

(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
8. März 2012 (08.03.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/028583 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 25/02 (2006.01) A01N 25/28 (2006.01)
A01N 53/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/064826

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. August 2011 (29.08.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
61/379,851 3. September 2010 (03.09.2010) US
10175209.5 3. September 2010 (03.09.2010) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HAACK, Karl-Josef**
[DE/DE]; Carl-Sonnenschein-Weg 19, 40764 Langenfeld
(DE). **HUNGENBERG, Heike** [DE/DE]; Grünewaldstr.
39 b, 40764 Langenfeld (DE). **STORK, Andreas**
[DE/DE]; Brückenschleeweg 22, 40789 Monheim (DE).
RAMOS, Elias, Tapia [MX/DE]; Pastor Bröhl Strasse
38, 40474 Düsseldorf (DE). **WIRTZ, Kai** [DE/DE]; Ket-
telerstr. 23, 40593 Düsseldorf (DE). **GUILLAUMONT,**
Manuel [FR/FR]; Rue des Grandes Bruyer, F-69340
Francheville (FR). **HAMBROCK, Ralf** [DE/DE]; Claire-
Waldoff-Str. 8, 40789 Monheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE**
AG; Business Planning and Administration, Law and Pa-
tents, Patents and Licensing, Alfred-Nobel-Str. 50, 40789
Monheim (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: FORMULATIONS COMPRISING DELTAMETHRIN

(54) Bezeichnung : DELTAMETHRIN ENTHALTENDE FORMULIERUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a formulation of deltamethrin which comprises an aqueous emulsion and/or microcapsules,
with both the aqueous emulsion and the microcapsules comprising deltamethrin.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Formulierung von Deltamethrin, die eine wässrige Emulsion und / oder Mi-
krokapseln enthält, wobei sowohl die wässrige Emulsion als auch die Mikrokapseln Deltamethrin enthalten.



WO 2012/028583 A1

Deltamethrin enthaltende Formulierungen

Deltamethrin ist ein seit Jahrzehnten zur Schädlingsbekämpfung eingesetztes synthetisches Pyrethroid. Typische handelsübliche Produkte sind Formulierungen als emulgierbares Konzentrat (EC) mit einer Deltamethrin-Konzentration von 10 bis 180 g/L, als wässrige Emulsion (EW) mit einer Deltamethrin-Konzentration von 10 bis 50 g/L, wässrige Suspensionskonzentrate (SC) mit einer Deltamethrin-Konzentration von 10 bis 250 g/L, Suspensionen in Öl (OD) mit einer Deltamethrin-Konzentration von 7,5 bis 40 g/L oder Wasser-dispergierbare Granulate (WG) mit einer Deltamethrin-Konzentration von beispielsweise 25 Massenprozent. Die vorgenannten Produkte werden zur Anwendung auf Pflanzen, Vieh oder Objektflächen üblicherweise in Wasser verdünnt und die resultierenden Emulsionen bzw. Dispersionen werden dann beispielsweise versprüht oder die jeweiligen Objekte werden in die Emulsionen bzw. Dispersionen getaucht oder mit diesen angestrichen.

Abhängig insbesondere vom Formuliertyp beobachtet man eine ausgeprägte sofortige Wirkung („Knockdown-Wirkung“) und/oder eine Langzeitwirkung („Residualwirkung“) gegen Insekten. Beispielsweise zeigen wässrige Emulsionen, die aus Formulierungen des Typs EC oder EW nach Verdünnen mit Wasser entstehen, nach Applikation eine ausgezeichnete Sofortwirkung, d.h. Wirkungseintritt innerhalb weniger Minuten beziehungsweise Stunden, während entsprechende wässrige Suspensionen einen langsameren Wirkungseintritt aufweisen.

Die Herstellung und die wesentlichen Bestandteile von EW-Formulierungen für Pyrethroide sind im Stand der Technik beschrieben. Beispielsweise offenbart WO-A-1990/009103 die Kombination eines Etherphosphats und einer filmbildenden Komponente zur Stabilisierung einer Pyrethroide enthaltenden Emulsion in Wasser. EP-A-1339281 legt detailliert Rezepturen von EW-Formulierungen für Deltamethrin offen.

Formulierungen, in denen ein Pyrethroid als mikroverkapselte Suspension (CS) vorliegt, sind aus dem Stand der Technik ebenfalls bereits bekannt, d.h. es sind CS-Formulierungen in WO-A-1997/044125, WO-A-2000/013503 sowie WO-A-2000/013504 allgemein mit Pyrethroiden als agrochemischem Wirkstoff beansprucht, allerdings für Deltamethrin nicht als Beispiel belegt. Zur Herstellung von Pyrethroid und damit beispielsweise Deltamethrin enthaltenden Mikro kapseln geht man demnach allgemein so vor, dass man eine Lösung eines mit Wasser nicht mischbaren Lösemittels, die das Pyrethroid sowie Di- oder Polyisocyanate enthält, in Wasser emulgiert und diese dann (gegebenenfalls unter Zusatz eines Di- oder Polyamins) durch eine Polymerisationsreaktion an der Phasengrenzfläche mit einer Polyharnstoffschicht überzieht.

- 2 -

In Bezug auf den Wirkungseintritt bei CS-Formulierungen ist festzuhalten, dass dieser in entscheidendem Maße erst nach Freisetzung des Wirkstoffs aus der Kapsel einsetzt und dass die Kapselstabilität u.a. wesentlich von der Kapselwanddicke und dem Vernetzungsgrad in der Kapselhülle durch multifunktionelle Edukte abhängt.

- 5 WO-A-2009/000545 liefert eine Zusammenfassung wie die Freisetzungsgeschwindigkeit von Wirkstoffen aus Formulierungen, die Wirkstoff in Mikrokapseln und ein Lösemittel (nicht jedoch den Wirkstoff selbst) in einer die Mikrokapseln umgebenden wässrigen Emulsion enthalten, beeinflusst bzw. moduliert werden kann. WO-A-2009/000545 nennt auch Deltamethrin als möglichen Wirkstoff in den Mikrokapseln.

- 10 Neben ausschließlichen EW- oder CS-Formulierungen, d.h. Formulierungen, in denen der agrochemische Wirkstoff ausschließlich als Emulsion oder ausschließlich als mikroverkapselte Suspension vorliegt, sind Mischungen von EW- und CS-Formulierungen, sogenannte ZW-Formulierungen (gemäß der Nomenklatur in Catalogue of Pesticide Formulation Types and International Coding System, Technical Monograph No. 2, 5th Edition, March 2002, CropLife International, Brussels), prinzipiell bekannt. Beispielsweise sind in US-A-5049182 solche EW-/CS-Mischungen prinzipiell beschrieben und darüber hinaus das Konzept veröffentlicht,
15 dass solche EW-/CS-Mischungen bzw. ihre Verdünnungen aufgrund des EW-Teils eine sofortige Bereitstellung eines agrochemischen Wirkstoff und aufgrund des CS-Teils eine verzögerte Bereitstellung des agrochemischen Wirkstoffs aufweisen können und damit sowohl eine schnelle als auch eine verzögerte Wirkung hervorrufen sollten.

- ZW-Formulierungen von Pyrethroiden sind beispielsweise in EP-A-238184 offenbart, wenn auch für
20 Deltamethrin nicht als Beispiel belegt. WO-A-1997/006688 offenbart ZW-Formulierungen für Transfluthrin. WO-A-1997/006688 offenbart aber nicht, welche Wirkung eine solche ZW-Formulierung hinsichtlich ihrer Stabilität, der akuten (oralen) Säugertoxizität oder der Knock-down-Wirkung, d.h. der lethalen Wirkung innerhalb weniger Stunden gegen Schadorganismen, aufweist und wie sie optimiert werden kann. Aus der Tatsache, dass ZW-Formulierungen für Transfluthrin existieren, kann der Fachmann nicht schließen, dass
25 eine ZW-Formulierung von Deltamethrin gegenüber entsprechenden EC-, EW- oder CS-Formulierungen von Deltamethrin sogar überlegene Eigenschaften aufweist. Dies ergibt sich aber beispielsweise aus den in Beispiel Y1 der vorliegenden Anmeldung gefundenen Ergebnissen. WO-A-2009/000545 beschreibt ebenfalls Pyrethroide wie beispielsweise Deltamethrin enthaltende Mischungen von CS-Formulierungen mit EW-Formulierungen, allerdings enthält der EW-Formulierungsanteil keinen agrochemischen Wirkstoff. Solche
30 Mischungen können als „pseudo-ZW-Formulierungen“ bezeichnet werden, um sie von den eigentlichen ZW-

- 3 -

Formulierungen zu unterscheiden, die sowohl im EW- als auch im CS-Teil agrochemischen Wirkstoff enthalten.

Zur Herstellung von ZW-Formulierungen geht man im Allgemeinen so vor, dass man zunächst separat eine CS- und eine EW-Formulierung herstellt und anschließend die CS-Formulierung mit der EW-Formulierung
5 mischt und gegebenenfalls mit Wasser oder anderen Zusätzen auf die gewünschte Zielkonzentration verdünnt. In analoger Weise kann man auch eine modifizierte ZW-Formulierung herstellen, indem man eine CS-Formulierung mit einer EC-Formulierung mischt und gegebenenfalls mit Wasser oder anderen Zusätzen auf die gewünschte Zielkonzentration verdünnt. Ebenso ist denkbar, dass man Wasser oder andere Zusätze vorlegt und dann die CS-Formulierung und eine EC- oder EW-Formulierung zumischt. Dabei sei nochmals
10 darauf hingewiesen, dass es sich bei CS-Formulierungen um mikroverkapselte Suspensionen in Wasser, bei EC-Formulierungen um in Wasser emulgierbare Konzentrate (die also Wasser höchstens in Spuren, d.h. < 1 Gew.-% enthalten) und bei EW-Formulierungen um wässrige Emulsionen, in denen die wässrige Phase die kontinuierliche Phase ist, handelt. Bei diesen Herstellwegen ist lediglich zu beachten, dass während der Mischungsvorgänge der Energieeintrag beispielsweise durch Rühren oder durch Mischen so kontrolliert
15 werden muss, dass die Mikrokapseln nicht zerstört werden.

Im Vergleich der EW-, ZW-, pseudo-ZW- und CS-Formulierungen ist zu erwarten, dass bei gleicher Aufwandmenge wenige Stunden nach Anwendung

- 1) eine (ausschließliche) EW-Formulierung den schnellsten Wirkungseintritt, d.h. höchste Mortalitäts- bzw. Lähmungsrate der Schädlinge, zeigt, während
- 20 2) eine (ausschließliche) CS-Formulierung einen in der Regel langsameren Wirkungseintritt als die EW-Formulierung aufweist und im Sonderfall, in dem eine Freisetzung des Wirkstoffs aus den Kapseln sehr leicht erfolgt, einen maximal gleich schnellen Wirkungseintritt wie eine EW-Formulierung zeigt,
- 3) eine ZW-Formulierung oder eine pseudo-ZW-Formulierung einen Wirkungseintritt, d.h. Mortalitäts- bzw. Lähmungsrate der Schädlinge, zwischen dem der (ausschließlichen) EW-Formulierung und dem
25 der (ausschließlichen) CS-Formulierung zeigen. In den Beispielen 16A und 16B der WO-A-2009/000545 ist gezeigt, dass bei gleichen Aufwandmengen eine pseudo-ZW-Formulierung, die also den Wirkstoff nur in dem CS-Anteil der Formulierung enthält, innerhalb von 24 Stunden einen höheren Wirkungsgrad aufweist als die vergleichbare ausschließliche CS-Formulierung (bei der der EW-Formulierungsanteil, der keinen Wirkstoff enthält, fehlt). Ein Vergleich der Wirkung der pseudo-

- 4 -

ZW-Formulierungen mit der einer vergleichbaren (ausschließlichen) EW-Formulierung wird in WO-A-2009/000545 nicht gezeigt.

Insgesamt ist festzuhalten, dass Konzepte zur Herstellung und Zusammensetzung von Pyrethroid-enthaltenden CS-Formulierungen bzw. ZW-Formulierungen grundsätzlich theoretisch bekannt sind. Allerdings existieren
5 für ZW-Formulierungen (CS/EW) des Deltamethrins keine praktischen Erfahrungen oder experimentellen Daten, so dass über die Eigenschaften solcher Formulierungen von Deltamethrin nichts bekannt ist. Aufgrund der Unterschiede in der Wirkung zwischen den verschiedenen Pyrethroiden sind Analogieschlüsse zudem mit erheblichen Unsicherheiten verbunden.

Im Folgenden soll der Begriff ZW-Formulierung die gemischte Formulierung von Mikrokapseln (z.B. aus
10 einer CS-Formulierung) und einer wässrigen Emulsion, in der die wässrige Phase die kontinuierliche Phase ist (EW-Formulierung) umfassen, wobei sowohl die Mikrokapseln als auch die wässrige Emulsion (EW-Formulierung) Deltamethrin enthalten. Nicht dagegen umfasst sind die sogenannten pseudo-ZW-Formulierungen, bei denen die wässrige Emulsion keinen Wirkstoff enthält.

Unter dem Begriff der gemischten Formulierung von Mikrokapseln und einer wässrigen Emulsion soll zum
15 einen eine Formulierung verstanden werden, bei der die Mikrokapseln suspendiert in der kontinuierlichen wässrigen Phase der Emulsion vorliegen. Der Begriff der gemischten Formulierung von Mikrokapseln (z.B. aus der CS-Formulierung) und einer wässrigen Emulsion soll aber zum anderen auch die Kombinationsformulierung der Mikrokapseln (z.B. in Form einer CS-Formulierung) und der wässrigen Emulsion (sogenannter „Kit of parts“) umfassen, bei der die Mikrokapseln und die wässrige Emulsion (z.B.
20 EW-Formulierung) nebeneinander in einem Kombinationspräparat vorliegen, das zur Herstellung einer ZW-Formulierung bestimmt ist. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind gemischte Formulierungen im Sinne dieser Definition.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ZW-Formulierungen für Deltamethrin zur Verfügung zu stellen, welche im Vergleich zu den der ZW-Formulierung zu Grunde liegenden EC-, EW- bzw. CS-Formulierung
25 und auch im Vergleich zu etablierten Deltamethrin-Handelsprodukten (wie Decis®) verbesserte Eigenschaften hinsichtlich Stabilität, Wirksamkeit gegen Schädlinge und / oder akut oraler Toxizität bei Säugetieren aufweisen.

Insbesondere sollen die zur Verfügung gestellten ZW-Formulierungen von Deltamethrin die folgenden Aufgaben erfüllen:

- 5 -

Sie sollen mindestens 10 g/L Deltamethrin enthalten und stabil sein, d.h. ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften sollten sich sowohl bei einer Lagerung bei 54 °C für 8 Wochen als auch bei einer mehrfachen Temperaturwechsellagerung von -15 °C / + 30 °C / - 15 °C über eine Woche als auch bei einer Lagerung bei 24 °C, 10 °C, 5 °C, 0 °C, -5 °C und -10 °C über mehrere Wochen nur geringfügig ändern.

