

(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
2. September 2004 (02.09.2004)

PCT

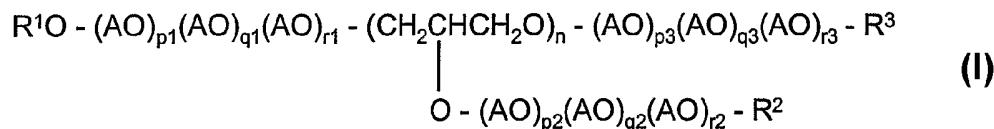
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/073404 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 25/30 // (A01N 25/30, 57:20, 47:36, 43:88)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/001350
- (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Februar 2004 (13.02.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 103 07 171.7 20. Februar 2003 (20.02.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZERRER, Ralf [DE/DE]; Karolingerring 10, 63791 Karlstein (DE). SCHERL, Franz-Xaver [DE/DE]; Lessingstrasse 72, 84508 Burgkirchen (DE).
- (74) Anwalt: PACZKOWSKI, Marcus; Clariant Service GmbH, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AGRICULTURAL AGENTS CONTAINING COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: COPOLYMERE ENTHALTENDE LANDWIRTSCHAFTLICHE MITTEL



(57) Abstract: The invention relates to agricultural agents containing, A) a pesticide or a plant growth regulator, B) a copolymer made of a) a polyglycerol ether, b) one or several dicarboxylic acids and/or polycarboxylic acids whereby the polyglycerol ethers are defined by formula (I), wherein the radicals R¹, R² and R³ are identical or different and independently represent hydrogen; (C₁-C₃₀)-alkyl is optionally substituted by 1 - 3 (C₁-C₄)-alkyl- or (C₁-C₄)-alkoxy groups; (C₂-C₃₀)-alkenyl is optionally sulphonated and is optionally substituted by 1 - 3 (C₁-C₄)-alkyl- or (C₁-C₄)-alkoxy groups; phenyl is, optionally, substituted by 1 - 3 (C₁-C₄)-alkyl- or (C₁-C₄)-alkoxy groups; naphthyl is, optionally, substituted by 1 - 3 (C₁-C₄)-alkyl- or (C₁-C₄)-alkoxy groups; groups of formulae R⁴R⁵N-(CH₂)_y represent; HO-(CH₂)_y-; -(AO)_zH; -SO₃H; -SO₃X⁺; -PO₃H₂; -PO₃²⁻X⁺; -CR₂-COOR⁺; -CR₂-COO⁻X⁺; -CO-R⁶-COOH; -CO-R⁶-COO⁻X⁺; -C(R)₂C(R)₂C(R)₂-N(R)₂; -C(R)₂C(R)₂C(R)₂-N((AO)_zH)₂; -[CH₂CH(O(AO)_zH)CH₂O]_n- R¹; -(CH₂CHR(O(AO)_z)CH₂O)_n-R; whereby R represents H and/or C₁- - C₄-alkyl; R⁴ means H or (C₁-C₁₀)-alkyl, (C₂-C₃₀)-alkenyl which is optionally sulphonated; R⁴ and R⁵ which can be identical or different, represent hydrogen, (C₁-C₁₀)-alkyl, (C₂-C₃₀)-alkenyl being, optionally sulphonated or represent a group of formula -(AO)_zH; R⁶ represents (C₁-C₁₀)-alkene, (C₂-C₃₀)-alkenyl and are, optionally, substituted; X⁺ represents Na⁺, K⁺, Ca²⁺ or N(R⁷)₄⁺, whereby R⁷ represents H or (C₁-C₁₀)-alkyl, preferably (C₁-C₄)-alkyl; x represents a number from 0 - 15; y represents a number from 4 - 6; z represents a number between 0 - 30, preferably 1 - 5; A represents an alkene group, preferably a group -C₂H₄-, -C₃H₆- or -C₄H₈-; n represents a number between 4 - 40, preferably 5 - 20, especially 10 - 20, and the indices p₁, q₁, r₁, p₂, q₂, r₂, p₃, q₃ and r₃ represents numbers between 0 - 500 with the proviso that the compounds of formula (I) contain free OH-groups and at least one of the radicals R¹, R² and R³ represents a carbon/hydrogen group, preferably (C₁-C₃₀)-alkyl.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Landwirtschaftliche Mittel, enthaltend: A) ein Pestizid oder einen Pflanzenwachstumsregulator, B) ein Copolymer aus: a) einem Polyglycerinether, b) einer oder mehreren Dicarbonsäure/n und/oder Polycarbonsäuren wobei die Polyglycerinether durch Formel (I) definiert sind, worin die Reste R¹, R² und R³ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff; (C₁-C₃₀)-Alkyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert; (C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert und gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl-

