n.b.G	Spraytex-Öl
	V:I,K	400 g/l Metiram 50 g Emulan EL 36 50 g Wettol NT 1	n.b.G	Spraytex-Öl
30	V:I,K	400 g/l Metiram 50 g Emulan ELP 50 g Wettol NT 1	n.b.G	Spraytex-Öl
	V:I,K	400 g/l Metiram 50 g Emulan ELP 50 g Wettol NT 1	n.b.G	Spraytex-Öl

35

Erläuterungen zur rheologischen Bewertung nach 4 Wochen bei 40°C:

V = Vergleichsversuch mit:

(I = Instabilität/ungeeignet; K = irreversible Klumpen/Agglomeratbildung)

40

E = Erfindungsgemäße Formulierung mit: (ausgedrückt in Tab. 3 als Wirkstoffgehalt nach Lagerung, bezogen auf Wirkstoffgehalt vor der Lagerung)

(S = verbesserte Wirkstoff-Stabilität, R = verbesserte Rheologie/Viskosität, bzw. relativ gute Thixotropie, R+: sehr flüssig, beste Eigenschaften)

45

n.b. = nicht bestimmte Werte, allgemein wegen Gasentw. (G) oder ungeeigneter rheologischer Eigenschaften.

Die Vergleichsversuche zeigen, daß die Formulierungen instabil
5 sind und sich Klumpen beziehungsweise Agglomerate bilden. Teilweise treten die Effekte bereits nach einigen Tagen auf.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen waren dagegen auch nach vierwöchiger Lagerung homogen und die Aktivität des Wirkstoffs
10 bleibt im wesentlichen erhalten.

Beispiel 3

Ein Metiram-Öl-SC wurde entsprechend den Herstellungsbeispielen
15 1.1 und 1.2 aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

Metiram	400 g
Wettol NT 1	50 g
Aerosol OT-A Surfactant	300 g
20 Paraffinöl	ad 1 000 ml

Das erhaltene Öl-SC hatte geringe Viskosität und war gut zur Herstellung von Tankmixspritzenbrühen geeignet.

25

30

35

40

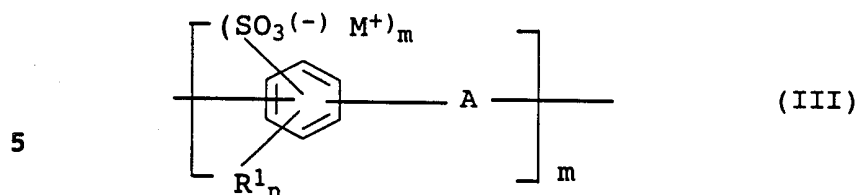
45

Patentansprüche

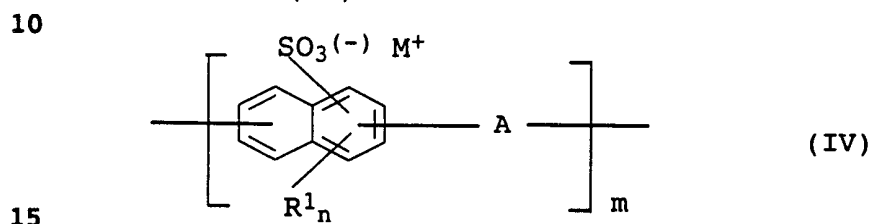
- 5 1. Im Wesentlichen wasserfreie Dithiocarbamat-Flüssigformulierung umfassend:
- 10 a) 10 bis 70 Gew.-% mindestens eines Wirkstoffs aus der Klasse der Dithiocarbamate,
- b) 10 bis 89 Gew.-%, einer im Wesentlichen wasserfreien Ölphase,
- 15 c) 1 bis 40 Gew.-% Polyhydroxystearinsäure oder eines Derivats davon und/oder eines Alkyl- oder Alkenyl-glycerin-etherethoxylates.
- d) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines anionischen Tensids.
- 20 2. Flüssigformulierung nach Anspruch 1, wobei das Dithiocarbamat ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ziram, Tiram, Nabam, Metham und den Verbindungen gemäß der nachfolgenden Formel II
- 25
- $$\left[\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}-\text{S}- \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{Me} \end{array} \begin{array}{c} y \\ x \end{array} \quad (\text{II})$$
- 30 wobei:
- Me ein ein- oder zweiwertiges landwirtschaftlich nutzbares Metallion ist, $1 \leq x \leq 4$ ist, und y je nach Wertigkeit von Me für 1 oder 2 steht.
- 35
3. Flüssigformulierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der Wirkstoff ausgewählt ist aus Mancozeb und Metiram.
- 40 4. Flüssigformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente b) mindestens einen der folgenden Bestandteile enthält:
- 45 ba) einen C₈- bis C₃₀-Kohlenwasserstoff der n- oder iso-Alkan-Reihe oder ein Gemisch davon,