- 5 Darüber hinaus sollen sie zusätzlich die Wirksamkeit der Deltamethrin-Handelsprodukte (wie Decis®) bei der Schädlingsbekämpfung mindestens erreichen.

Darüber hinaus sollen sie zusätzlich eine akut orale Toxizität oberhalb 300 mg/(kg Körpergewicht) bei Säugetieren aufweisen.

- 10 Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Formulierungen die gestellten Aufgaben lösen und die entsprechenden Anforderungen erfüllen:

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend

- 15 a) eine wässrige Emulsion enthaltend eine kontinuierliche wässrige Phase und eine disperse organische Phase, wobei die organische Phase mindestens ein organisches Lösemittel und Deltamethrin enthält und wobei die Konzentration an Deltamethrin mindestens 2 g/L, bezogen auf das Volumen der wässrigen Emulsion, beträgt,
- 15 und

- b) Mikrokapseln, wobei die Mikrokapseln aus einer Kapselhülle und einer Kapselfüllung bestehen,
- wobei die Kapselhülle aus Polyharnstoff und / oder Polyurethan aufgebaut ist und durch Reaktion eines Isocyanats mit einer oder mehreren Isocyanat-reaktiven Verbindung erhalten wird,
- und wobei die Kapselfüllung Deltamethrin und mindestens ein organisches Lösemittel enthält, wobei die
- 20 Konzentration von Deltamethrin in den Mikrokapseln mindestens 5 g/kg, bezogen auf die Masse der Mikrokapseln, beträgt.

Bevorzugt bestehen die Mikrokapseln b) dabei aus einer Kapselhülle und einer Kapselfüllung,

- 6 -

wobei die Kapselhülle aus Polyharnstoff und / oder Polyurethan aufgebaut ist und durch Reaktion eines Isocyanats mit einer oder mehreren Isocyanat-reaktiven Verbindung erhalten wird,

und wobei die Kapselfüllung Deltamethrin sowie ein organisches Lösemittel aus der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe enthält, wobei die Konzentration von Deltamethrin in den Mikrokapseln oberhalb von 12 g pro 100 g Lösemittel, bevorzugt oberhalb von 13,5 g pro 100 g Lösemittel und ganz besonders bevorzugt zwischen 15 und 25 g pro 100 g Lösemittel liegt.

Die so charakterisierten Mikrokapseln werden im folgenden als Mikrokapseln c) bezeichnet und sind eine bevorzugte Ausführungsform der Mikrokapseln b).

Die Erfindung betrifft weiterhin eine wässrige Suspension der Mikrokapseln c) (sogenannte CS-Formulierung), die aus einer Kapselhülle und einer Kapselfüllung bestehen,

wobei die Kapselhülle aus Polyharnstoff und / oder Polyurethan aufgebaut ist und durch Reaktion eines Isocyanats mit einer oder mehreren Isocyanat-reaktiven Verbindung erhalten wird,

und wobei die Kapselfüllung Deltamethrin sowie ein organisches Lösemittel aus der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe enthält, wobei die Konzentration von Deltamethrin in den Mikrokapseln oberhalb von 12 g pro 100 g Lösemittel, bevorzugt oberhalb von 13,5 g pro 100 g Lösemittel und ganz besonders bevorzugt zwischen 15 und 25 g pro 100 g Lösemittel liegt.

In den Mikrokapseln c) der wässrigen Suspension liegt die Deltamethrinkonzentration deutlich oberhalb der thermodynamischen Löslichkeit des Deltamethrins in den aromatischen Kohlenwasserstoffen (z.B. bei 20 °C). Aus vergleichbaren übersättigten Lösungen gleicher Temperatur (z.B. 20 °C), in denen aromatische Kohlenwasserstoffe die kontinuierliche Phase darstellen, kristallisiert Deltamethrin innerhalb einiger Minuten aus. Offenbar gelingt es bei gegebener Temperatur, Deltamethrin in den verkapselten Tröpfchen aromatischer Kohlenwasserstoffe in signifikant höherer Konzentration in Lösung zu halten als im gleichgroßen aber unverkapselten Volumen aromatischer Kohlenwasserstoffe. Dies bedeutet, dass konzentriertere Lösungen von Deltamethrin bereitgestellt werden können und hat z. B. den Vorteil, dass bei gegebener Deltamethrin Aufwandmenge weniger Lösemittel ausgebracht werden muss.

Der Fachmann, der die Löslichkeit von Deltamethrin in aromatischen Kohlenwasserstoffen kennt, würde bei der Verkapselung der Lösung von Deltamethrin in den aromatischen Kohlenwasserstoffen somit darauf achten, dass die Löslichkeit (bei 20 °C ca. 11 g Deltamethrin in 100g Solvesso 200 ND) nicht überschritten wird.

- 7 -

Denn bei Lagerung, die teilweise auch unter 20 °C erfolgt, war ansonsten Auskristallisation von Deltamethrin zu erwarten. Die Bildung von Deltamethrin-Kristallen in den Mikrokapseln führt aber zu einem Durchstechen und einer damit verbundenen Perforierung der Mikrokapseln. Darüber hinaus hat kristallines Deltamethrin eine ganz andere Bioverfügbarkeit als gelöstes Deltamethrin. Daher würde der Fachmann ein Auskristallisieren von Deltamethrin vermeiden und weniger als 11 g Deltamethrin / 100 g Lösemittel einsetzen.

Die in der wässrigen Suspension enthaltenen Mikrokapseln c) sind eine bevorzugte Ausführungsform der Mikrokapseln b) und werden bevorzugt in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (enthaltend die wässrige Emulsion und Mikrokapseln) eingesetzt. Die wässrige Suspension der Mikrokapseln c) wird bevorzugt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (enthaltend die wässrige Emulsion und Mikrokapseln) eingesetzt, kann aber – ebenfalls bevorzugt - auch als alleinige Formulierung eingesetzt werden.

Die Bestimmung der Konzentration an Deltamethrin in den Mikrokapseln b) und den Mikrokapseln c) erfolgt dabei bevorzugt wie in den Beispielen erläutert.

Die wässrige Emulsion a) und die Mikrokapseln b) sind bevorzugt gemischt und die Mikrokapseln b) liegen suspendiert in der wässrigen Phase der wässrigen Emulsion a) vor. In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung werden bevorzugt als Mikrokapseln b) die Mikrokapseln c) eingesetzt.

Im Falle eines Kombinationspräparats (sogenannter „Kit of Parts“), bei dem die wässrige Emulsion a) (EW-Formulierung) und die Komponente b) als Mikrokapseln oder als suspendierte Mikrokapseln (CS-Formulierung) getrennt nebeneinander als Kombinationspräparat (d.h. die Komponente a) und die Komponente b) liegen jeweils in ihrer eigenen Behältern wie beispielsweise Containern, Flaschen oder Tüten nebeneinander vor und bilden gemeinsam die erfindungsgemäße Zusammensetzung) vorliegen, sind die Mikrokapseln bevorzugt in dem in der CS-Formulierung vorliegenden wässrigen Trägermedium (im Allgemeinen bestehend aus Wasser und ggf. Hilfsmitteln) suspendiert.

Die Erfindung betrifft somit auch eine Zusammensetzung („Kit of Parts“) enthaltend mindestens zwei Behälter, worin

A1) ein erster Behälter die wässrige Emulsion a) enthält, und

B1) ein zweiter Behälter die Mikrokapseln b) enthält,

wobei die Mikrokapseln b) als Granulat vorliegen oder bevorzugt in einem wässrigen Trägermedium suspendiert sind.

Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung noch weitere Hilfsmittel wie beispielsweise Mittel zur Einstellung eines bestimmten pH, Biozide, Entschäumer, Frostschutzmittel, Spreitmittel, Verbesserer der Regenfestigkeit, Retentionsförderer, Penetrationsförderer usw. enthalten.

Die unter a) genannte, Deltamethrin enthaltende wässrige Emulsion enthält neben Wasser, mindestens einem organischen Lösemittel und Deltamethrin bevorzugt ein oder mehrere Emulgatoren. Gegebenenfalls sind zusätzlich weitere Hilfsmittel wie Biozide, Entschäumer, Frostschutzmittel, Spreitmittel, Verbesserer der Regenfestigkeit, Retentionsförderer, Penetrationsförderer usw. vorhanden. Beispiele für die genannten Lösemittel sind aus der Gruppe aromatischer Kohlenwasserstoffe, Carbonsäureester, Dicarbonsäureester, Ether, Carbonsäureamide, Dicarbonsäurediamide, Dicarbonsäureesteramide, Glycole, Ketone, Mineralöle und pflanzliche Öle. Bevorzugte Lösemittel sind aus der Gruppe aromatischer Kohlenwasserstoffe, Carbonsäureester, Dicarbonsäureester, aromatische Ether, Ketone, Mineralöle und pflanzliche Öle, insbesondere bevorzugt aus der Gruppe aromatischer Kohlenwasserstoffe [z.B. Solvesso 100 (Solvesso 100 ist eine Mischung aromatischer C8-C10 Kohlenwasserstoffe), Solvesso 150 (Solvesso 150 ist eine Mischung aromatischer C10-C13 Kohlenwasserstoffe), Solvesso 150 ND (Solvesso 150 ND ist eine Mischung aromatischer C10-C13 Kohlenwasserstoffe, die bevorzugt an Naphthalin abgereichert ist), Solvesso 200 (Solvesso 200 ist eine Mischung aromatischer C10-C14 Kohlenwasserstoffe), Solvesso 200 ND (Solvesso 200 ND ist eine Mischung aromatischer C10-C14 Kohlenwasserstoffe, die bevorzugt an Naphthalin abgereichert ist), BVA XK3 (BVA XK3 ist eine Mischung aus Diisopropylbiphenyl und anderen Alkylbiphenylen), Acetophenon, Cyclohexanon, Benzoesäureester, Ethylhexyllactat, Phthalsäureester, Fettsäureester [z.B. Rapssäuremethylester], Phenetol und ganz besonders bevorzugt aus der Gruppe Solvesso 100, Solvesso 150, Solvesso 150 ND, Solvesso 200, Solvesso 200 ND, Rapssäuremethylester, Ethylhexyllactat, Phenetol und Cyclohexanon.

Das Deltamethrin liegt dabei in dem organischen Lösemittel zumindest teilweise, bevorzugt vollständig, gelöst vor und bildet zusammen mit den organischen Lösemitteln die Hauptbestandteile (bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%) der dispersen organischen Phase.

Die für die Komponente a) genannten Emulgatoren sind ausgewählt aus der Gruppe nichtionische oder ionische Emulgatoren gegebenenfalls unter Zugabe filmbildender Polymere. Beispielfhaft für Emulgatoren

- 9 -

- seien Copolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids, Ether und/oder Ester von Copolymeren des Ethylenoxids und des Propylenoxids, ethoxylierte Tristyrylphenole, ethoxylierte Tributylphenole, ethoxylierte Tri(methylstyryl)]phenole, ethoxylierte Fettsäureester, ethoxylierte Fettsäuren, ethoxylierte Alkohole, ethoxylierte Fette, propoxylierte und ethoxylierte Amine, Alkylsulfate und deren Salze, Alkylphenylsulfate und deren Salze, Alkylphosphate und deren Salze, Alkylphenylphosphate und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Tristyrylphenole und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Tributylphenole und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Tri(methylstyryl)]phenole und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Fettsäureester und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Fettsäurealkohole und deren Salze, Alkylsulfonate und deren Salze, Alkylarylsulfonate und deren Salze, Sulfosuccinate und deren Salze, Kondensationsprodukte eines sulfonierten Ditolyether-Isomerengemisch mit Formaldehyd und mit Natriumsulfat oder Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonat mit Formaldehyd genannt. Beispiele für filmbildende Polymere sind Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylether, Polyacrylate, Polymethacrylate und deren Copolymere.
- 15 Bevorzugte Emulgatoren sind ethoxylierte Tristyrylphenole, ethoxylierte Tributylphenole, ethoxylierte Tri(methylstyryl)]phenole, ethoxylierte Fettsäureester, ethoxylierte Fettsäuren, ethoxylierte Fettsäurealkohole, (gegebenenfalls alkylierte) Copolymere aus Propylenoxid und Ethylenoxid, ethoxylierte Fette, Alkylsulfate und deren Salze, Alkylphenylsulfate und deren Salze, Alkylphosphate und deren Salze, Alkylphenylphosphate und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Tristyrylphenole und deren
- 20 Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Tributylphenole und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Tri(methylstyryl)]phenole und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Fettsäureester und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Alkohole und deren Salze, Alkylarylsulfonate und deren Salze, gegebenenfalls unter Zugabe von Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylacetat als filmbildende Komponente.
- 25 Besonders bevorzugte Emulgatoren sind ethoxylierte Tristyrylphenole, ethoxylierte Tributylphenole, ethoxylierte Tri(methylstyryl)]phenole, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Fettsäurealkohole und deren Salze, gegebenenfalls unter Zugabe von Polyvinylpyrrolidon als filmbildende Komponente.

Die Größe der Tröpfchen der dispersen organischen Phase der wässrigen Emulsion a) wird durch Laserdiffraktion [Methode gemäß CIPAC MT 187, beschrieben in CIPAC Handbook Volume K, Analysis of

30 Technical and Formulated Pesticides, W. Dobrat, und A. Martijn, Hrsg. (2003), ISBN 0 902951 15 7, Seite

153 ff.; Messgerät: Malvern Mastersizer S mit Dispergiereinheit QS, Messmedium Wasser, 2000 Messvorgänge] bestimmt und liegt typischerweise zwischen $0.2\text{ }\mu\text{m}$ und $20\text{ }\mu\text{m}$.

Die Kapselfüllung der unter b) genannten Mikrokapseln, die bevorzugt in der wässrigen Phase der wässrigen Emulsion a) suspendiert vorliegen, enthält eine Lösung von Deltamethrin in einem organischen Lösemittel und gegebenenfalls Hilfsmitteln wie Dispergiermittel, Biozide, Entschäumer, Spreitmittel, Verbesserer der Regenfestigkeit, Retentionsförderer, Penetrationsförderer usw. Beispiele für die in der Kapselfüllung enthaltenen Lösemittel sind solche aus der Gruppe aromatischer Kohlenwasserstoffe, Carbonsäureester, Dicarbonsäureester, Ether, Carbonsäureamide, Dicarbonsäurediamide, Glycole, Ketone, Mineralöle und pflanzliche Öle, bevorzugt aus der Gruppe aromatischer Kohlenwasserstoffe, Carbonsäureester, Dicarbonsäureester, aromatische Ether, Carbonsäureamide, Ketone, Mineralöle und pflanzliche Öle, insbesondere bevorzugt aus der Gruppe aromatischer Kohlenwasserstoffe [z.B. Solvesso 100, Solvesso 150, Solvesso 200, Solvesso 200 ND, BVA XK3], Carbonsäureamide [z.B. Octansäure- oder Decansäuredimethylamid und deren Mischungen], Acetophenon, Cyclohexanon, Benzoesäureester, Ethylhexyllactat, Phthalsäureester, Fettsäureester, Phenetol und ganz besonders bevorzugt aus der Gruppe Solvesso 100, Solvesso 150, Solvesso 150 ND, Solvesso 200, Solvesso 200 ND, Phenetol, Octansäuredimethylamid, Decansäuredimethylamid, Cyclohexanon und Rapssäuremethylester.