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/073404 A1



AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

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

oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert; Phenyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert; Naphthyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert; Gruppen der Formeln R⁴R⁵N-(CH₂)_y-; HO-(CH₂)_y-; -(AO)_zH; -SO₃H; -SO₃X⁺; -PO₃H₂; -PO₃²⁻X⁺; -CR₂-COOR⁺; -CR₂-COO⁻X⁺; -CO-R⁶-COOH; -CO-R⁶-COO⁻X⁺; -C(R)₂C(R)₂C(R)₂-N(R)₂; -C(R)₂C(R)₂C(R)₂-N((AO)_zH)₂; -[CH₂CH(O(AO)_zH)CH₂O]_n- R¹; -(CH₂CHR(O(AO)_z)CH₂O)_n-R stehen; wobei R für H und/oder C₁- bis C₄-Alkyl steht; R⁺ H oder (C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert, bedeutet; R⁴ und R⁵, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, (C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert, oder für eine Gruppe der Formel -(AO)_zH stehen; R⁶ für (C₁-C₁₀)-Alkylen, (C₂-C₃₀)-Alkenylen, gegebenenfalls sulfoniert, stehen; X⁺ für Na⁺, K⁺, Ca²⁺ oder N(R⁷)₄⁺ stehen, wobei R⁷ für H oder (C₁-C₁₀)-Alkyl, vorzugsweise (C₁-C₄)-Alkyl, steht; x für eine Zahl von 0 bis 15 steht; y für eine Zahl von 4 bis 6 steht; z für eine Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 1 bis 5, steht; A für eine Alkylengruppe, vorzugsweise eine Gruppe -C₂H₄-, -C₃H₆- oder -C₄H₈-, steht; n für eine Zahl von 4 bis 40, vorzugsweise 5 bis 20, insbesondere 10 bis 20, steht; und die Indizes p1, q1, r1, p2, q2, r2, p3, q3 und r3 für Zahlen von 0 bis 500 stehen; mit der Maßgabe, dass die Verbindungen der Formel (I) freie OH-Gruppen enthalten und mindestens einer der Reste R¹, R² und R³ für eine Kohlenstoffwasserstoffgruppe, vorzugsweise (C₁-C₃₀)-Alkyl, steht.

Beschreibung

Copolymere enthaltende landwirtschaftliche Mittel

- 5 Gegenstand der Erfindung sind landwirtschaftliche Mittel, enthaltend Copolymere, die durch Copolymerisation von Glycerinethern und Dicarbonsäuren bzw. Polycarbonsäuren erhältlich sind. Die Copolymere bewirken eine verbesserte biologische Aktivität von Pflanzenwachstumsregulatoren und Pestiziden (Herbizide, Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Molluskide, Nematizide und
- 10 Rodentizide).
Pflanzenwachstumsregulatoren steuern physiologische Reaktionen, wie Wachstum, Blürrhythmus, Zellteilung und Samenreifung.

- Pflanzenschutzmittel sind chemische oder natürliche Substanzen, die in
- 15 Pflanzenzellen, -gewebe oder parasitäre Organismen in oder auf der Pflanze eindringen und diese schädigen und/oder zerstören. Den größten Anteil an Pestiziden stellen Herbizide, gefolgt von Insektiziden und Fungiziden. Die wichtigsten Herbizide sind chemische Substanzen, die auf das Transportsystem von Pflanzen, beispielsweise durch eine Hemmung von
- 20 Photosynthese, Fettsäurebiosynthese oder Aminosäurebiosynthese, einwirken und zur Hemmung von Keimbildung und Wachstum bzw. zum Absterben der Pflanzen führen.

- Die biologische Aktivität eines Pflanzenwachstumsregulators oder Pestizides kann
- 25 anhand des Pflanzenwachstums bzw. der Schädigung der Pflanzen durch die Einwirkung des Wirkstoffes auf das Blatt in Abhängigkeit von der Wirkzeit und der Wirkkonzentration bestimmt werden.

- Um die pestizide Wirkung optimal zu entfalten, muss das Pestizid das Blattgrün
- 30 benetzen und ausreichend lange dort verbleiben oder ein Durchdringen der Wirksubstanz durch die Blattoberfläche erreicht werden. Ein generelles Problem ist dabei, dass nur ein Bruchteil des Wirkstoffes die gewünschte Aktivität entfaltet, d.h. auf schädliche Pflanzen und Gräser ausgebracht und dort ausreichend lange

haften kann um in die Pflanzenzellen einzudringen. Der bei weitem größte Teil geht ungenutzt verloren.

5 Um diesen ökologischen und ökonomischen Nachteil zu beheben, werden, wie in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben, den meist wässrigen Pestizid-Formulierungen Hilfsstoffe zugesetzt, die das Netzvermögen, die Löslichkeit, das Emulgiervermögen oder das Adsorptionsverhalten der Wirksubstanz verbessern. Des weiteren können Additive das Eindringen der Wirksubstanzen durch die Blattoberfläche in die Pflanze erleichtern und beschleunigen.

10

In DE 3 533 808 wird die Herstellung von Polyglycerinfettsäureestern und deren Verwendung in Pflanzenschutzmittel zur Reduzierung der Oberflächenspannung wässriger Mittel beschrieben.

15 EP 539 980 offenbart ebenfalls Polyglycerinfettsäureester, insbesondere alkoxylierte Polyglycerinester als Adjuvants in Pflanzenschutzmittel.