21

- bb) einen aromatischen oder cycloaliphatischen C₇- bis C₁₈-Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch davon,
- 5 bc) einen aliphatischen Ester, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen Dicarbonsäureestern, aromatischen Estern, natürlichen Fetten und Ölen und deren Derivaten und Gemische davon.
- 10 5. Flüssigformulierung nach Anspruch 4, wobei die Komponente bb) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Mono-, Di-, Trialkylbenzolen, mono-, di-, trialkylsubstituierten Tetralinen und mono-, di-, trialkylsubstituierten Naphthalinen.
- 15 6. Flüssigformulierung nach Anspruch 4, wobei der Bestandteil bc) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Methyloleat, Adipinsäure-dioctylester, Laurylsäure-octylester, 2-Ethylhexansäure-2-ethylhexylester und Benzoessäureester.
- 20 7. Flüssigformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Hydroxystearinsäurederivat ein Umsetzungsprodukt der Polyhydroxystearinsäure mit einem Polyethylenimin oder einem Mono- oder Di-C₁-C₄-alkyl-amino-C₂-C₄-alkylenamin oder ein mit einer C₁-C₄-Alkylgruppe quaternisiertes Produkt davon ist.
- 25 8. Flüssigformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das anionische Tensid c) ausgewählt ist aus
- 30 ca) der Gruppe, bestehend aus Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten, Alkylbenzolsulfaten, Alkylarylsulfonaten, Alkylpolyethoxysulfaten, Alkylphenolpolyethoxysulfaten und α -Olefin-sulfonaten, wobei das Kation ein landwirtschaftlich nutzbares ein- oder zweiwertiges Kation ist,
- 35 cb) Verbindungen der Gruppe der Mono- und/oder Di-C₆-C₃₀-alkylestersulfosuccinate, wobei das Kation ein landwirtschaftlich nutzbares ein- oder zweiwertiges Kation ist,
- 40 und/oder
- cc) den anionischen Polymeren der nachfolgenden Formel (III)



und/oder (IV)



wobei M ein landwirtschaftlich nutzbares ein- oder zweiwertiges Kation ist, m für 0 oder 1 steht, n eine ganze Zahl im Bereich $0 \leq n \leq 4$, m eine ganze Zahl im Bereich $100 \leq m \leq 10^5$ und R¹ ein C₁- bis C₈-Alkylrest oder Hydroxylrest ist und A ein Methylen-, 1,1-Ethylen-,
 $\text{---CH}_2\text{---NH---CO---NH---CH}_2\text{---}$ oder $\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{---NH---CO---NH---CH}(\text{CH}_3)\text{---}$ Rest ist.

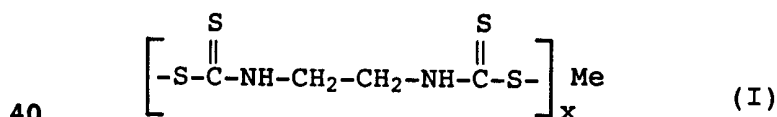
25

9. Flüssigformulierung nach Anspruch 8, wobei das anionische Tensid ein Alkylarylsulfonat oder ein anionisches Polymer cc) gemäß Anspruch 8 ist.

30

10. Flüssigformulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend

35 a) 10 bis 70 Gew.-% eines Wirkstoffs der Formel I



wobei Me = Zn, $1 \leq x \leq 5$,

45 b) 10 bis 89 Gew.-% eines C₈-C₃₀-Kohlenwasserstoffes oder eines Gemisches davon,

23

- 5 c) 1 bis 40 Gew.-% Polyhydroxystearinsäure und/oder eines Umsetzungsproduktes der Polyhydroxystearinsäure mit einem Polyethylenimin oder einem Mono- oder Di-C₁-C₄-alkyl-amino-C₂-C₄-alkylenamin oder ein mit einer C₁-C₄-Alkylgruppe quaternisiertes Produkt davon, und
- d) 0,5 bis 20 Gew.-% eines Alkylarylsulfonats oder eines anionischen Polymers cc) gemäß Anspruch 8.
- 10 11. Im Wesentlichen wasserfreie Dithiocarbamat-Flüssigformulierung, umfassend:
- 15 a) 10 bis 70 Gew.-% wenigstens eines Wirkstoffs der nachfolgenden Formel I
- $$\left[\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}-\text{S}- \end{array} \right]_x \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{Me} \end{array} \quad (\text{I})$$
- 20 wobei Me = Zn, $1 \leq x \leq 5$,
- 25 b) 10 bis 85 Gew.-%, einer im Wesentlichen wasserfreien Ölphase; und
- c) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines anionischen Tensids.
12. Flüssigformulierung nach Anspruch 11, wobei $3 \leq x \leq 4$ ist.
- 30 13. Verwendung der Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Pflanzenschutzmittel, insbesondere bei der Flugzeug-Applikation.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N47/26 A01N47/14 //(A01N47/26,25:04),(A01N47/14,25:04)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 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)