Bevorzugt besteht die Kapselfüllung aus einer Lösung von Deltamethrin in einem organischen Lösemittel und einem oder mehreren der genannten Hilfsmittel.

Beispiele für Substanzen zum Aufbau der Kapselhüllen der unter b) und c) genannten Mikrokapseln sind zum einen Isomerenmischungen des Toluoldiisocyanats, Isomerenmischungen des Methylendiphenyl-diisocyanats, Isomerenmischungen des Methylendiphenyl-polyisocyanats, das Hexamethyldiisocyanat, das Dimer oder das Trimer von Hexamethyldiisocyanat, 2H-1,3,5-Oxadiazin-2,4,6-(3H,5H)-trion-3,5-bis-(6-isocyanato-hex-1-yl), das 4,4'-Methylenbis(cyclohexyisocyanat), das Isophorondiisocyanat, das Naphthalindiisocyanat und die Mischungen der vorgenannten Verbindungen. Besonders bevorzugt sind Isomerenmischungen des Toluyldiisocyanats, das Isophorondiisocyanat sowie Mischungen des Methylendiphenyl-diisocyanats und des Methylendiphenyl-polyisocyanats. Ganz besonders bevorzugt sind das Isophorondiisocyanat sowie Mischungen des Methylendiphenyl-diisocyanats und des Methylendiphenyl-polyisocyanats mit einem Gewichtsverhältnis von Diisocyanat zu Polyisocyanat von 1:1 (Di / Poly) bis 1:5 (Di / Poly).

- 11 -

Zum Aufbau der Kapselwand der unter b) und c) genannten Mikro kapseln werden zum anderen Wasser oder Di- oder Polyamin- bzw. Di- oder Polyhydroxy- bzw. Aminohydroxyl-Verbindungen bzw. Mischungen der vorgenannten Substanzklassen eingesetzt. Beispiele sind Ethylendiamin, Propylendiamin, Butyldiamin, Hexamethylendiamin, Piperazin, Phenylendiamin, Isophorondiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Glycol, ethoxylierte Glycole, Propandiole, ethoxylierte Propandiole, Glycerin, ethoxyliertes Glycerin, Diethanolamin, Triethanolamin. Bevorzugt sind die Verbindungen Ethylendiamin, Diethylentriamin und Diethanolamin. Besonders bevorzugt ist das Diethylentriamin. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in einer ebenfalls besonders bevorzugten Variante keine Amin- oder Polyolkomponente zugesetzt wird. In diesem Fall entsteht über in-situ hydrolysiertes Isocyanat Polyharnstoff.

- 10 Bevorzugt besteht die Kapselhülle ganz überwiegend aus Polyharnstoff und / oder Polyurethan, kann aber auch beispielsweise Füllstoffe oder andere Fremdstoffe enthalten. Besonders bevorzugt besteht die Kapselhülle zu 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 90 bis 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 98 bis 100 Gew.-% aus Polyharnstoff und / oder Polyurethan.

- Zur Stabilisierung der Suspension der Mikro kapseln in der wässrigen Phase werden üblicherweise Dispergiermittel eingesetzt. Beispielfür Dispergiermittel seien Copolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids, Ether und/oder Ester von Copolymeren des Ethylenoxids und des Propylenoxids, ethoxylierte Tristyrylphenole, ethoxylierte Tributylphenole, ethoxylierte Tri(methylstyryl)]phenole, ethoxylierte Fettsäureester, ethoxylierte Fettsäuren, ethoxylierte Alkohole, ethoxylierte Fette, propoxylierte und ethoxylierte Amine, Alkylsulfate und deren Salze, Alkylphenylsulfate und deren Salze, Alkylphosphate und deren Salze, Alkylphenylphosphate und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Tristyrylphenole und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Tributylphenole und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Tri(methylstyryl)]phenole und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Fettsäureester und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Fettsäurealkohole und deren Salze, Alkylsulfonate und deren Salze, Alkylarylsulfonate und deren Salze, Sulfosuccinate und deren Salze, teilhydrolysiertes Polyvinylacetat, Kondensationsprodukte eines sulfonierten Ditolyether-Isomerengemisch mit Formaldehyd und mit Natriumsulfat oder Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonat mit Formaldehyd genannt.

- Bevorzugte Emulgatoren sind ethoxylierte Tristyrylphenole, ethoxylierte Tributylphenole, ethoxylierte Tri(methylstyryl)]phenole, ethoxylierte Fettsäureester, ethoxylierte Fettsäurealkohole, (gegebenenfalls alkylierte) Copolymere aus Propylenoxid und Ethylenoxid, ethoxylierte Fette, Alkylsulfate und deren Salze,

- 12 -

- Alkylphenylsulfate und deren Salze, Alkylphosphate und deren Salze, Alkylphenylphosphate und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Tristyrylphenole und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Tributylphenole und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Tri(methylstyryl)phenole und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Fettsäureester und deren Salze, sulfatierte oder phosphatierte ethoxylierte Alkohole und deren Salze, Alkylarylsulfonate und deren Salze, Kondensationsprodukte eines sulfonierten Ditolyether-Isomerengemisch mit Formaldehyd und Natriumsulfat („Baykanol SL“ der Firma Lanxess), oder Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd („Morwet D 425“ der Firma Akzo Nobel) sowie gegebenenfalls teilhydrolysiertes Polyvinylacetat („Mowiol“ der Firma Clariant).
- 10 Besonders bevorzugte Dispergiermittel sind ethoxylierte Tristyrylphenole, ethoxylierte Tributylphenole, ethoxylierte Tri(methylstyryl)phenole, Kondensationsprodukte eines sulfonierten Ditolyether-Isomerengemisch mit Formaldehyd und Natriumsulfat, oder Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd sowie gegebenenfalls teilhydrolysiertes Polyvinylacetat (Polyvinylacetat-Polyvinyl-Copolymer).
- 15 Die Größe der Mikrokapseln b) und c) wird durch Laserdiffraktion [Methode gemäß CIPAC MT 187, beschrieben in CIPAC Handbook Volume K, Analysis of Technical and Formulated Pesticides, W. Dobrat und A. Martijn, Hrsg. (2003), ISBN 0 902951 15 7, Seite 153 ff.; Messgerät: Malvern Mastersizer S mit Dispergiereinheit QS, Messmedium Wasser, 2000 Messvorgänge] bestimmt und liegt typischerweise zwischen $1 \mu\text{m}$ und $15 \mu\text{m}$. Die Wandstärke t der Kapselhüllen wird über die Formel $t = [(W_w/W_k + 1)^{1/3} - 1] \cdot r_a$ aus der Masse des Wandmaterials W_w , der Masse des Kapselkerns W_k und dem äußeren Radius r_a der Mikrokapseln berechnet [“Untersuchungen von “Controlled Release“-Formulierungen und ihr Einfluß auf das Umweltverhalten von Fenamiphos anhand von Laborstudien und Modellrechnungen“, Dissertation Björn L. Christensen (1997), dort Seite 29] und liegt typischerweise zwischen 2 und 30 nm.
- 25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geht man im Allgemeinen so vor, dass man zunächst separat die Mikrokapseln b) oder eine CS-Formulierung der Mikrokapseln b) und die wässrige Emulsion a) (EW-Formulierung) herstellt und anschließend die Mikrokapseln oder die CS-Formulierung der Mikrokapseln mit der EW-Formulierung mischt sowie gegebenenfalls mit Wasser oder anderen Zusätzen auf die gewünschte Zielkonzentration verdünnt.

In analoger Weise kann man auch eine erfindungsgemäße Zusammensetzung herstellen, indem man eine EC-Formulierung (emulgierbares Konzentrat enthaltend Deltamethrin und mindestens ein organisches Lösemittel) mit den Mikrokapseln b) und Wasser vermischt. Dies beinhaltet auch die Ausführungsform, in der man eine CS-Formulierung der Mikrokapseln b), die bereits Wasser enthält, mit einer EC-Formulierung mischt und
5 gegebenenfalls mit Wasser oder anderen Zusätzen auf die gewünschte Zielkonzentration verdünnt. Ebenso ist denkbar, dass man Wasser oder andere Zusätze vorlegt und dann eine CS-Formulierung und eine EC- oder EW-Formulierung zumischt. Wird eine EC-Formulierung eingesetzt, so enthält sie die gleichen Lösemittel und ggf. Hilfsmittel wie oben für die wässrige Emulsion a) beschrieben. Bei diesen Herstellwegen ist lediglich zu beachten, dass während der Mischungsvorgänge der Energieeintrag beispielsweise durch Rühren oder durch
10 Mischen so kontrolliert werden muss, dass die Mikrokapseln nicht zerstört werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Formulierungen durch Mischen einer CS-Formulierung und einer EW-Formulierung, gegebenenfalls unter Zugabe von Wasser oder anderen Zusätzen, hergestellt.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (ZW-Formulierungen) von Deltamethrin eine verbesserte biologische Aktivität im Vergleich zum Marktstandard
15 Decis® EC 100 aufweisen. Dies wird deutlich aus den Beispielen, in denen die biologische Wirkung der erfindungsgemäßen ZW-Formulierung mit der biologischen Wirkung der Decis® Expert EC 100-Formulierung verglichen wird. Dabei wurde die Decis® Expert EC 100-Formulierung in den Beispielen mit Wasser verdünnt in der Spritzbrühe eingesetzt, lag also in den Beispielen als EW-Formulierung ohne CS-Formulierungsanteil vor. So belegen die Beispiele A1, B1, B2, C1, D1 und D2, dass die ZW-Formulierung
20 bei jeweils gleicher Aufwandmenge an Deltamethrin eine gegenüber der Decis® Expert EC 100 verbesserte Wirkung zeigt.

Ebenfalls wurde überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen ZW-Formulierungen von Deltamethrin auch eine verbesserte biologische Dauer-Aktivität im Vergleich zu den der ZW-Formulierung zugrunde liegenden Komponenten a) und b) aufweisen. Dies wird deutlich aus den Beispielen, in denen die biologische
25 Wirkung der erfindungsgemäßen ZW-Formulierung mit der biologischen Wirkung der EW-Formulierung (Komponente a)) und der biologischen Wirkung der CS-Formulierung (Komponente b)) verglichen wird. So belegt beispielsweise das Beispiel X1, dass die ZW-Formulierung bei gleicher Aufwandmenge an Deltamethrin von 3,75 g Deltamethrin / Hektar eine gegenüber den EW- und der CS-Formulierungen verbesserte Wirkung (ZW: 40 – 50%, EW: 20%, CS: 0% Wirkung) zeigt. Während die „reinen“ CS -
30 Formulierungen nach 3 Tagen noch keine Wirkung zeigen und offenbar noch keinen Wirkstoff freigesetzt

haben, zeigen die erfindungsgemäßen ZW-Formulierungen deutliche Wirkung, die darüber hinaus deutlich besser sind als die der EW-Formulierungen ist.

Offenbar bewirkt die Kombination der CS-Formulierung mit der EW-Formulierung in der ZW-Formulierung zum einen im Vergleich zur ausschließlichen CS-Formulierung eine deutlich schnellere Freisetzung des Wirkstoffs aus dem CS-Formulierungsanteil nach bzw. während der Applikation. Ein solcher Befund ist in den Beispielen 16A und 16B der WO-A-2009/000545 für „pseudo-ZW-Formulierungen“, in denen der EW-Anteil keinen Wirkstoff enthält, bereits prinzipiell beschrieben.

Im Unterschied zu den vorbeschriebenen „pseudo-ZW-Formulierungen“ beinhalten die EW-Formulierungsanteile der erfindungsgemäßen ZW-Formulierungen hingegen den agrochemischen Wirkstoff Deltamethrin. Es wurde jetzt überraschend gefunden (beispielsweise in Beispiel X1), dass die Wirkung der erfindungsgemäßen ZW-Formulierungen 3 Tage nach Applikation deutlich besser ist als die der vergleichbaren ausschließlichen EW - Formulierung. Dies trifft zu, obwohl in beiden Fällen die Aufwandmenge in g/ha bzw. g/m² insgesamt identisch ist, also die gleiche Menge an Wirkstoff pro Fläche ausgebracht worden ist, und somit die Gesamtmenge an Deltamethrin im EW-Formulierungsanteil der ZW-Formulierung niedriger ist als in der vergleichbaren ausschließlichen EW-Formulierung.

Weiterhin wurde höchst überraschend gefunden, dass die erfindungsgemäßen ZW-Formulierungen von Deltamethrin eine verbesserte akute (d.h. bereits wenige Stunden nach Applikation feststellbare) biologische Aktivität im Vergleich zu den der ZW-Formulierung zugrunde liegenden Komponenten a) und b) auch für den Fall aufweisen, in dem die Komponente a) eine EW-Formulierung ist. Dies wird deutlich aus den Beispielen, in denen die biologische Wirkung der erfindungsgemäßen ZW-Formulierung mit der biologischen Wirkung der EW-Formulierung (Komponente a)) und der biologischen Wirkung der CS-Formulierung (Komponente b)) verglichen wird. So belegt beispielsweise das Beispiel Y1, dass die ZW-Formulierung bei gleicher Aufwandmenge an Deltamethrin von 7,5 g Deltamethrin / Hektar eine gegenüber den EW- und CS-Formulierungen verbesserte Wirkung (ZW: 35 – 55%, EW: 25%, CS: < 25% Wirkung) zeigt.

Dieses Ergebnis ist in höchstem Maße überraschend. Der Fachmann hätte erwartet, dass die EW-Formulierung bei gleicher Aufwandmenge akut (d.h. bereits wenige Stunden nach Applikation feststellbar) besser und schneller wirkt als die ZW-Formulierung, da letztere einen signifikanten Teil der applizierten Deltamethrin-Menge (z.B. 50 %) verkapselt enthält und der in verkapselter Form vorliegende Teil des Deltamethrins erst freigesetzt werden muss, um wirken zu können. Überraschenderweise übertrifft aber die

erfindungsgemäße ZW-Formulierung die EW- Formulierung in ihrer akuten (d.h. bereits wenige Stunden nach Applikation feststellbaren) Wirkung. Dies wird beispielsweise deutlich aus Beispiel Y1. Gleichzeitig ist die EW-Formulierung der CS-Formulierung hinsichtlich der akuten biologischen Aktivität deutlich überlegen, was zu erwarten war. Das Ergebnis zeigt somit, dass die im Vergleich zur EW-Formulierung verbesserte
5 akute Wirkung der ZW-Formulierungen auf die erfindungsgemäße Kombination der EW-Formulierung und der CS-Formulierung in der ZW-Formulierung zurückzuführen ist.