In WO 01/08481 wird der Einsatz von Polyglycerinderivaten In Pflanzenschutzmittel ausgelobt und der Einfluss von Polyglycerinester auf die herbizide Wirkung von Glyphosate offenbart. Durch Vernetzung von Polyglycerinestern mittels Dicarbonsäuren lässt sich laut WO 02/089 575 und WO 03/000 055 eine weitere Verbesserung der Wirksamkeit von Pflanzenschutzmittel erzielen.

25 Dennoch ist das Potential zur optimalen Entfaltung der biologischen Aktivität von Pestiziden und Wachstumsregulatoren nicht ausgeschöpft.

Es bestand daher die Aufgabe neue Zusammensetzungen bzw. Formulierungen von Wachstumsregulatoren und Pestiziden, insbesondere von Herbiziden der Substanzklasse N-Phosphonomethylglycin (Glyphosate), mit verbesserter Wirksamkeit zu entwickeln, die gleichzeitig wirtschaftlich, einfach zu handhaben und für Mensch und Umwelt gut verträglich sind. Glyphosate wird als sehr umweltverträgliches und gleichzeitig hochwirksames und breit einsetzbares Herbizid in der Agrarwirtschaft in großen Mengen eingesetzt. Es wird

30

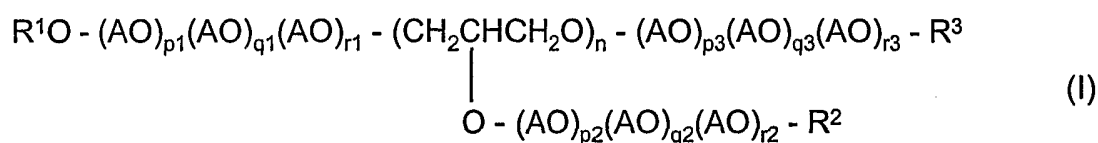
vorzugsweise als wasserlösliches Salz, beispielsweise als Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-, Alkylphosphonium, Mono(isopropylammonium-, Mono(trimethylsulfonium), Sulfonylamin- oder Aminoguanidinsalz oder auch als freie Säure in wässrigen Formulierungen, aber
 5 auch in fester Form, mit Netzmitteln auf Blätter und Gräser aufgebracht, wo es auf das Transportsystem der Pflanzen einwirkt und diese vernichtet.

Überraschend wurde gefunden, dass die pestizide Wirkung von Pflanzenschutzmitteln durch den Zusatz von Copolymeren, erhältlich durch
 10 Copolymerisation von Glycerinethern und Dicarbonsäure(n) bzw. Polycarbonsäuren im Vergleich zu vernetzten Polyglycerinestern deutlich verbessert wird.

Gegenstand der Erfindung sind landwirtschaftliche Mittel, enthaltend:

- 15 A) ein Pestizid oder einen Pflanzenwachstumsregulator
 B) ein Copolymer aus
 a) einem Polyglycerinether
 b) einer oder mehreren Dicarbonsäure/n und/oder Polycarbonsäuren

20 wobei die Polyglycerinether durch Formel (I) definiert sind



worin die Reste R¹, R² und R³ unabhängig voneinander gleich oder verschieden
 25 sind und für

Wasserstoff;

(C₁-C₃₀)-Alkyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder

(C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

(C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert und gegebenenfalls durch 1 bis 3

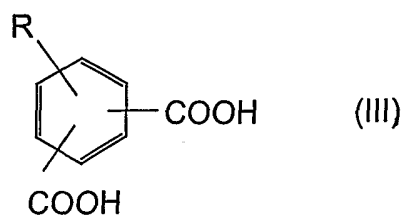
30 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

Phenyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen

- substituiert;
 Naphthyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;
 Gruppen der Formeln R⁴R⁵N-(CH₂)_y-; HO-(CH₂)_y-; -(AO)_zH; -SO₃H; -SO₃X⁺;
 5 -PO₃H₂; -PO₃²⁻X⁺; -CR₂-COOR[`]; -CR₂-COO⁻X⁺; -CO-R⁶-COOH; -CO-R⁶-COO⁻X⁺;
 -C(R)₂C(R)₂C(R)₂-N(R)₂; -C(R)₂C(R)₂C(R)₂-N((AO)_zH)₂;
 -[CH₂CH(O(AO)_zH)CH₂O]_n- R¹ stehen;
 wobei
 R für H und/oder C₁- bis C₄-Alkyl steht;
 10 R[`] H oder (C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert, bedeutet;
 R⁴ und R⁵, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, (C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert, oder für eine Gruppe der Formel -(AO)_zH stehen;
 R⁶ für (C₁-C₁₀)-Alkylen, (C₂-C₃₀)-Alkenylen, gegebenenfalls sulfoniert, stehen;
 15 X⁺ für Na⁺, K⁺, Ca²⁺ oder N(R⁷)₄⁺ stehen, wobei R⁷ für H oder (C₁-C₁₀)-Alkyl, vorzugsweise (C₁-C₄)-Alkyl, steht;
 x für eine Zahl von 0 bis 15 steht;
 y für eine Zahl von 4 bis 6 steht;
 z für eine Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 1 bis 5, steht;
 20 A für eine Alkylengruppe, vorzugsweise eine Gruppe -C₂H₄-, -C₃H₆- oder -C₄H₈-, steht;
 n für eine Zahl von 4 bis 40, vorzugsweise 5 bis 20, insbesondere 10 bis 20, steht;
 und die Indizes p₁, q₁, r₁, p₂, q₂, r₂, p₃, q₃ und r₃ für Zahlen von 0 bis 500 stehen;
 25 mit der Maßgabe, dass
 die Verbindungen der Formel (I) freie OH-Gruppen enthalten und mindestens einer der Reste R¹, R² und R³ für eine Kohlenstoffwasserstoffgruppe, vorzugsweise (C₁-C₃₀)-Alkyl, steht.
- 30 Als Dicarbonsäuren b) werden vorzugsweise Dicarbonsäuren gemäß Formel (II)