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN-INTERNATIONAL, accession no. 1981:151919 CAPLUS XP002148846 abstract & RO 68 170 A (CENTRUL DE CERCETARI PENTRU PROTECTIA PLANTELOR) 15 August 1980 (1980-08-15) ---	11-13
X	GB 2 119 652 A (NEHEZVEGYIPARI KUTATO INTEZET) 23 November 1983 (1983-11-23) page 2, line 61 - line 68 page 2, line 116 -page 3, line 2 page 4, line 22 - line 30 --- -/--	11-13



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

29 September 2000

Date of mailing of the international search report

13/10/2000

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

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04887

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 903 382 A (STANDARDISED DISINFECTANTS) page 2, line 6 - line 24 ----	1-13
A	DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN-INTERNATIONAL, accession no. 1969:460110 CAPLUS XP002148847 abstract & ZA 6 804 521 A (ESSO) 12 February 1968 (1968-02-12) -----	1-13
A	EP 0 435 760 A (PENNWALT FRANCE) 3 July 1991 (1991-07-03) cited in the application page 2, line 39 -page 3, line 14 page 7, line 9 - line 52 -----	1-13
A	EP 0 243 872 A (KOEGE KEMISK VAERK) 4 November 1987 (1987-11-04) page 21, line 4 -page 23, line 7 examples 12-14 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Inter national Application No

PCT/EP 00/04887

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
RO 68170 A	15-08-1980	NONE	
GB 2119652 A	23-11-1983	HU 189568 B BE 896125 A DD 207324 A DE 3308394 A	28-07-1986 12-09-1983 29-02-1984 22-09-1983
GB 903382 A		NONE	
ZA 6804521 A		NONE	
EP 0435760 A	03-07-1991	FR 2656198 A AT 110227 T DE 69011830 D ES 2058857 T	28-06-1991 15-09-1994 29-09-1994 01-11-1994
EP 0243872 A	04-11-1987	DK 686387 A WO 8706428 A FI 875547 A US 5078782 A	23-12-1987 05-11-1987 16-12-1987 07-01-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04887

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N47/26 A01N47/14 //(A01N47/26,25:04),(A01N47/14,25:04)

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter 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)

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN-INTERNATIONAL, accession no. 1981:151919 CAPLUS XP002148846 Zusammenfassung & RO 68 170 A (CENTRUL DE CERCETARI PENTRU PROTECTIA PLANTELOR) 15. August 1980 (1980-08-15) ---	11-13
X	GB 2 119 652 A (NEHEZVEGYIPARI KUTATO INTEZET) 23. November 1983 (1983-11-23) Seite 2, Zeile 61 - Zeile 68 Seite 2, Zeile 116 -Seite 3, Zeile 2 Seite 4, Zeile 22 - Zeile 30 --- -/--	11-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

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

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 903 382 A (STANDARDISED DISINFECTANTS) Seite 2, Zeile 6 - Zeile 24 ---	1-13
A	DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN-INTERNATIONAL, accession no. 1969:460110 CAPLUS XP002148847 Zusammenfassung & ZA 6 804 521 A (ESSO) 12. Februar 1968 (1968-02-12) ---	1-13
A	EP 0 435 760 A (PENNWALT FRANCE) 3. Juli 1991 (1991-07-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 39 -Seite 3, Zeile 14 Seite 7, Zeile 9 - Zeile 52 ---	1-13
A	EP 0 243 872 A (KOEGE KEMISK VAERK) 4. November 1987 (1987-11-04) Seite 21, Zeile 4 -Seite 23, Zeile 7 Beispiele 12-14 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04887

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
RO 68170 A	15-08-1980	KEINE	
GB 2119652 A	23-11-1983	HU 189568 B	28-07-1986
		BE 896125 A	12-09-1983
		DD 207324 A	29-02-1984
		DE 3308394 A	22-09-1983
GB 903382 A		KEINE	
ZA 6804521 A		KEINE	
EP 0435760 A	03-07-1991	FR 2656198 A	28-06-1991
		AT 110227 T	15-09-1994
		DE 69011830 D	29-09-1994
		ES 2058857 T	01-11-1994
EP 0243872 A	04-11-1987	DK 686387 A	23-12-1987
		WO 8706428 A	05-11-1987
		FI 875547 A	16-12-1987
		US 5078782 A	07-01-1992