Die erfindungsgemäßen ZW-Formulierungen von Deltamethrin zeigen also eine verbesserte Wirkung sowohl im Vergleich mit der vergleichbaren ausschließlichen CS-Formulierung als auch im Vergleich mit der vergleichbaren ausschließlichen EW-Formulierung.

10 Darüber hinaus ist überraschend, dass die hergestellten ZW-Formulierungen aber auch die hergestellten CS-Formulierungen (d.h. die wässrigen Suspensionen der Mikrokapseln b) oder c)) bei 24, 10, 5, 0, -5, - 10 °C sowie bei 54 °C über Wochen gelagert werden können, d.h. über lange Zeit stabil sind (s. Experimenteller Teil III, Tabelle 2). Dieser Befund ist umso überraschender, da in den Beispielen die Deltamethrinkonzentration in den verkapselten Tröpfchen aromatischer Kohlenwasserstoffe deutlich oberhalb der thermodynamischen
15 Löslichkeit des Deltamethrins in den aromatischen Kohlenwasserstoffen liegt und Deltamethrin aus übersättigten Lösungen, in denen aromatische Kohlenwasserstoffe somit die kontinuierliche Phase darstellt, innerhalb einiger Minuten auskristallisiert (s. Anmerkung im Experimentellen Teil II).

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können neben Deltamethrin noch weitere Wirkstoffe aus der Gruppe der Insektizide, Akarizide, Fungizide oder Herbizide enthalten.

20 Geeignete Insektizide sind im Folgenden aufgeführt:

Die hier mit ihrem „common name“ genannten Wirkstoffe sind bekannt und beispielsweise im Pestizidhandbuch („The Pesticide Manual“ 14th Ed., British Crop Protection Council 2006) beschrieben oder im Internet recherchierbar (z.B. <http://www.alanwood.net/pesticides>).

(1) Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren, wie beispielsweise

25 Carbamate, z.B. Alanycarb, Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocab, Methiocarb,

- 16 -

Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Triazamate, Trimethacarb, XMC und Xylcarb; oder

Organophosphate, z.B. Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-methyl, -ethyl), Cadusafos, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos (-methyl), Coumaphos, Cyanophos, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fenthion, Fosthiazate, Heptenophos, Isofenphos, Isopropyl O-(methoxyaminothio-phosphoryl) salicylat, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion (-methyl), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimiphos (-methyl), Profenofos, Propetamphos, Prothiofos, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Quinalphos, Sulfotep, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetra-
10 chlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon und Vamidothion.

(2) GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten, wie beispielsweise

Organochlorine, z.B. Chlordane und Endosulfan (alpha-); oder

Fiprole (Phenylpyrazole), z.B. Ethiprole, Fipronil, Pyrafluprole und Pyriprole.

15 (3) Natrium-Kanal-Modulatoren / Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker, wie beispielsweise

Pyrethroide, z.B. Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentenyl, Bioresmethrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin (beta-), Cyhalothrin (gamma-, lambda-), Cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin [(1R)-trans-Isomere], Dimefluthrin, Empenthrin [(EZ)-(1R)-Isomere], Esfenvalerate, Etofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate
20 (tau-), Halfenprox, Imiprothrin, Metofluthrin, Permethrin, Phenothrin [(1R)-trans-Isomer], Prallethrin, Profluthrin, Pyrethrine (pyrethrum), Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, Tefluthrin, Tetramethrin [(1R)-Isomere], Tralomethrin, Transfluthrin und ZXI 8901; oder

DDT; oder Methoxychlor.

(4) Nikotinerge Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten, wie beispielsweise

- 17 -

Neonikotinoide, z.B. Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Thiacloprid, Thiamethoxam; oder

Nikotin.

(5) Allosterische Acetylcholin-Rezeptor-Modulatoren (Agonisten), wie beispielsweise

5 Spinosyne, z.B. Spinetoram und Spinosad.

(6) Chlorid-Kanal-Aktivatoren, wie beispielsweise

Avermectine/Milbemycine, z.B. Abamectin, Emamectin-benzoate, Lepimectin und Milbemectin.

(7) Juvenilhormon-Analoga, z.B. Hydroprene, Kinoprene, Methoprene; oder Fenoxycarb; Pyriproxyfen.

(8) Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen, wie beispielsweise

10 Begasungsmittel, z.B. Methylbromid und andere Alkylhalogenide; oder

Chloropicrin; Sulfurylfluorid; Borax; Brechweinstein.

(9) Selektive Fraßhemmer, z.B. Pymetrozine; oder Flonicamid.

(10) Milbenwachstumsinhibitoren, z.B. Clofentezine, Diflovidazin, Hexythiazox, Etoxazole.

15 (11) Mikrobielle Disruptoren der Insektendarmmembran, wie beispielsweise *Bacillus thuringiensis* Subspezies israelensis, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus thuringiensis* Subspezies aizawai, *Bacillus thuringiensis* Subspezies kurstaki, *Bacillus thuringiensis* Subspezies tenebrionis, und BT-Pflanzen-Proteine, z.B. Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1Fa, Cry2Ab, mCry3A, Cry3Ab, Cry3Bb, Cry34/35Ab1.

(12) Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren, wie beispielsweise Diafenthiuron; oder

Organozinnverbindungen, z.B. Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin oxide; oder

20 Propargite; Tetradifon.

- 18 -

(13) Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten, wie beispielsweise Chlorfenapyr und DNOC.

(14) Nikotinerge Acetylcholin-Rezeptor-Antagonisten, wie beispielsweise Bensultap, Cartap (-Hydrochlorid), Thiocyclam, und Thiosultap (-sodium).

5 (15) Inhibitoren der Chitinbiosynthese, Typ 0, wie beispielsweise Benzoylharnstoffe, z.B. Bistrifluron, Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Teflubenzuron und Triflumuron.

(16) Inhibitoren der Chitinbiosynthese, Typ 1, wie beispielsweise Buprofezin.

(17) Häutungsstörende Wirkstoffe, wie beispielsweise Cyromazine.

10 (18) Ecdysonagonisten/-disruptoren, wie beispielsweise

Diacylhydrazine, z.B. Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide und Tebufenozide.

(19) Oktopaminerger Agonisten, wie beispielsweise Amitraz.

(20) Komplex-III-Elektronentransportinhibitoren, wie beispielsweise Hydramethylnon; Acequinocyl; Fluacrypyrim.

15 (21) Komplex-I-Elektronentransportinhibitoren, beispielsweise aus der Gruppe der METI-Akarizide, z.B. Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad; oder

Rotenone (Derris).

(22) Spannungsabhängige Natriumkanal-Blocker, z.B. Indoxacarb; Metaflumizone.

20 (23) Inhibitoren der Acetyl-CoA-Carboxylase, wie beispielsweise Tetronsäure-Derivate, z.B. Spirodiclofen und Spiromesifen; oder Tetramsäure-Derivate, z.B. Spirotetramat.

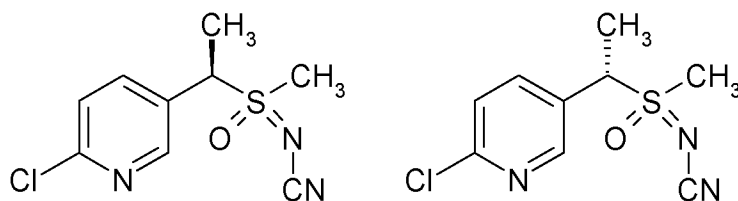
(24) Komplex-IV-Elektronentransportinhibitoren, wie beispielsweise Phosphine, z.B. Aluminiumphosphid, Kalziumphosphid, Phosphin, Zinkphosphid; oder Cyanid.

(25) Komplex-II-Elektronentransportinhibitoren, wie beispielsweise Cyenopyrafen.

(28) Ryanodinrezeptor-Effektoren, wie beispielsweise Diamide, z.B. Flubendiamide, Chlorantraniliprole (Rynaxypyr), Cyantraniliprole (Cyazypyr) sowie 3-Brom-N-{2-brom-4-chlor-6-[(1-cyclopropylethyl)carbamoyl]phenyl}-1-(3-chlorpyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-carboxamid (bekannt aus
 5 WO2005/077934) oder Methyl-2-[3,5-dibrom-2-({[3-brom-1-(3-chlorpyridin-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]carbonyl}amino)benzoyl]-1,2-dimethylhydrazincarboxylat (bekannt aus WO2007/043677).

Weitere Wirkstoffe mit unbekanntem Wirkmechanismus, wie beispielsweise Azadirachtin, Amidoflomet, Benzoximate, Bifenazate, Chinomethionat, Cryolite, Cyflumetofen, Dicofof, Fluensulfone (5-chloro-2-[(3,4,4-trifluorobut-3-en-1-yl)sulfonyl]-1,3-thiazole), Flufenerim, Pyridalyl und Pyrifluquinazon; desweiteren
 10 Präparate auf Basis von Bacillus firmus (I-1582, BioNeem, Votivo) sowie folgende bekannte wirksame Verbindungen

4-{{[(6-Brompyrid-3-yl)methyl](2-fluorethyl)amino}furan-2(5H)-on (bekannt aus WO 2007/115644), 4-{{[(6-Fluorpyrid-3-yl)methyl](2,2-difluorethyl)amino}furan-2(5H)-on (bekannt aus WO 2007/115644), 4-{{[(2-Chlor-1,3-thiazol-5-yl)methyl](2-fluorethyl)amino}furan-2(5H)-on (bekannt aus WO 2007/115644), 4-{{[(6-Chlorpyrid-3-yl)methyl](2-fluorethyl)amino}furan-2(5H)-on (bekannt aus WO 2007/ 115644),
 15 4-{{[(6-Chlorpyrid-3-yl)methyl](2,2-difluorethyl)amino}furan-2(5H)-on (bekannt aus WO 2007/115644), 4-{{[(6-Chlor-5-fluorpyrid-3-yl)methyl](methyl)amino}furan-2(5H)-on (bekannt aus WO 2007/115643), 4-{{[(5,6-Dichlorpyrid-3-yl)methyl](2-fluorethyl)amino}furan-2(5H)-on (bekannt aus WO 2007/115646), 4-{{[(6-Chlor-5-fluorpyrid-3-yl)methyl](cyclopropyl)amino}furan-2(5H)-on (bekannt aus WO 2007/115643), 4-{{[(6-Chlorpyrid-3-yl)methyl](cyclopropyl)amino}furan-2(5H)-on (bekannt aus EP-A-0 539 588),
 20 4-{{[(6-Chlorpyrid-3-yl)methyl](methyl)amino}furan-2(5H)-on (bekannt aus EP-A-0 539 588), [(6-Chlorpyridin-3-yl)methyl](methyl)oxido- λ 4-sulfanylidencyanamid (bekannt aus WO 2007/149134), [1-(6-Chlorpyridin-3-yl)ethyl](methyl)oxido- λ 4-sulfanylidencyanamid (bekannt aus WO 2007/149134) und seine Diastereomere (A) und (B)



- 20 -

(A)

(B)

(ebenfalls bekannt aus WO 2007/149134), [(6-Trifluormethylpyridin-3-yl)methyl](methyl)oxido- λ^4 -sulfanylidencyanamid (bekannt aus WO 2007/095229), Sulfoxaflor

(ebenfalls bekannt aus WO 2007/149134), 11-(4-Chlor-2,6-dimethylphenyl)-12-hydroxy-1,4-dioxa-9-azadispiro[4.2.4.2]tetradec-11-en-10-on (bekannt aus WO 2006/089633), 3-(4'-Fluor-2,4-dimethylbiphenyl-3-yl)-4-hydroxy-8-oxa-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-2-on (bekannt aus WO 2008/067911),

1-[2-fluoro-4-methyl-5-[(2,2,2-trifluoroethyl)sulfinyl]phenyl]-3-(trifluoromethyl)-1H-1,2,4-Triazol-5-amine (bekannt aus WO 2006/043635),

[(3S,4aR,12R,12aS,12bS)-3-[(Cyclopropylcarbonyl)oxy]-6,12-dihydroxy-4,12b-dimethyl-11-oxo-9-(pyridin-3-yl)-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-decahydro-2H,11H-benzo[f]pyrano[4,3-b]chromen-4-yl]methylcyclopropanecarboxylat (bekannt aus WO 2006/129714),

2-Cyan-3-(difluormethoxy)-N,N-dimethylbenzolsulfonamid (bekannt aus WO2006/056433),

2-Cyan-3-(difluormethoxy)-N-methylbenzolsulfonamid (bekannt aus WO2006/100288), 2-Cyan-3-(difluormethoxy)-N-ethylbenzolsulfonamid (bekannt aus WO2005/035486), 4-(Difluormethoxy)-N-ethyl-N-methyl-1,2-benzothiazol-3-amin-1,1-dioxid (bekannt aus WO2007/057407) und

N-[1-(2,3-Dimethylphenyl)-2-(3,5-dimethylphenyl)ethyl]-4,5-dihydro-1,3-thiazol-2-amin (bekannt aus WO2008/104503).

Die Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, (Ver-) Spritzen, (Ver-)Sprühen, Berieseln, Verdampfen, Zerstäuben, Vernebeln, (Ver-)Streuen, Verschäumen, Bestreichen, Verstreichen, Injizieren, Gießen (drenchen), Tröpfchenbewässerung und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Saatgut, weiterhin durch Trockenbeizen, Nassbeizen, Schlammbeizen, Inkrustieren, ein- oder mehrschichtiges Umhüllen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren.

- 21 -

Der Wirkstoff wird dabei im Allgemeinen in einer Flächen-Konzentration von 1 bis 500 g/ha ausgebracht, bevorzugt in einer Konzentration von 1 bis 250 g/ha, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 2 bis 100 g/ha und ganz besonders bevorzugt in einer Konzentration von 5 bis 50 g/ha.

5 Eine bevorzugte direkte Behandlung der Pflanzen ist die Blattapplikation, d.h. die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden auf das Blattwerk aufgebracht, wobei die Behandlungsfrequenz und die Aufwandmenge auf den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings abgestimmt sein kann.

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
10 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 schützbaeren oder nicht schützbaeren 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,
15 Stängel, 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.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische
20 Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert. Besonders bevorzugt werden
25 erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhalten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps, Rüben, Zuckerrohr sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigen-

schaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Bevorzugt sind Pflanzen aus der Gruppe der Nutzpflanzen, Zierpflanzen, Rasenarten, allgemein genutzte Bäume, die in öffentlichen und privaten Bereichen als Zierpflanzen Verwendungen finden, und Forstbestand. Der Forstbestand umfasst Bäume für die Herstellung von Holz, Zellstoff, Papier und Produkten die aus Teilen der Bäume hergestellt werden.

Der Begriff Nutzpflanzen, wie hier verwendet, bezeichnet Kulturpflanzen, die als Pflanzen für die Gewinnung von Nahrungsmitteln, Futtermitteln, Treibstoffen oder für technische Zwecke eingesetzt werden.