und/oder Dicarbonsäuren gemäß Formel (III) eingesetzt,



- 5 wobei
- R^2 eine (C_1 - C_{40})-Alkylen-Brücke, bevorzugt (C_1 - C_{10})-Alkylen, besonders bevorzugt (C_1 - C_4)-Alkylen, oder eine (C_2 - C_{20})-Alkenylen-Brücke, bevorzugt (C_2 - C_6)-Alkenylen, besonders bevorzugt C_2 -Alkenylen, darstellt und
- R einen oder mehrere Reste ausgewählt aus H; (C_1 - C_{20})-Alkyl, bevorzugt (C_1 - C_6)-
- 10 Alkyl, besonders bevorzugt (C_1 - C_2)-Alkyl; (C_2 - C_{20})-Alkenyl, bevorzugt (C_2 - C_6)-Alkenyl; Phenyl; Benzyl; Halogen; $-NO_2$; (C_1 - C_6)-Alkoxy; $-CHO$ oder $-CO((C_1-C_6)\text{-Alkyl})$, darstellt. R^2 in Formel (II) kann linear oder verzweigt sein. Unter Formel (II) fallen auch dimerisierte Fettsäuren, wie z.B. die Pripolsäuren.
- 15 Als Dicarbonsäuren b) besonders bevorzugt sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Schleimsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, iso-Phthalsäure und/oder Terephthalsäure.
- 20 Als Dicarbonsäuren b) insbesondere bevorzugt sind Phthalsäure, iso-Phthalsäure und/oder Terephthalsäure.
- Als Dicarbonsäure b) ganz besonders bevorzugt ist die Phthalsäure.
- 25 Ebenso können zur Vernetzung der Glycerineinheiten Tricarbonsäuren, beispielsweise die Zitronensäure, Dimerfettsäuren, Trimerfettsäuren und Polycarbonsäure eingesetzt werden
- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die
- 30 landwirtschaftlichen Mittel vernetzte Polyglycerinether der Formel (I), die $-SO_3H$,

-SO₃⁻X⁺, -PO₃H₂ oder -PO₃²⁻X⁺ - Gruppen enthalten.

Die erfindungsgemäß als Adjuvants in Pestizidformulierungen eingesetzten Polyglycerinderivate werden durch Polykondensation von Glycerin unter
5 alkalischen Bedingungen, anschließender Umsetzung mit Fettalkoholen und Vernetzung mit Dicarbonsäuren, erhalten.

Hierzu wird Glycerin unter alkalischen Bedingungen auf 200 – 280°C erhitzt. Unter Austrag von Kondensationswasser erfolgt innerhalb von 5 bis 15 h die Bildung des
10 Polyglycerins mit einem mittleren Kondensationsgrad von 3-35 Glycerineinheiten. Das auf diese Weise erhaltene Polyglycerin wird mit Fettalkohol bzw. Fettalkoholderivaten in Gegenwart eines sauren Katalysators, beispielsweise Schwefelsäure bei 120°C bis 170°C, 5 h bis 10 h unter Austrag von
15 Kondensationswasser erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt über die Bestimmung der Hydroxylzahl, die nach beendeter Reaktion typischerweise zwischen 400 und 1000 mg KOH/g beträgt.

Das Produkt wird anschließend mit einer Dicarbonsäure bei 160°C bis 200°C, 1 h bis 3 h zu vernetzten Polyglycerinethern umgesetzt.

20 Erfindungsgemäß ist es vorteilhaft, Polyglycerinether vor oder auch nach der Vernetzung mit Dicarbonsäuren nach den dem Fachmann bekannten Standardmethoden durch Sulfatierung, Phosphatierung, Aminierung etc. zu modifizieren.

25 Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 60 – 100°C wird mit VE-Wasser auf einen Wirkstoffgehalt von 40 – 90% verdünnt und durch Zugabe von Alkalihydroxid ein pH-Wert von 6 – 7 eingestellt.