Zu den Nutzpflanzen, die mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen behandelt werden können, zählen z. B. folgende Pflanzenarten: Turf, Reben, Getreide, beispielsweise Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais und Hirse; Rüben, beispielsweise Zuckerrüben und Futterrüben; Früchte, beispielsweise Kernobst, Steinobst und Beerenobst, beispielsweise Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen und Beeren, z. B. Erdbeeren, Himbeeren, Brombeeren; Hülsenfrüchte, beispielsweise Bohnen, Linsen, Erbsen und Sojabohnen; Ölkulturen, beispielsweise Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Castorölpflanzen, Kakaobohnen und Erdnüsse; Gurkengewächse, beispielsweise Kürbis, Gurken und Melonen; Fasergräser, beispielsweise Baumwolle, Flachs, Hanf und Jute; Citrusfrüchte, beispielsweise Orangen, Zitronen, Pampelmusen und Mandarinen; Gemüsesorten, beispielsweise Spinat, (Kopf)-Salat, Spargel, Kohlrarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln und Paprika; Lorbeergewächse, beispielsweise Avocado, Cinnamomum, Kampfer, oder ebenso Pflanzen wie Tabak, Nüsse, Kaffee, Aubergine, Zuckerrohr, Tee,

- 24 -

Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananen, Naturkautschukgewächse sowie Zierpflanzen, beispielsweise Blumen, Sträucher, Laubbäume und Nadelbäume wie Koniferen. Diese Aufzählung stellt keine Limitierung dar.

Als besonders geeignete Zielkulturen sind folgende Pflanzen anzusehen: Baumwolle, Aubergine, Turf, Kernobst, Steinobst, Beerenobst, Mais, Weizen, Gerste, Gurke, Tabak, Reben, Reis, Getreide, Birne, Bohnen,
5 Sojabohnen, Raps, Tomate, Paprika, Melonen, Kohl, Kartoffel und Apfel.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit, günstiger Warmblütertoxizität und guter Umweltverträglichkeit zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen, zur Steigerung der Ernteerträge, Verbesserung der Qualität des Erntegutes und zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren, Helminthen, Nematoden und Mollusken, die in der Land-
10 wirtschaft, im Gartenbau, bei der Tierzucht, in Forsten, in Gärten und Freizeiteinrichtungen, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen.

Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Die bevorzugte Anwendung schließt die therapeutische Behandlung des menschlichen oder tierischen Körpers aus. Die Erfindung betrifft
15 aber auch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Verwendung in dem Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter tierischer Schädlinge, bei dem man bevorzugt die erfindungsgemäße Zusammensetzung auf die unerwünschten tierischen Schädlinge und / oder deren Lebensraum ausbringt.

Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Schädlinge aus dem Stamm: Arthropoda, insbesondere aus der Klasse der Arachnida z.B. *Acarus* spp., *Aceria sheldoni*, *Aculops* spp., *Aculus* spp., *Amblyomma* spp., *Amphitetranynchus viennensis*, *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Centruroides* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides pteronyssius*, *Dermatophagoides farinae*, *Dermacentor* spp., *Eotetranychus* spp., *Epitrimerus pyri*, *Eutetranychus* spp., *Eriophyes* spp., *Halotydeus destructor*, *Hemitarsonemus* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Latrodectus* spp., *Loxosceles* spp., *Metatetranychus* spp., *Nuphersa* spp.,
25 *Oligonychus* spp., *Ornithodorus* spp., *Ornithonyssus* spp., *Panonychus* spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Scorpio maurus*, *Stenotarsonemus* spp., *Tarsonemus* spp., *Tetranychus* spp., *Vaejovis* spp., *Vasates lycopersici*.

- 25 -

Aus der Ordnung der Anoplura (Phthiraptera) z.B. *Damalinea* spp., *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Ptirus pubis*, *Trichodectes* spp..

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

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Acalymma vittatum*, *Acanthoscelides obtectus*, *Adoretus* spp.,
 5 *Agelastica alni*, *Agriotes* spp., *Alphitobius diaperinus*, *Amphimallon solstitialis*, *Anobium punctatum*,
Anoplophora spp., *Anthonomus* spp., *Anthrenus* spp., *Apion* spp., *Apogonia* spp., *Atomaria* spp., *Attagenus*
 spp., *Bruchidius obtectus*, *Bruchus* spp., *Cassida* spp., *Cerotoma trifurcata*, *Ceutorrhynchus* spp.,
Chaetocnema spp., *Cleonus mendicus*, *Conoderus* spp., *Cosmopolites* spp., *Costelytra zealandica*, *Ctenicera*
 spp., *Curculio* spp., *Cryptorhynchus lapathi*, *Cylindrocopturus* spp., *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp.,
 10 *Dichocrocis* spp., *Diloboderus* spp., *Epilachna* spp., *Epitrix* spp., *Faustinus* spp., *Gibbium psylloides*, *Hellula*
undalis, *Heteronychus arator*, *Heteronyx* spp., *Hylamorpha elegans*, *Hylotrupes bajulus*, *Hypera postica*,
Hypothenemus spp., *Lachnosterna consanguinea*, *Lema* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Leucoptera* spp.,
Lissorhoptrus oryzophilus, *Lixus* spp., *Luperodes* spp., *Lyctus* spp., *Megascelis* spp., *Melanotus* spp., *Meli-*
gethes aeneus, *Melolontha* spp., *Migdolus* spp., *Monochamus* spp., *Naupactus xanthographus*, *Niptus holo-*
 15 *leucus*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Oryzaphagus oryzae*, *Otiorrhynchus* spp., *Oxycetonia*
jucunda, *Phaedon cochleariae*, *Phyllophaga* spp., *Phyllotreta* spp., *Popillia japonica*, *Premnotypes* spp.,
Prostephanus truncatus, *Psylliodes* spp., *Ptinus* spp., *Rhizobius ventralis*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus*
 spp., *Sphenophorus* spp., *Stegobium paniceum*, *Sternechus* spp., *Symphyletes* spp., *Tanymecus* spp.,
Tenebrio molitor, *Tribolium* spp., *Trogoderma* spp., *Tychius* spp., *Xylotrechus* spp., *Zabrus* spp..

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

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

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Agromyza* spp., *Anastrepha* spp., *Anopheles* spp.,
Asphondylia spp., *Bactrocera* spp., *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis capitata*,
Chironomus spp., *Chrysomyia* spp., *Chrysops* spp., *Cochliomyia* spp., *Contarinia* spp., *Cordylobia anthro-*
 25 *phaga*, *Culex* spp., *Culicoides* spp., *Culiseta* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus oleae*, *Dasyneura* spp., *Delia* spp.,
Dermatobia hominis, *Drosophila* spp., *Echinocnemus* spp., *Fannia* spp., *Gasterophilus* spp., *Glossina* spp.,
Haematopota spp., *Hydrellia* spp., *Hylemyia* spp., *Hyppobosca* spp., *Hypoderma* spp., *Liriomyza* spp.,
Lucilia spp., *Lutzomia* spp., *Mansonia* spp., *Musca* spp., *Nezara* spp., *Oestrus* spp., *Oscinella frit*, *Pegomyia*

spp., *Phlebotomus* spp., *Phorbia* spp., *Phormia* spp., *Prodiplosis* spp., *Psila rosae*, *Rhagoletis* spp., *Sarcophaga* spp., *Simulium* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Tetanops* spp., *Tipula* spp..

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Boisea* spp., *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., *Collaria* spp., *Creontiades dilutus*, *Dasyneus piperis*,
 5 *Dichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Dysdercus* spp., *Euschistus* spp., *Eurygaster* spp., *Heliopeltis* spp.,
Horcias nobilellus, *Leptocoris* spp., *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus* spp., *Macropes excavatus*, *Miridae*,
Monalonion atratum, *Nezara* spp., *Oebalus* spp., *Pentomidae*, *Piesma quadrata*, *Piezodorus* spp., *Psallus*
 spp., *Pseudacysta persea*, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scaptocoris castanea*, *Scotinophora* spp.,
Stephanitis nashi, *Tibraca* spp., *Triatoma* spp.

- 10 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Acyrtosipon* spp., *Acrogonia* spp., *Aeneolamia* spp., *Agonosceana*
 spp., *Aleurodes* spp., *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrix* spp., *Amrasca* spp., *Anuraphis cardui*, *Aoni-*
diella spp., *Aphanostigma piri*, *Aphis* spp., *Arboridia apicalis*, *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., *Atanus* spp.,
Aulacorthum solani, *Bemisia* spp., *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycolus* spp., *Brevicoryne brassicae*, *Calli-*
gypona marginata, *Carneocephala fulgida*, *Ceratovacuna lanigera*, *Cercopidae*, *Ceroplastes* spp.,
 15 *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis tegalensis*, *Chlorita onukii*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus*
ficus, *Cicadulina mbila*, *Cocomytilus halli*, *Coccus* spp., *Cryptomyzus ribis*, *Dalbulus* spp., *Dialeurodes*
 spp., *Diaphorina* spp., *Diaspis* spp., *Drosicha* spp., *Dysaphis* spp., *Dysmicoccus* spp., *Empoasca* spp., *Erio-*
soma spp., *Erythroneura* spp., *Euscelis bilobatus*, *Ferrisia* spp., *Geococcus coffeae*, *Hieroglyphus* spp.,
Homalodisca coagulata, *Hyalopterus arundinis*, *Icerya* spp., *Idiocerus* spp., *Idioscopus* spp., *Laodelphax*
 20 *striatellus*, *Lecanium* spp., *Lepidosaphes* spp., *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum* spp., *Mahanarva* spp.,
Melanaphis sacchari, *Metcalfiella* spp., *Metopolophium dirhodum*, *Monellia costalis*, *Monelliopsis pecanis*,
Myzus spp., *Nasonovia ribisnigri*, *Nephotettix* spp., *Nilaparvata lugens*, *Oncometopia* spp., *Orthezia prae-*
longa, *Parabemisia myricae*, *Paratrioza* spp., *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp., *Peregrinus maidis*,
Phenacoccus spp., *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera* spp., *Pinnaspis aspidistrae*,
 25 *Planococcus* spp., *Protopulvinaria pyriiformis*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.,
Pteromalus spp., *Pyrilla* spp., *Quadraspidiotus* spp., *Quesada gigas*, *Rastrococcus* spp., *Rhopalosiphum* spp.,
Saissetia spp., *Scaphoides titanus*, *Schizaphis graminum*, *Selenaspis articulatus*, *Sogata* spp., *Sogatella*
furcifera, *Sogatodes* spp., *Stictocephala festina*, *Tenalaphara malayensis*, *Tinocallis caryaefoliae*, *Tomaspis*
 spp., *Toxoptera* spp., *Trialeurodes* spp., *Trioza* spp., *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp., *Viteus vitifolii*, *Zygina*
 30 spp..

- 27 -

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Acromyrmex* spp., *Athalia* spp., *Atta* spp., *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis invicta*, *Tapinoma* spp., *Vespa* spp..

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

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Coptotermes* spp., *Cornitermes cumulans*, *Cryptotermes* spp., *Incisitermes* spp., *Microtermes obesi*, *Odontotermes* spp., *Reticulitermes* spp.,

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Acronicta major*, *Adoxophyes* spp., *Aedia leucomelas*, *Agrotis* spp., *Alabama* spp., *Amyelois transitella*, *Anarsia* spp., *Anticarsia* spp., *Argyroproce* spp., *Barathra brassicae*, *Borbo cinnara*, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupalus piniarius*, *Busseola* spp., *Cacoecia* spp., *Caloptilia theivora*, *Capua reticulana*, *Carpocapsa pomonella*, *Carposina niponensis*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo* spp.,
10 *Choristoneura* spp., *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocerus* spp., *Cnephasia* spp., *Conopomorpha* spp., *Conotrachelus* spp., *Copitarsia* spp., *Cydia* spp., *Dalaca noctuides*, *Diaphania* spp., *Diatraea saccharalis*, *Earias* spp., *Ecdytolopha aurantium*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eldana saccharina*, *Ephestia* spp., *Epinotia* spp., *Epiphyas postvittana*, *Etiella* spp., *Eulia* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Galleria mellonella*, *Gracillaria* spp., *Grapholitha* spp., *Hedylepta* spp., *Helicoverpa* spp., *Heliothis* spp.,
15 *Hofmannophila pseudospretella*, *Homoeosoma* spp., *Homona* spp., *Hyponomeuta padella*, *Kakivoria flavofasciata*, *Laphygma* spp., *Laspeyresia molesta*, *Leucinodes orbonalis*, *Leucoptera* spp., *Lithocolletis* spp., *Lithophane antennata*, *Lobesia* spp., *Loxagrotis albicosta*, *Lymantria* spp., *Lyonetia* spp., *Malacosoma neustria*, *Maruca testulalis*, *Mamestra brassicae*, *Mocis* spp., *Mythimna separata*, *Nymphula* spp., *Oiketicus* spp., *Oria* spp., *Orthaga* spp., *Ostrinia* spp., *Oulema oryzae*, *Panolis flammea*, *Parnara* spp., *Pectinophora* spp.,
20 *Perileucoptera* spp., *Phthorimaea* spp., *Phyllocnistis citrella*, *Phyllonorycter* spp., *Pieris* spp., *Platynota stultana*, *Plodia interpunctella*, *Plusia* spp., *Plutella xylostella*, *Prays* spp., *Prodenia* spp., *Protoparce* spp., *Pseudaletia* spp., *Pseudoplusia includens*, *Pyrausta nubilalis*, *Rachiplusia* nu, *Schoenobius* spp., *Scirpophaga* spp., *Scotia segetum*, *Sesamia* spp., *Sparganothis* spp., *Spodoptera* spp., *Stathmopoda* spp., *Stomopteryx subsecivella*, *Synanthedon* spp., *Tecia solanivora*, *Thermesia gemmatilis*, *Tinea pellionella*, *Tineola*
25 *bisselliella*, *Tortrix* spp., *Trichophaga tapetzella*, *Trichoplusia* spp., *Tuta absoluta*, *Virachola* spp..

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Dichroplus* spp., *Gryllotalpa* spp., *Leucophaea maderae*, *Locusta* spp., *Melanoplus* spp., *Periplaneta* spp., *Pulex irritans*, *Schistocerca gregaria*, *Supella longipalpa*.

- 28 -

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

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Anaphothrips obscurus*, *Baliothrips bififormis*, *Drepanothrips reuteri*,
 5 *Enneothrips flavens*, *Frankliniella* spp., *Heliothrips* spp., *Hercinothrips femoralis*, *Rhipiphorothrips*
cruentatus, *Scirtothrips* spp., *Taeniothrips cardamoni*, *Thrips* spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma (= Thysanura), for example, *Lepisma saccharina*, *Thermobia domestica*.

z.B. *Lepisma saccharina*, *Thermobia domestica*.

Schädlinge aus dem Stamm: Mollusca, insbesondere aus der Klasse der Bivalvia, z.B. *Dreissena* spp.

10 Aus der Klasse der Gastropoda z.B. *Arion* spp., *Biomphalaria* spp., *Bulinus* spp., *Deroceras* spp., *Galba*
 spp., *Lymnaea* spp., *Oncomelania* spp., *Pomacea* spp., *Succinea* spp..

Tierparasiten aus den Stämmen: Plathelminthes und Nematoda, insbesondere aus der Klasse der Helminthen
 z.B. *Ancylostoma duodenale*, *Ancylostoma ceylanicum*, *Ancylostoma braziliensis*, *Ancylostoma* spp., *Ascaris*
 spp., *Brugia malayi*, *Brugia timori*, *Bunostomum* spp., *Chabertia* spp., *Clonorchis* spp., *Cooperia* spp.,
 15 *Dicrocoelium* spp., *Dictyocaulus filaria*, *Diphyllbothrium latum*, *Dracunculus medinensis*, *Echinococcus*
granulosus, *Echinococcus multilocularis*, *Enterobius vermicularis*, *Faciola* spp., *Haemonchus* spp., *Heterakis*
 spp., *Hymenolepis nana*, *Hyostrongylus* spp., *Loa Loa*, *Nematodirus* spp., *Oesophagostomum* spp.,
Opisthorchis spp., *Onchocerca volvulus*, *Ostertagia* spp., *Paragonimus* spp., *Schistosomen* spp., *Strongyloides*
fuelleborni, *Strongyloides stercoralis*, *Strongyloides* spp., *Taenia saginata*, *Taenia solium*, *Trichinella spiralis*,
 20 *Trichinella nativa*, *Trichinella britovi*, *Trichinella nelsoni*, *Trichinella pseudopsiralis*, *Trichostrongylus* spp.,
Trichuris trichuria, *Wuchereria bancrofti*.

Pflanzenschädlinge aus dem Stamm: Nematoda, d.h. pflanzenparasitäre Nematoden, insbesondere
Aphelenchoides spp., *Bursaphelenchus* spp., *Ditylenchus* spp., *Globodera* spp., *Heterodera* spp., *Longidorus*
 spp., *Meloidogyne* spp., *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Trichodorus* spp., *Tylenchulus*
 25 *semipenetrans*, *Xiphinema* spp..

- 29 -

Subphylum: Protozoa

Weiterhin lassen sich Protozoen, wie Eimeria, bekämpfen.

Experimenteller Teil I**Herstellung einer Deltamethrin EW 100 Formulierung (Formulierungsbestandteil a))**

In einer Mischung aus 210,72 g Solvesso 200 ND (Solvesso 200 ND ist eine Mischung aromatischer C10-C14 Kohlenwasserstoffe, die bevorzugt an Naphthalin abgereichert ist) und 124,6 g Cyclohexanon werden
5 zunächst 38,4 g Phospholan PE 169 (Phospholan PE 169 ist ein Alkoholethoxylat-Phosphatester, CAS-Nr. 216383-01-6, der Firma AkzoNobel) und 19,2 g Sapogenat T 30 (Sapogenat T 30 ist ein ethoxyliertes Tributylphenol, CAS-Nr. 9046-09-7, der Firma Clariant) unter Rühren gelöst. In dieser Mischung löst man anschließend 95,4 g Deltamethrin unter Rühren. Diese organische Phase trägt man in eine Lösung von 14,4 g Luvitec K 90 (Luvitec K 90 ist ein Polyvinylpyrrolidon, CAS-Nr. 9003-39-8, der Firma BASF), 0,1 g
10 Methylparaben, 0,1 g Propylparaben, 0,19 g Silfoam SRE (Silfoam SRE ist ein Entschäumer auf Basis Polydimethylsiloxan der Firma Wacker), 0,19 g Rhodorsil 416 (Rhodorsil 416 ist ebenfalls ein Entschäumer auf Basis Polydimethylsiloxan der Firma Rhodia) sowie 102,1 g Glycerin als Frostschutzmittel in 394,0 g Wasser unter kräftigem Rühren mit einem Rotastator ein.

Es resultiert eine Emulsion in Wasser mit einer Tröpfchengrößenverteilung $D_{90} < 2 \mu\text{m}$ sowie $D_{50} < 1,5 \mu\text{m}$.
15 Die Dichte bei 20 °C ist 1,05 kg/L. Die Größe der Emulsionströpfchen wurde durch Laserdiffraktion [Methode gemäß CIPAC MT 187, beschrieben in CIPAC Handbook Volume K, Analysis of Technical and Formulated Pesticides, W. Dobrat und A. Martijn, Hrsg. (2003), ISBN 0 902951 15 7, Seite 153 ff.; Messgerät: Malvern Mastersizer S mit Dispergiereinheit QS, Messmedium Wasser, 2000 Messvorgänge] bestimmt.

20 Auf diese Weise wurden folgende Partien der gleichen Formulierung hergestellt, die sich gegebenenfalls in der Tröpfchengrößenverteilung unterscheiden:

Partie-Nr. 2007-008777 (EW 100)

Partie-Nr. 2009-002711 (EW 100)

Partie-Nr. 2009-010292 (EW 100)

25 Anstelle der Biozide Methyl- und Propylparaben lassen sich auch beispielsweise Proxel GXL (Proxel GXL ist eine etwa 20 %ige Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-on als Natriumsalz in wässrigem Dipropylenglycol,

- 31 -

Hersteller beispielsweise Arch Chemicals) und Preventol D7 (Preventol D7 ist eine 1,5 %ige Lösung einer Mischung aus 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on im Verhältnis 3:1, Hersteller beispielsweise Lanxess) verwenden.

Die in den nachfolgenden Beispielen geprüfte Formulierung Deltamethrin EW 075 (Partie-Nr. 2010-002529)
5 wurde nach dieser Vorschrift erhalten, allerdings wurden 71,4 g (statt 95,4 g) Deltamethrin und 418,6 g Wasser (statt 394,0 g) eingesetzt.

Experimenteller Teil II

Herstellung der Deltamethrin CS-Formulierungen (Formulierungsbestandteil b) bzw. wässrige Suspension der Mikroapseln c))

Eine definierte Menge Deltamethrin wird in einer definierten Menge Lösemittel unter Rühren und Erwärmen (50 - 70 °C) gelöst und mit einer definierten Menge Isocyanat-Verbindung versetzt. Weiterhin wird eine wässrige Lösung einer definierten Menge von Tanemul PS 16 (Tanemul PS 16 ist ein Tristyrylphenolethoxylat der Firma Tanatex), Mowiol 26-88 (Mowiol 26-88 ist eine 1 %ige wässrige Lösung von teilweise verseiftem Polyvinylacetat, Hersteller Clariant) und Silfoam SRE (Silfoam SRE ist ein Entschäumer auf Basis Polydimethylsiloxan der Firma Wacker) hergestellt.

Anschließend mischt man unter starkem Rühren mit einem Rotastator-System die organische Phase in die wässrige Phase und emulgiert, bis die gewünschte Tröpfchengröße erreicht ist. Nun wird die definierte Menge an Amin-Verbindung bzw. wässriger Ammoniaklösung zugesetzt und die Mischung unter leichtem Rühren (Standard-Laborrührer, etwa 200 Umdrehungen / Minute) innerhalb 60 Minuten auf 70 °C aufgewärmt. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und versetzt die Mischung mit einer definierten Menge Baykanol SL (Baykanol SL ist ein Kondensationsprodukt eines 1,5-fach sulfoniertem Ditolyether-Isomerengemisches mit 0,64 Äquivalenten Formaldehyd und Natriumsulfat, Lieferant Fa. Lanxess) oder alternativ mit Morwet D 425 (Morwet D 425 ist ein Kondensat aus Naphthalinsulfonat Natrium-Salz und Formaldehyd, Hersteller AkzoNobel), einer wässrigen Kelzan-Vorlösung (Kelzan-Vorlösung ist eine 2 %ige wässrige Lösung von Xanthan Gum, die noch etwa 0.15 % Proxel GXL, 0.08 % Preventol D7 und 0.025 % Ammoniak enthält) sowie definierten Mengen an Proxel GXL (Proxel GXL ist eine etwa 20 %ige Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-on als Natriumsalz in wässrigem Dipropylenglycol, Hersteller beispielsweise Fa. Arch Chemicals) und Preventol D7 (Preventol D7 ist eine 1.5 %ige Lösung einer Mischung aus 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on im Verhältnis 3:1, Hersteller beispielsweise Lanxess).

In Tabelle 1 sind die einzelnen CS-Rezepturen sowie die jeweilige mittlere Teilchengröße und die berechnete Wanddicke zusammengefasst.

Die Größe der in Wasser suspendierten Mikroapseln wurde durch Laserdiffraktion [Methode gemäß CIPAC MT 187, beschrieben in CIPAC Handbook Volume K, Analysis of Technical and Formulated Pesticides, W. Dobrat und A. Martijn, Hrsg. (2003), ISBN 0 902951 15 7, Seite 153 ff.; Messgerät: Malvern Mastersizer S

- 33 -

mit Dispergiereinheit QS, Messmedium Wasser, 2000 Messvorgänge] bestimmt und liegt typischerweise zwischen 1 μm und 15 μm . Die Wandstärke t der Kapselhüllen wurde über die Formel $t = [(W_w/W_k + 1)^{1/3} - 1] \cdot r_a$ aus der Masse des Wandmaterials W_w , der Masse des Kapselkerns W_k und dem äußeren Radius r_a der Mikrokapseln berechnet [“Untersuchungen von “Controlled Release“-Formulierungen und ihr Einfluß auf das Umweltverhalten von Fenamiphos anhand von Laborstudien und Modellrechnungen“, Dissertation Björn L. Christensen (1997), dort Seite 29] und liegt typischerweise zwischen 2 und 30 nm.

Die in den nachfolgenden Beispielen eingesetzten Formulierungen Deltamethrin CS 075 und CS 100 wurden nach dieser Herstellvorschrift erhalten. Im Einzelnen handelt es sich dabei um die folgenden Formulierungen:

Tabelle 1a: Detaillierte Rezepturen verschiedener Deltamethrin CS Formulierungen (Formulierungsbestandteil b) bzw. wässrige Suspension der Mikrokapseln c))

	2009-002732 CS 075		* 2009-008323 CS 075 2009-009796 CS 075		2009-009779 CS 075		2009-009997 CS 075		2009-009999 CS 075		2010-005973 CS 075	
	Menge [g]	Menge % w/w	Menge [g]	Menge % w/w	Menge [g]	Menge % w/w	Menge [g]	Menge % w/w	Menge [g]	Menge % w/w	Menge [g]	Menge % w/w
Deltamethrin	75	7.5	22.1	7.4	22.1	7.4	22.1	7.4	22.1	7.4	22.1	7.4
Lösemittel	393.8 Solvento 200 ND	39.4 Solvento 200 ND	107.7 Solvento 200 ND	35.9 Solvento 200 ND	107.7 Solvento 200 ND	35.9 Solvento 200 ND	107.7 Solvento 200 ND	35.9 Solvento 200 ND	107.7 Solvento 200 ND	35.9 Solvento 200 ND	107.7 Genagen 4166	35.9 Genagen 4166
Isocyanat	4.7 TDI	0.47 TDI	2.19 IPDI	0.72 IPDI	2.60 MDI V20	0.87 MDI V20	2.37 MDI V20	0.79 MDI V20	2.13 MDI V20	0.71 MDI V20	2.37 MDI V20	0.79 MDI V20
Tanemul PS 16	4.7	0.47	0.65	0.2	0.65	0.2	0.65	0.2	0.65	0.2	0.65	0.2
Mowirol	463.4	46.3	146.7	48.9	146.6	48.9	147.3	49.1	147.05	49.0	147.3	49.1
Silfoam SRE	0.2	0.02	0.06	0.02	0.06	0.02	0.06	0.02	0.06	0.02	0.06	0.02
Vernetzer	4.0 H₂O / NH₃	0.4 H₂O / NH₃	1.33 DETA50	0.44 DETA50	1.04 H₂O / NH₃	0.35 H₂O / NH₃	0.59 DETA50	0.2 DETA50	1.06 DETA50	0.35 DETA50	0.59 DETA50	0.2 DETA50
* Baykanol bzw. Morwet	* 2.0	* 0.2	* 0.6	* 0.2	0.6	0.2	0.6	0.2	0.60	0.2	0.60	0.2
Kelzan	50.0	5	18	6	18	6	18	6	18.00	6	18.00	6

	2009-002732 CS 075			* 2009-008323 CS 075 2009-009796 CS 075			2009-009779 CS 075			2009-009997 CS 075			2009-009999 CS 075			2010-005973 CS 075		
Proxel GXL	1.5	0.15		0.45	0.15		0.45	0.15		0.45	0.15		0.45	0.15		0.45	0.15	
Preventol D7	0.8	0.08		0.24	0.08		0.24	0.08		0.24	0.08		0.24	0.08		0.24	0.08	
D 50 [μm]	2			4			4			3			3			1		
Wanddicke [nm]	3			13			10			9			9			4		
Konzentratio n Deltamethrin in Solvesso 200 ND	75 g / 393.8 g = 19 g / 100 g (16 % w/w)			22.1 / 107.7 = 20.5 g / 100 g (17 % w/w)			22.1 / 107.7 = 20.5 g / 100 g (17 % w/w)			22.1 / 107.7 = 20.5 g / 100 g (17 % w/w)			22.1 / 107.7 = 20.5 g / 100 g (17 % w/w)			(Lösemittel Genagen 4166)		

Tabelle 1b: Detaillierte Rezepturen verschiedener Deltamethrin CS Formulierungen (Formulierungsbestandteil b) bzw. wässrige Suspension der Mikrokapseln c))

	2009-006783 CS 100		2011-001862 CS 100		2010-007226 CS 075		2010-007227 CS 075		2010-007228 CS 075	
	Menge [g]	Menge % w/w	Menge [g]	Menge % w/w	Menge [g]	Menge % w/w	Menge [g]	Menge % w/w	Menge [g]	Menge % w/w
Deltamethrin	105.7	9.61	29.1	9.71	22.2	7.4	22.2	7.4	22.2	7.4
Lösemittel	423.1	38.5	116.4	38.8	107.4	35.8	107.4	35.8	107.4	35.8
	Solvenso	Solvenso	Solvenso	Solvenso	Solvenso	Solvenso	Solvenso	Solvenso	Solvenso	Solvenso
	200 ND	200 ND	200 ND	200 ND	200 ND	200 ND	200 ND	200 ND	200 ND	200 ND
Isoocyanat	5.5	0.5	3.0	1.0	2.67	0.89	2.37	0.79	2.13	0.71
	TDI	TDI	MDI V20	MDI V20	MDI V70	MDI V70	MDI V70	MDI V70	MDI V70	MDI V70
Tanemul PS 16	5.5	0.5	0.72	0.24	0.65	0.2	0.65	0.2	0.65	0.2
Mowiol	495.8	45.1	133.2	44.4	143.4	47.8	144.3	48.1	144.0	48.0
Silfoam SRE	0.22	0.02	0.06	0.02	0.06	0.02	0.06	0.02	0.06	0.02
Vernetzer	4.4	0.4	1.2	0.4	1.32	0.44	0.59	0.2	1.06	0.35
	H₂O / NH₃	H₂O / NH₃	H₂O / NH₃	H₂O / NH₃	H₂O / NH₃	H₂O / NH₃	DETA50	DETA50	DETA50	DETA50
* Baykanol bzw. Morwet	* 2.2	* 0.2	0.6	0.2	0.6	0.2	0.6	0.2	0.60	0.2
Kelzan	55	5	15	5	21	7	21	7	21	7
Proxel GXL	1.65	0.15	0.45	0.15	0.45	0.15	0.45	0.15	0.45	0.15

	2009-006783 CS 100		2011-001862 CS 100		2010-007226 CS 075		2010-007227 CS 075		2010-007228 CS 075	
Preventol D7	0.88	0.08	0.24	0.08	0.24	0.08	0.24	0.08	0.24	0.08
D 50 [μm]	2		5		4		2		2	
Wanddicke [nm]	3		9		7		8		7	
Konzentration Deltamethrin in Solvesso 200 ND	105.7 g / 423.1 g = 25 g / 100 g (20 % w/w)		29.1 / 116.4 = 25 g / 100 g (20 % w/w)		22.2 / 107.4 = 20.7 g / 100 g (17 % w/w)		22.2 / 107.4 = 20.7 g / 100 g (17 % w/w)		22.2 / 107.4 = 20.7 g / 100 g (17 % w/w)	

Die in Tabelle Ia und Ib genannten CS-Formulierungen sind über Wochen bei Temperaturen zwischen -5 und +54 °C stabil.