Besonders vorteilhaft sind Copolymere aus Polyglycerin mit mittlerem
30 Kondensationsgrad n von 4 bis 20, bevorzugt 6 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 10, umgesetzt mit C₈-C₂₂-Fettalkoholen, bevorzugt C₁₂₋₁₈-Fettalkoholen, besonders bevorzugt C₁₂₋₁₄-Fettalkoholen, vernetzt mit Phthalsäure. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden freie OH-Gruppen der

vernetzten Polyglycerinether ganz oder teilweise sulfatiert, sulphoniert oder phosphatiert.

- 5 Bevorzugt enthalten die Copolymere 0,1 bis 30 Gew.-% an Struktureinheiten hervorgehend aus der Komponente b), und Struktureinheiten aus der Komponente a) ad 100 Gew.-%.

Die Viskosität der reinen Copolymere, gemessen bei 60°C mit einem Rotationsviskosimeter, beträgt bevorzugt 1000 mPas bis 35000 mPas, besonders
10 bevorzugt 1500 mPas bis 35000 mPas, insbesondere bevorzugt 1500 bis 10000 mPas, ganz besonders bevorzugt 1500 bis 7500 mPas.
Höhere Viskositäten sind möglich, erschweren jedoch die Handhabung der Substanzen. Vorteilhafterweise erfolgt die Handhabung der Copolymere als 75 bis
15 90 Gew.-%ige wässrige Lösung.

Bedingt durch dieses Herstellverfahren handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyglycerinethern um Mischungen von Verbindungen der oben genannten Formel mit unterschiedlichem Wert für n einschließlich nicht umgesetztem Glycerin.

20 Als erfindungsgemäße Pestizid-Zubereitungen sind auch solche anzusehen, die Polyglycerin-Mischungen, Polyglycerin/Polyglycinderivat-Mischungen und/oder Polyglycinderivat-Mischungen enthalten.

25 Die hochkonzentrierten wässrigen Formulierungen aus anionischen Pestiziden, insbesondere Glyphosate in Salzform, und vernetzten Polyglycerinether sind phasenstabil. Ein Auskristallisieren der ionischen Komponenten bei der Zugabe von Polyglycerinethern erfolgt auch bei längerer Lagerzeit nicht. Neben der hohen Elektrolytstabilität zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyglycerinether
30 eine hohe Hydrolysestabilität, sowie eine Verbesserung der Kompatibilität und der Kontaktfähigkeit des hydrophilen Wirkstoffes mit der lipophilen Epidermis der Pflanzen. Ein gutes Netz- und Absorptionsvermögen der erfindungsgemäßen Pestizidformulierung unterstützt die biologische Aktivität des Wirkstoffes in den

Pflanzen.

Erfindungsgemäß eignen sich die Polyglycerinether als Adjuvant in Pestizidformulierung zur Verbesserung der biologischen Aktivität von Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, Akariziden, Bakteriziden, Molluskiden, Nematiziden und Rodentiziden, aber auch zur besseren Entfaltung von Pflanzenwachstumsregulatoren.

In einer bevorzugten Ausführung werden die Polyglycinderivate Herbizidformulierungen zugesetzt. Geeignete Herbizide sind, ohne die Erfindung auf diese einzuschränken, insbesondere Glyphosate, insbesondere dessen wasserlösliche Salze, beispielsweise als Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-, Alkylphosphonium, Mono(isopropylammonium-, Mono(trimethylsulfonium), Sulfonylamin- oder Aminoguanidinsalz. Des weiteren seien genannt Acifluorfen, Asulam, Benazolin, Bentazone, Bilanafos, Bromacil, Bromoxynil, Chloramben, Clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, Dalapon, Dicamba, Dichlorprop, Diclofop, Endothall, Fenac, Fenoxaprop, Flamprop, Fluazifop, Flumiclorac, Fluoroglycofen, Fomesafen, Fosamine, Glufosinate, Haloxyfop, Imazapic, Imazamethabenz, Imazamox, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, MCPA, MCPB, Mecoprop, Methylarsonic acid/MSMA, Naptalam, Picloram, Quinclorac, Quizalofop, 2,3,6-TBA und TCA.

Im Folgenden werden beispielhaft vorteilhafte Ausführungsformen der Copolymerisation beschrieben.

25

A) Polymerisation des Glycerins zu Oligoglycerinen bzw. Polyglycerinen:

Die Polymerisation des Glycerins zu Oligoglycerinen bzw. Polyglycerinen kann standardmäßig in einer Rührapparatur mit Wasserabscheider bei 240 bis 270°C und Stickstoffdurchleitung erfolgen. Als Katalysator wird 50%ige Natronlauge in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,4 Gew.-% verwendet. Nach 5 – 20 Stunden, je nach gewünschtem Polymerisationsgrad, wird die Polymerisation beendet. Es wird eine Probe entnommen und die OH-Zahl bestimmt. Aus der OH-

30

Zahl lässt sich die mittlere Molmasse der Oligo- bzw. Polyglycerine berechnen. Polyglycerine können gegebenenfalls nach bekannten Methoden alkoxyliert werden.