Genagen 4166:

Mischung von Octansäure- und Decansäuredimethylamid, Hersteller Clariant

TDI:

Toluoldiisocyanat, Hersteller Bayer MaterialScience („Desmodur T 80“)

IPDI:

Isophorondiisocyanat, Hersteller Bayer MaterialScience

5 MDI V20, MDI V70:

Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) mit Isomeren und höherfunktionellen Homologen,
Hersteller Bayer MaterialScience („Desmodur 44 V20 L“, „Desmodur V70 L“)

DETA50:

50 % Lösung von Diethylentriamin in Wasser

D 50:

Teilchengröße, bei der 50 % aller Kapseln kleiner als dieser Wert sind

H₂O / NH₃:

24 – 30 % w/w Ammoniaklösung in Wasser

Anmerkungen zur Löslichkeit von Deltamethrin:

Die Löslichkeit von Deltamethrin in Solvesso 200 ND bei 20 °C beträgt etwa 11 g Deltamethrin / 100 g Solvesso 200 ND, steigt mit steigender Temperatur und fällt mit sinkender Temperatur. Aus übersättigten Lösungen kristallisiert Deltamethrin auch ohne Zugabe von Impfkristallen nadelförmig aus, d.h. lässt man
5 beispielsweise die im Zuge der Herstellung der Partie 2009-008323 CS 075 genannte etwa 17 %ige Lösung von Deltamethrin in Solvesso 200 ND von 50 °C auf Raumtemperatur abkühlen, so scheiden sich innerhalb mehrerer Minuten feine Nadeln ab. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass der Schmelzpunkt von Deltamethrin etwa 100 °C beträgt und damit die Gitterenergie recht hoch liegt.

Im Hinblick auf die vorgenannten Eigenschaften (Löslichkeit des Deltamethrins in Solvesso 200 ND,
10 Neigung zur Kristallbildung, hoher Schmelzpunkt) ist es höchst bemerkenswert und unerwartet, dass die beschriebenen CS- bzw. ZW-Formulierungen physikalisch stabil sind und aus verkapselten Lösungen von Deltamethrin in Solvesso 200 ND beispielsweise bei Raumtemperatur und darunter trotz starker Übersättigung (Konzentration ca. 20 g / 100 g Solvesso 200 ND!) über Wochen kein Deltamethrin kristallisiert. Durch dieses Phänomen wird es möglich, Deltamethrin in den verkapselten Solvesso 200 ND
15 Tröpfchen signifikant höher zu konzentrieren als im gleichgroßen aber unverkapselten Volumen von Solvesso 200 ND.

Die analytische Bestimmung der Deltamethrinkonzentration in den Mikrokapseln b) oder c) der wässrigen Suspension (CS-Formulierung) erfolgt in 3 Schritten:

Zunächst behandelt man ein Aliquot (d.h. einen ersten Teil) der in Wasser suspendierten Mikrokapseln mit
20 einem sehr polaren Lösemittelgemisch (z.B. bestehend aus Acetonitril, 2-Propanol und Tetrahydrofuran), wodurch die Kapseln zerstört werden, und bestimmt anschließend den Gesamtgehalt an Deltamethrin durch HPLC.

Anschließend behandelt man ein Aliquot (d.h. einen zweiten Teil) der in Wasser suspendierten Mikrokapseln mit n-Heptan, wodurch die Kapseln intakt bleiben und lediglich unverkapselt vorliegendes
25 Deltamethrin der wässrigen Suspension (CS-Formulierung) in der n-Heptanphase gelöst wird, und bestimmt den Gehalt an Deltamethrin in der n-Heptanphase mit HPLC. Aus den so bestimmten Deltamethringehalten (Gesamtgehalt / Gehalt an unverkapselt vorliegendem Deltamethrin) lässt sich der Gehalt an in den Mikrokapseln verkapselt vorliegendem Deltamethrin einfach rechnerisch ermitteln.

Für die beschriebenen wässrigen Suspensionen der Mikrokapseln (CS-Formulierungen) ergab sich, dass Deltamethrin nur in Spuren unverkapselt vorlag (d.h. $\ll 1$ Gew.-% des Gesamtgehalts), während der Gesamtgehalt dem theoretischen Wert in der wässrigen Suspension, d.h. wässrige Phase + Mikrokapseln, (100 bzw. 75 g/L) entspricht. Somit liegt der Anteil an verkapseltem Deltamethrin bei > 99 Gew.-% (ca. 5 100 Gew.-%) der eingesetzten Gesamtmenge.

Im dritten Schritt berechnet man die Konzentration des Deltamethrins in den Mikrokapseln, bezogen auf die Masse an Lösemittel, indem man die gefundene Menge an verkapseltem Deltamethrin durch die eingesetzte Menge an Lösemittel (Solvesso 200) dividiert. Die Werte sind in der letzten Zeile der Tabellen Ia und Ib angegeben.

- 10 Analog kann man auch die Konzentration von Deltamethrin in den Mikrokapseln, bezogen auf die Masse der Mikrokapseln, ermitteln, indem man die gefundene Menge an verkapseltem Deltamethrin durch die Masse der Mikrokapseln, d.h. die Masse an Lösemittel + die Masse der die Kapselhülle bildenden Rohstoffe, dividiert.

Experimenteller Teil III

Herstellung der Deltamethrin ZW-Formulierungen

Unter schwachem Rühren werden eine definierte Menge Deltamethrin CS-Formulierung (Formulierungsbestandteil b)) und eine definierte Menge Deltamethrin EW-Formulierung (Formulierungsbestandteil a)) vereinigt, mit Wasser bzw. Mowiol 26-88 (Mowiol 26-88 ist eine 1 %ige wässrige Lösung von teilweise verseiftem Polyvinylacetat, Hersteller z.B. Clariant) versetzt und anschließend wird eine wässrige Kelzan-Vorlösung (Kelzan-Vorlösung ist eine 2 %ige wässrige Lösung von Xanthan Gum, die noch etwa 0.15 % Proxel GXL, 0.08 % Preventol D7 und 0.025 % Ammoniak enthält) zugegeben. Abschließend stellt man gegebenenfalls mit wässrigem Ammoniak den gewünschten pH-Wert ein.

Die in den nachfolgenden Beispielen eingesetzten Formulierungen Deltamethrin ZW 075 wurden nach dieser Herstellvorschrift erhalten. Tabelle 2 gibt die einzelnen ZW-Rezepturen wieder. Zur Bestimmung der physikalisch-chemischen Stabilität wurden Proben bei den angegebenen Bedingungen (gegebenenfalls unter Zugabe von Impfkristallen) gelagert und anschließend durch optische Mikroskopie auf Veränderungen wie Kristallbildung, Teilchengröße etc. sowie analytisch auf den Deltamethringehalt untersucht.

Tabelle 2: Rezepturen verschiedener Deltamethrin ZW Formulierungen

	2009-002814 ZW 075	2009-009002 ZW 075	2010-000772 ZW 075	2009-010313 ZW 075	2009-010314 ZW 075	2009-010315 ZW 075
Anteil CS Partie [%], Partie-Nr.	48.5 (CS 075), 2009-002732	49.5 (CS 075), 2009-008323	49.5 (CS 075), 2009-009796	49.5 (CS 075), 2009-009779	49.5 (CS 075), 2009-009997	49.5 (CS 075), 2009-009999
Anteil EW Partie [%], Partie-Nr.	36.4 (EW 100), 2009-002711	38.2 (EW 100), 2007-008777	38.2 (EW 100), 2009-010292	38.2 (EW 100), 2009-010292	38.2 (EW 100), 2009-010292	38.2 (EW 100), 2009-010292
Anteil Mowiol [%]	10	7.2	7.2	7.3	7.3	7.3
Anteil Kelzan [%]	5	5	5	5	5	5
D50 [μ m]	2	2	2	2.5	2	2
Lagerung 8 Wochen 54 °C	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.	O.K.
Temperaturwechsel- lagerung	8 Wochen O.K.	8 Wochen O.K.	8 Wochen O.K.	8 Wochen O.K.	8 Wochen O.K.	8 Wochen O.K.
Langzeitlagerung bei 24, 10, 5, 0, -5, -10 °C einschl. Impfkristallen	> 8 Wochen O.K.	> 8 Wochen O.K.	24 Wochen O.K.	24 Wochen O.K.	24 Wochen O.K.	24 Wochen O.K.
Kapselmaterial	TDI / H ₂ O	IPDI / DETA	IPDI / DETA	MDI V20 /	MDI V20 /	MDI V20 /

- 43 -

	2009-002814 ZW 075	2009-009002 ZW 075	2010-000772 ZW 075	2009-010313 ZW 075	2009-010314 ZW 075	2009-010315 ZW 075
	(NH ₃)			H ₂ O (NH ₃)	DETA	DETA
Massenverhältnis Isocyanat / Vernetzer	-	0.30	0.30	-	0.12	0.25
Konzentration Deltamethrin im verkapselten Solvesso 200 ND	19 g / 100 g (16 % w/w)	20.5 g / 100 g (17 % w/w)	20.5 g / 100 g (17 % w/w)	20.5 g / 100 g (17 % w/w)	20.5 g / 100 g (17 % w/w)	20.5 g / 100 g (17 % w/w)

Mowiol: 1 %ige wässrige Lösung von teilweise verseiftem Polyvinylacetat, Hersteller Clariant

Kelzan: 2 %ige wässrige Lösung von Xanthan Gum, die noch etwa 0.15 % Proxel GXL, 0.08 % Preventol D7 und 0.025 % Ammoniak enthält

TDI: Toluoldiisocyanat, Hersteller Bayer MaterialScience („Desmodur T 80“)

IPDI: Isophorondiisocyanat, Hersteller Bayer MaterialScience

DETA: Diethylentriamin

MDI V20: Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat mit Isomeren und höherfunktionellen Homologen,

Hersteller Bayer MaterialScience („Desmodur 44 V20 L“, „Desmodur V70 L“)

H₂O / NH₃: 24 – 30 % w/w Ammoniaklösung in Wasser

Experimenteller Teil IV – Biologische Beispiele**Beispiel Nr. A1****Wirkung gegen *Sitobion avenae* auf Gerste**

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Applikationslösung vermischt man den gewünschten Anteil formulierter Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Gerstenpflanzen (*Hordeum vulgare*), die mit einer gemischten Population der Großen Getreideblattlaus (*Sitobion avenae*) besetzt sind, werden mit der Applikationslösung in der gewünschten Konzentration gespritzt.

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

Bei diesem Test zeigten z. B. die folgenden Formulierungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem kommerziellen Stand der Technik:

Tabelle A1: Sitobion avenae auf Gerste

Wirkstoff (ai)	Konzentration (g ai/ ha)	Bestimmungszeitpunkt der Mortalität / Tage nach Behandlung	% Wirkung
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 009002) erfindungsgemäß	7.5	2	75
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010313) erfindungsgemäß	7.5	2	60
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010314) erfindungsgemäß	7.5	2	70
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010315) erfindungsgemäß	7.5	2	80
Decis Expert EC 100 Stand der Technik	7,5	2	50

Das als Vergleich eingesetzte Deltamethrin Handelsprodukt Decis® Expert EC 100 unterscheidet sich dabei von den eingesetzten erfindungsgemäßen Deltamethrin ZW-Formulierungen darin, dass es

5 keine Deltamethrin enthaltende Mikrokapseln enthält. Der im Vergleich zu der EW-Formulierung (die Bestandteil der erfindungsgemäßen ZW-Formulierung ist) fehlende Wassergehalt in der Decis ® Expert EC 100 wird durch die Wasserzugabe während der Herstellung der Spritzlösung ausgeglichen.

Beispiel Nr. B1**Wirkung gegen *Spodoptera frugiperda* auf Mais**

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Applikationslösung vermischt man den gewünschten Anteil formulierter Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 5 Maispflanzen (*Zea mays*) werden mit der Applikationslösung in der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Antrocknen des Belages mit dem Heerwurm (*Spodoptera frugiperda*) besetzt.

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

- 10 Bei diesem Test zeigten z. B. die folgenden Formulierungen der Herstellungs-beispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem kommerziellen Stand der Technik:

Tabelle B1: *Spodoptera frugiperda* auf Mais

Wirkstoff (ai)	Konzentration (g ai/ ha)	Bestimmungszeitpunkt der Mortalität / Tage nach Behandlung	% Wirkung (nach Abbott)
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 009002) erfindungsgemäß	15	3	70
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010314) erfindungsgemäß	15	3	100
Decis Expert EC 100 Stand der Technik	15	3	50

Beispiel Nr. B2**Schutz der Pflanze gegen *Spodoptera frugiperda* auf Mais**

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Applikationslösung vermischt man den gewünschten Anteil formulierter Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 5 Maispflanzen (*Zea mays*) werden mit der Applikationslösung in der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Antrocknen des Belages mit dem Heerwurm (*Spodoptera frugiperda*) besetzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Frassrate in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass die Pflanze vor Frass geschützt war; 0 % bedeutet, dass die Pflanze nicht vor Frass geschützt wurde.