5 B) Eintopfverfahren mit vorpolymerisiertem Polyglycerin:

Das Polyglycerin wird in geschmolzenem Zustand in einem Rührbehälter mit Wasserauskreiser mit der Dicarbonsäure bzw. Polycarbonsäure und dem Fettalkohol bzw. alkoxyliertem Fettalkohol, bzw. Fettalkoholderivat im
10 gewünschten Molverhältnis gemischt und unter Rühren 7 Stunden lang auf 200-240°C erhitzt.

C) Polyglycerin wird zuerst mit der Dicarbonsäure copolymerisiert (vernetzt) und dann mit dem Fettalkohol bzw. alkoxyliertem Fettalkohol bzw.
15 Fettalkoholderivat copolymerisiert:
Das Polyglycerin wird in geschmolzenem Zustand in einem Rührbehälter mit Wasserauskreiser mit der Dicarbonsäure bzw. Polycarbonsäure im gewünschten Molverhältnis gemischt und unter Rühren 2 Stunden lang auf 200-240°C erhitzt. Das entstandene Produkt ist klar und homogen. Anschließend wird der Fettalkohol
20 bzw. alkoxylierte Fettalkohol bzw. das Fettalkoholderivat zugegeben und 5 Stunden bei 200-240°C verestert.

D) Polyglycerin wird zuerst mit dem Fettalkohol bzw. alkoxyliertem Fettalkohol bzw. Fettalkoholderivat copolymerisiert und dann mit der Dicarbonsäure bzw.
25 Polycarbonsäure copolymerisiert (vernetzt):
Das Polyglycerin wird in geschmolzenem Zustand in einem Rührbehälter mit Wasserauskreiser mit dem Fettalkohol bzw. alkoxyliertem Fettalkohol bzw. Fettalkoholderivat im gewünschten Molverhältnis gemischt und unter Rühren 5 Stunden lang auf 200-240°C erhitzt. Anschließend wird die Dicarbonsäure bzw.
30 Polycarbonsäure im gewünschten Molverhältnis zugegeben und 2 Stunden bei 200-240°C verestert.

Die erfindungsgemäßen Pestizid-Zubereitungen können die Copolymere in

nahezu beliebiger Konzentration enthalten.

Besonders bevorzugt als Formulierungen sind "Tank-Mix" und "ready to use compositions", die 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, Pestizid und 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, besonders
5 bevorzugt 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%, an Copolymeren enthalten.

Das Gewichtsverhältnis von Copolymeren zu Pestizid liegt hier bevorzugt zwischen 1:10 und 500:1, besonders bevorzugt 1:4 und 4:1.

Konzentrat-Formulierungen, die vor dem Gebrauch verdünnt werden, können das Pestizid in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, und die
10 Copolymere in Mengen von 3 bis 50 Gew.-% enthalten. Das Gewichtsverhältnis von Copolymeren zu Pestizid liegt hier bevorzugt zwischen 1:20 und 1:1, bevorzugt 1:10 und 1:2.

Alternativ können die erfindungsgemäßen Formulierungen in fester Form als
15 Pulver, Pellets, Tabletten oder Granulaten hergestellt werden, die vor dem Gebrauch in Wasser gelöst werden. Feste Zubereitungen können das Pestizid in den Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 70 Gew.-% und die Copolymere in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, enthalten.

20

Die Pestizid-Zubereitungen können darüber hinaus die üblichen Verdickungsmittel, Antigelmittel, Frostmittel, Lösungsmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, weitere Adjuvants, Bindemittel, Antischaummittel, Verdünner, Sprengmittel und Netzmittel enthalten.

25 Als Verdickungsmittel können Xanthan gum und/oder Cellulose, beispielsweise Carboxy-, Methyl-, Ethyl-, oder Propylcellulose, verwendet werden. Die fertigen Mittel enthalten bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% an Verdickungsmitteln.

Als Lösungsmittel eignen sich Monopropylenglykol, tierische und mineralische Öle.

Als Dispergiermittel und Emulgatoren eignen sich nichtionische, amphotere,
30 kationische und anionische Tenside.

Als Konservierungsmittel können organische Säuren und ihre Ester, beispielsweise Ascorbinsäure, Ascorbinpalmitat, Sorbat, Benzoesäure, Methyl-

und Propyl-4-Hydroxybenzoat, Propionate, Phenol, beispielsweise 2-Phenylphenat, 1,2-Benzisothiazolin-3-on, Formaldehyd, schwefelige Säure und deren Salze eingesetzt werden.

5 Als Entschäumer eignen sich Polysilicone.

Weitere Adjuvants können Alkoholethoxylate, Alkylpolysaccharide, Fettaminethoxylate, Sorbitan- und Sorbitolethoxylatderivate und Derivate der Alk(en)ylbernsteinsäureanhydrid sein. Das Mischungsverhältnis dieser Adjuvants zu den Copolymeren liegt bevorzugt im Bereich 1:10 bis 10:1.

Für feste Formulierungen kommen als Bindemittel Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Zucker, beispielsweise Suchrose, Sorbitol, oder Stärke in Betracht.