- 10 Bei diesem Test zeigte z. B. die folgende Formulierung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem kommerziellen Stand der Technik:

Tabelle B2: *Spodoptera frugiperda* auf Mais

Wirkstoff (ai)	Konzentration (g ai/ ha)	Bestimmungszeitpunkt der Wirkung / Tage nach Applikation	% Wirkung
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 009002) erfindungsgemäß	15 7,5	3	73 53
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010314) erfindungsgemäß	15 7,5	3	93 60
Decis Expert EC 100 Stand der Technik	15 7,5	3	60 33

Beispiel Nr. C1**Wirkung gegen *Plutella xylostella* auf Kohl**

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Applikationslösung vermischt man den gewünschten Anteil formulierter Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 5 Kohlpflanzen (*Brassica oleracea*) werden mit der Applikationslösung in der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Antrocknen des Belages mit Larven der Kohlmotte (*Plutella xylostella*) besetzt.

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

- 10 Bei diesem Test zeigten z. B. die folgenden Formulierungen der Herstellungs-beispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem kommerziellen Stand der Technik:

Tabelle C1: *Plutella xylostella* auf Kohl

Wirkstoff (ai)	Konzentration (g ai/ ha)	Bestimmungszeitpunkt der Mortalität / Tage nach Behandlung	% Wirkung
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 009002) erfindungsgemäß	15	3	40
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010313) erfindungsgemäß	15	3	50
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010314) erfindungsgemäß	15	3	70
Decis Expert EC 100 Stand der Technik	15	3	20

Beispiel Nr. D1**Residualwirkung gegen *Spodoptera exigua* auf Paprika**

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Applikationslösung vermischt man den gewünschten Anteil formulierter Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 5 Paprikapflanzen (*Capsicum annuum*) werden mit der Applikationslösung in der gewünschten Konzentration gespritzt und nach bestimmten Zeitabständen mit Larven der Rübeneule (*Spodoptera exigua*) besetzt.

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

- 10 Bei diesem Test zeigte z. B. die folgende Formulierung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem kommerziellen Stand der Technik:

Tabelle D1: *Spodoptera exigua* auf Paprika

Wirkstoff (ai)	Konzentration (g ai/ ha)	Infektionszeit- punkt/ Tage nach Applikation	Bestimmungszeit- punkt der Mortalität /Tage nach Infektion	% Wirkung
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010314) Erfindungsgemäß	3,75	0	3	100
		7	3	100
		14	3	90
Decis Expert EC 100 Stand der Technik	3,75	0	3	90
		7	3	80
		14	3	50

Beispiel Nr. D2**Regenfestigkeit: *Spodoptera exigua* auf Paprika**

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Applikationslösung vermischt man den gewünschten Anteil formulierter Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 5 Paprikapflanzen (*Capsicum annuum*) werden mit der Applikationslösung in der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Antrocknen des Belages mit verschiedenen Wassermengen beregnet.

Nach dem Abtrocknen der Pflanzen werden die Blätter mit Larven der Rübeneule (*Spodoptera exigua*) besetzt.

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

Bei diesem Test zeigte z. B. die folgende Formulierung der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

Tabelle D2: *Spodoptera exigua* auf Paprika

Wirkstoff (ai)	Konzentration (g ai/ ha)	Berechnungsmenge (l / h)	Bestimmungszeitpunkt der Mortalität / Tage nach Applikation	% Wirkung
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010314) Erfindungsgemäß	3,75	15	3	100
Decis Expert EC 100 Stand der Technik	3,75	15	3	60

Beispiel Nr. X1**Akute Wirkung: *Spodoptera frugiperda***

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Applikationslösung vermischt man den gewünschten Anteil formulierter Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 5 Maispflanzen (*Zea maida*s) werden mit der Applikationslösung in der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Antrocknen des Belages mit dem Heerwurm (*Spodoptera frugiperda*) besetzt.

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

- 10 Bei diesem Test zeigten z. B. die folgenden Formulierungen der Herstellungs-beispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

Tabelle X1: Spodoptera frugiperla auf Mais

Wirkstoff (ai)	Konzentration (g ai/ ha)	Bestimmungszeitpunkt der Mortalität / Tage nach Behandlung	% Wirkung (nach Abbott)
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010313) erfindungsgemäß	3,75	3	40
Deltamethrin CS 075 (2009 – 009779) Stand der Technik	3,75	3	0
Deltamethrin EW 075 (2010 – 002529) Stand der Technik	3,75	3	20
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010315) erfindungsgemäß	3,75	3	50
Deltamethrin CS 075 (2009 – 009999) Stand der Technik	3,75	3	0
Deltamethrin EW 075 (2010 – 002529) Stand der Technik	3,75	3	20

Beispiel Nr. Y1**Knockdown - Wirkung: Sitobion avenae auf Gerste**

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Applikationslösung vermischt man den gewünschten Anteil formulierter Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 5 Gerstenpflanzen (*Hordeum vulgare*), die mit einer gemischten Population der Großen Getreideblattlaus (*Sitobion avenae*) besetzt sind, werden mit der Applikationslösung in der gewünschten Konzentration gespritzt.

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

- 10 Bei diesem Test zeigten z. B. die folgenden Formulierungen der Herstellungs-beispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik:

Tabelle Y1: Sitobion avenae auf Gerste

Wirkstoff (ai)	Konzentration (g ai/ ha)	Bestimmungszeitpunkt der Mortalität / Stunden nach Behandlung	% Wirkung (nach Abbott)
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 009002) erfindungsgemäß	7.5	4	55
Deltamethrin CS 075 (2009 – 008323) Stand der Technik	7.5	4	25
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010313) erfindungsgemäß	7.5	4	40
Deltamethrin CS 075 (2009 – 009779) Stand der Technik	7.5	4	0
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010314) erfindungsgemäß	7.5	4	45
Deltamethrin CS 075 (2009 – 009997) Stand der Technik	7.5	4	15
Deltamethrin ZW 075 (2009 – 010315) erfindungsgemäß	7.5	4	35
Deltamethrin CS 075 (2009 – 009999) Stand der Technik	7.5	4	10
Deltamethrin EW 075 (2010 – 002529) Stand der Technik	7.5	4	25
Deltamethrin ZW 075 (2009-002814) erfindungsgemäß	7.5	4	30

Experimenteller Teil V – Toxikologische Ergebnisse

Für die prinzipiell beschriebenen ZW-Formulierungen der Partien 2010-010314 ZW 075 sowie 2010-010315 ZW 075 wurde die akut orale Toxizität an Ratten mit einem LD50 im Bereich 2000 mg/(kg Körpergewicht) > LD50 > 320 mg/(kg Körpergewicht) bestimmt.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend
 - a) eine wässrige Emulsion enthaltend eine kontinuierliche wässrige Phase und eine disperse organische Phase, wobei die organische Phase mindestens ein organisches Lösemittel und Deltamethrin enthält und wobei die Konzentration an Deltamethrin mindestens 2 g/L, bezogen auf das Volumen der wässrigen Emulsion, beträgt,
und
 - b) Mikrokapseln, wobei die Mikrokapseln aus einer Kapselhülle und einer Kapselfüllung bestehen,
wobei die Kapselhülle aus Polyharnstoff und / oder Polyurethan aufgebaut ist und durch Reaktion eines Isocyanats mit einer oder mehreren Isocyanat-reaktiven Verbindung erhalten wird,
und wobei die Kapselfüllung Deltamethrin und mindestens ein organisches Lösemittel enthält, wobei die Konzentration von Deltamethrin in den Mikrokapseln mindestens 5 g/kg, bezogen auf die Masse der Mikrokapseln, beträgt.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der die wässrige Emulsion a) und die Mikrokapseln b) gemischt sind und die Mikrokapseln in der wässrigen Phase der wässrigen Emulsion a) suspendiert sind.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend mindestens zwei Behälter, worin
 - A1) ein erster Behälter die wässrige Emulsion a) enthält, und
 - B1) ein zweiter Behälter die Mikrokapseln b) enthält,
wobei die Mikrokapseln b) als Granulat vorliegen oder in einem wässrigen Trägermedium suspendiert sind.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der das in der dispersen organischen Phase der wässrigen Emulsion a) enthaltene mindestens eine organische Lösemittel ausgewählt ist aus

der Gruppe bestehend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, Carbonsäureester, Dicarbonsäureester, Ether, Carbonsäureamide, Dicarbonsäurediamide, Dicarbonsäureesteramide, Glycole, Ketone, Mineralöle und pflanzliche Öle.

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der die Kapselhülle aus Polyharnstoff und / oder
5 Polyurethan besteht, die durch Reaktion von Toluoldiisocyanat, Methyldiphenyl-
diisocyanat, Methyldiphenyl-polyisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dimer oder Trimer
von Hexamethyldiisocyanat, 2H-1,3,5-Oxadiazin-2,4,6-(3H,5H)-trion-3,5-bis-(6-
isocyanato-hex-1-yl), 4,4'-Methylenbis(cyclohexyisocyanat), Isophorondiisocyanat,
Naphthalendiisocyanat oder Mischungen daraus mit einer oder mehreren Isocyanat-reaktiven
10 Verbindung erhalten werden.
6. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei dem man die
wässrige Emulsion a) und die Mikrokapseln b) miteinander vermischt und gegebenenfalls mit
Wasser verdünnt.
7. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei dem man Wasser
15 vorlegt und die wässrige Emulsion a) und die Mikrokapseln b) gleichzeitig oder nacheinander
zu dem Wasser hinzufügt und miteinander vermischt.
8. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei dem man ein
emulgierbares Konzentrat von Deltamethrin in mindestens einem organischen Lösemittel mit
den Mikrokapseln b) und Wasser vermischt.
- 20 9. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten und /
oder Akarina.
10. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer Spritzbrühe
zur Bekämpfung von Insekten und / oder Akarina.
11. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten tierischen Schädlingen, bei dem man eine
25 Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 auf die unerwünschten tierischen Schädlinge und / oder
deren Lebensraum ausbringt, wobei Verfahren zur therapeutischen Behandlung des
menschlichen oder tierischen Körpers ausgeschlossen sind.

- 59 -

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1 zur Verwendung in einem Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter tierischer Schädlinge.
13. Wässrige Suspension von Mikroapseln (c), die aus einer Kapselhülle und einer Kapselfüllung bestehen,
- 5 wobei die Kapselhülle aus Polyharnstoff und / oder Polyurethan aufgebaut ist und durch Reaktion eines Isocyanats mit einer oder mehreren Isocyanat-reaktiven Verbindung erhalten wird,
- und wobei die Kapselfüllung Deltamethrin sowie ein organisches Lösemittel aus der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe enthält, wobei die Konzentration von Deltamethrin in
- 10 den Mikroapseln oberhalb von 12 g pro 100 g Lösemittel liegt.
14. Wässrige Suspension von Mikroapseln nach Anspruch 13, bei denen die Konzentration von Deltamethrin in den Mikroapseln zwischen 15 und 25 g pro 100 g Lösemittel liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/064826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N25/02 A01N53/00 A01N25/28
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/000545 A2 (ENDURA SPA [IT]; SIPCAM S P A [IT]; GOBBI CARLOTTA [IT]; BASSETTI LUCI) 31 December 2008 (2008-12-31) cited in the application claims -----	1-14
Y	WO 03/092378 A1 (ROTHAMSTED RES LTD [GB]; MINI FOR AGRICULTURE AND FISHE [AU]; MOORES G) 13 November 2003 (2003-11-13) claims 1,17 -----	1-14
Y	US 5 229 122 A (CHADWICK PETER R [GB] ET AL) 20 July 1993 (1993-07-20) cited in the application the whole document ----- -/-	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 2011

Date of mailing of the international search report

28/09/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, Franck

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/064826

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97/06688 A1 (BAYER AG [DE]; MRUSEK KLAUS [DE]; SCHUETTE MANFRED HEINRICH [DE]; SCHU) 27 February 1997 (1997-02-27) cited in the application claim 2 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/064826

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009000545	A2	31-12-2008	
		AU 2008267383 A1	31-12-2008
		CN 101677532 A	24-03-2010
		CO 6251200 A2	21-02-2011
		EP 2161991 A2	17-03-2010
		JP 2010531319 A	24-09-2010
		US 2010173781 A1	08-07-2010
WO 03092378	A1	13-11-2003	
		AT 414422 T	15-12-2008
		AU 2003240992 A1	17-11-2003
		CA 2484904 A1	13-11-2003
		CN 1649493 A	03-08-2005
		EP 1499183 A1	26-01-2005
		ES 2318139 T3	01-05-2009
		GB 2388778 A	26-11-2003
		IL 164768 A	26-11-2008
		NZ 536204 A	26-08-2005
		US 2005255137 A1	17-11-2005
		ZA 200408609 A	18-05-2005
US 5229122	A	20-07-1993	NONE
WO 9706688	A1	27-02-1997	
		AU 6742396 A	12-03-1997
		BR 9609903 A	25-05-1999
		CN 1198658 A	11-11-1998
		DE 19530076 A1	20-02-1997
		EP 0845945 A1	10-06-1998
		JP 11511151 T	28-09-1999
		SV 1996000069 A	17-02-1997
		TR 9800230 T2	21-07-1998
		ZA 9606916 A	20-02-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A01N25/02 A01N53/00 A01N25/28 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2009/000545 A2 (ENDURA SPA [IT]; SIPCAM S P A [IT]; GOBBI CARLOTTA [IT]; BASSETTI LUCI) 31. Dezember 2008 (2008-12-31) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1-14
Y	WO 03/092378 A1 (ROTHAMSTED RES LTD [GB]; MINI FOR AGRICULTURE AND FISHE [AU]; MOORES G) 13. November 2003 (2003-11-13) Ansprüche 1,17 -----	1-14
Y	US 5 229 122 A (CHADWICK PETER R [GB] ET AL) 20. Juli 1993 (1993-07-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- -/-	1-14
☒ 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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. September 2011		28/09/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bertrand, Franck

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 97/06688 A1 (BAYER AG [DE]; MRUSEK KLAUS [DE]; SCHUETTE MANFRED HEINRICH [DE]; SCHU) 27. Februar 1997 (1997-02-27) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 2 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/064826

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2009000545	A2	31-12-2008	AU	2008267383 A1	31-12-2008
			CN	101677532 A	24-03-2010
			CO	6251200 A2	21-02-2011
			EP	2161991 A2	17-03-2010
			JP	2010531319 A	24-09-2010
			US	2010173781 A1	08-07-2010

WO 03092378	A1	13-11-2003	AT	414422 T	15-12-2008
			AU	2003240992 A1	17-11-2003
			CA	2484904 A1	13-11-2003
			CN	1649493 A	03-08-2005
			EP	1499183 A1	26-01-2005
			ES	2318139 T3	01-05-2009
			GB	2388778 A	26-11-2003
			IL	164768 A	26-11-2008
			NZ	536204 A	26-08-2005
			US	2005255137 A1	17-11-2005
			ZA	200408609 A	18-05-2005

US 5229122	A	20-07-1993	KEINE		

WO 9706688	A1	27-02-1997	AU	6742396 A	12-03-1997
			BR	9609903 A	25-05-1999
			CN	1198658 A	11-11-1998
			DE	19530076 A1	20-02-1997
			EP	0845945 A1	10-06-1998
			JP	11511151 T	28-09-1999
			SV	1996000069 A	17-02-1997
			TR	9800230 T2	21-07-1998
ZA	9606916 A	20-02-1997			