15

Als Verdünner, Absorber oder Träger eignen sich Carbon Black, Talg, Kaolin, Aluminium-, Calcium- oder Magnesiumstearat, Natriumtripolyphosphat, Natriumtetraborat, Natriumsulphat, Silikate und Natriumbenzoat.

Als Sprengmittel eignen sich Cellulose, beispielsweise Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Natrium- oder Kaliumacetat, Carbonate, Bicarbonate, Sesquicarbonate, Ammoniumsulfat oder Kaliumhydrogenphosphat.

Als Netzmittel können Alkoholethoxylate/-propoxylate verwendet werden.

Die Pestizid-Zubereitungen besitzen bevorzugt einen pH-Wert von 4 bis 8, besonders bevorzugt 6 bis 7.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können gemäss den üblichen Methoden eingesetzt werden.

30 Wässrige Konzentrate und feste Formulierungen werden vor dem Ausbringen mit der entsprechenden Menge an Wasser verdünnt. Bevorzugt werden pro Hektar 0,1 bis 5 kg, bevorzugt 0,3 bis 2,5 kg, Pestizid ausgebracht. Der Anteil der Copolymere beträgt bevorzugt 0,1 bis 3,0 kg/ha. Die Aussprühmenge an

Pestizidzubereitung beträgt bevorzugt 50 bis 1000 l/ha.

Vorteilhafterweise lassen sich die Eigenschaften der Copolymere bzw. Pestizidzubereitungen, wie z.B. Wasserlöslichkeit, Elektrolytstabilität, Viskosität und Kompatibilität mit Pflanzenschutzmittelwirkstoffen, sehr gut über den Vernetzungsgrad einstellen. Für den Vernetzungsgrad sind Art und Gehalt der Dicarbonsäure- bzw. Polycarbonsäure-Komponente b) - wobei der Gehalt von besonderer Bedeutung ist - entscheidend.

- 5
- 10 Überraschenderweise wurde gefunden, dass hochkonzentrierte wässrige Formulierungen aus anionischen Pestiziden, insbesondere Glyphosate in Salzform, und Copolymeren phasenstabil sind. Auch bei längerer Lagerzeit ist kein Auskristallisieren der ionischen Komponenten zu beobachten.
- 15 Neben der hohen Elektrolytstabilität bewirkt der erfindungsgemäße Einsatz der Copolymere eine Verbesserung der Kompatibilität und der Kontaktfähigkeit des hydrophilen Wirkstoffes mit der lipophilen Epidermis der Pflanzen. Ein gutes Netz- und Absorptionsvermögen der erfindungsgemäßen Pestizidformulierungen unterstützt die biologische Aktivität des Wirkstoffes in den Pflanzen.

20

Beispiele

Im folgenden sind Herstellbeispiele von vernetzten Polyglycerinethern beschrieben ohne die Erfindung auf diese einzuschränken.

25

Herstellung von Polyglycerin mit $n = 9,7$:

- 2000 g Glycerin und 6,0 g NaOH (50%) wurden in einer Rührapparatur mit Stickstoffeinleitung und Wasserauskreiser unter Rühren auf 270°C erhitzt. Nach 9 Stunden Reaktionszeit und einem Austrag von 444 g Wasser wurde eine Probe genommen und die OH-Zahl bestimmt. Die ermittelte OH-Zahl betrug 892 mg KOH/g. Dies entspricht einem mittleren Kondensationsgrad n von 9,7 Glycerineinheiten. Der Kondensationsgrad kann annähernd auch über die
- 30

Viskosität oder den Brechungsindex der Reaktionsmischung bestimmt werden. Dazu muss vorher eine Kalibriergerade erstellt werden.

Herstellung Copolymer I

- 5 180 g Polyglycerin $n = 9,7$ (0,243 mol) wurden mit 24,3 g (0,122 mol) eines $C_{12/14}$ -Fettalkohols versetzt. Als Katalysator wurden 2 Gew.-% Schwefelsäure (50 %) zugesetzt. In einem Rührbehälter mit N_2 -Durchleitung und Wasserauskreiser wurde die Reaktionsmischung über 7 h auf $150^\circ C$ erhitzt. Anschließend wurden 4,03 g (0,024 mol) Phthalsäure zugegeben und weitere 2 h bei $180^\circ C$ erhitzt. Die
- 10 Hydroxylzahl des entstandenen Produktes beträgt 770 mg KOH/g.

Herstellung Copolymer II

- 180 g Polyglycerin $n = 9,7$ (0,243 mol) wurden mit 48,6 g (0,243 mol) eines $C_{12/14}$ -Fettalkohols versetzt. Als Katalysator wurden 2 Gew.-% Schwefelsäure (50 %) zugesetzt. In einem Rührbehälter mit N_2 -Durchleitung und Wasserauskreiser
- 15 wurde die Reaktionsmischung über 7 h auf $150^\circ C$ erhitzt. Anschließend wurden 4,03 g (0,024 mol) Phthalsäure zugegeben und weitere 2h bei $180^\circ C$ erhitzt. Die Hydroxylzahl des entstandenen Produktes beträgt 658 mg KOH/g.

20 Herstellung Copolymer III

215 g der Copolymer II (1 mol) wurden in einem Rührbehälter mit Rückflusskühler und Tropftrichter auf $70^\circ C$ erhitzt. Über den Tropftrichter wurden über 2 h hinweg insgesamt 196 g H_3PO_4 (50 %) zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch weitere 8 h bei $100^\circ C$ gerührt.

25

Die nachfolgenden Beispiele zeigen den Einfluss der Polyglycerinether im Vergleich zu Polyglycerinester auf die biologische Aktivität des Herbizides Glyphosate.

- 30 Bestimmung des „Foliar-Uptakes“ von Glyphosate unter Zusatz der beschriebenen Copolymere

¹⁴C-Glyphosate-Versuch

¹⁴C-Glyphosate-IPA wurde in einer Konzentration von 20mM (aq) (entspricht 665 g ae/ha bei einem Sprühvolumen von 200 l/ha) mit 0,25 % der beschriebenen

- 5 Copolymere versetzt. Mit dieser Mischung wurde die Aufnahme in Blättern der Gattung *Solanum nigrum* L. mittels Szintillationsmessung bestimmt.

Der Einfluss der Copolymere auf die Aufnahme des Wirkstoffes über die Blattoberfläche (foliar uptake) ist in nachfolgender Tabelle beschrieben:

- 10 Tabelle 1: Einfluss der Copolymere I-V auf die herbizide Wirkung (*Solanum nigrum* L.) von Glyphosate:

Adjuvant	Aufnahme (% der appliz. Menge Glyph.)
Ohne	48
Copolymer I	63
Copolymer II	50
Copolymer III	68
Copolymer IV	56
Copolymer V	59

- 15 Die Aufnahme des Wirkstoffes (Glyphosate) über die Blattoberfläche kann in Gegenwart der erfindungsgemäß eingesetzten vernetzten Polyglycerinether, auch im Vergleich zu Polyglycerinestern, signifikant gesteigert werden.

Herstellung Copolymer IV (PG-Ester, nicht vernetzt)

- 180 g Polyglycerin n = 9,7 (0,243 mol) wurden in einem Rührbehälter mit
 20 N₂-Durchleitung und Wasserauskreiser gegeben und mit 24,70 g Kokosfettsäure (0,212 mol) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rühren 7 h auf 220°C erhitzt.

Herstellung Copolymer V (PG-Ester, vernetzt)

- 25 180 g Polyglycerin n = 9,7 (0,243 mol) wurden in einem Rührbehälter mit N₂-Durchleitung und Wasserauskreiser gegeben und mit 24,70 g Kokosfettsäure (0,212 mol) und 10,13 g Phthalsäure (0,061 mol) versetzt. Anschließend wurde die

Reaktionsmischung unter Rühren 7 h auf 220°C erhitzt.

Bentazone-Versuch

- 5 Bentazon Na-Salz wurde als wässrige Lösung in einer Konzentration von 480 g / l appliziert. Die Dosis bei der Applikation betrug 60 g ai / ha. Appliziert wurde auf Pflanzen der Gattung Common Lambsquarters (CHEAL) und Wild Buckwheat (POLCO). Die Adjuvants wurden in einer Konzentration von 0,25% zur Applikationslösung zugesetzt. Die Wirksamkeit wurde mittels Fluoreszenzmessung
- 10 bestimmt. Hierbei ist der Faktor F_{pc} ein Maß für die Photosynthesetätigkeit. Die Zerstörung der Pflanze geht mit fallendem F_{pc} , beginnend von 100, endend mit 0, einher.

- 15 Tabelle 2: Einfluß der Copolymere I–III auf die herbizide Wirkung (CHEAL, POLCO) von Bentazon, Na-Salz nach 1 DAT (DAT: Day after treatment) und 60 g/ha

Adjuvant	Fluoreszenz F_{pc} CHEAL	Fluoreszenz F_{pc} POLCO
ohne	56	46
Copolymer I	21	33
Copolymer II	18	17
Copolymer III	10	12
Untreated	75	72

20 Nicosulfuron-Versuch

- Nicosulfuron wurde als wässrige Lösung in einer Konzentration von 200 g ai /ha appliziert. Die Adjuvants wurden in einer Konzentration von 0,25 % zur Applikationslösung zugesetzt. Appliziert wurde auf Pflanzen der Gattung Velvetleaf (ABUTH), Common Lambsquarter (CHEAL) und Common Chickweed (STEME).
- 25 Die Wirksamkeit wurde mittels Auswiegen des Pflanzengewichtes (Fresh Weight in g), 14 Tage nach Applikation (14 DAT) bestimmt.

Tabelle 3: Einfluß der Coplymere I-III auf die herbizide Wirkung (ABUTH, CHEAL, STEME) von Nicosulfuron nach 14 DAT (DAT: Day after treatment) in FW (g) (Fresh weight)

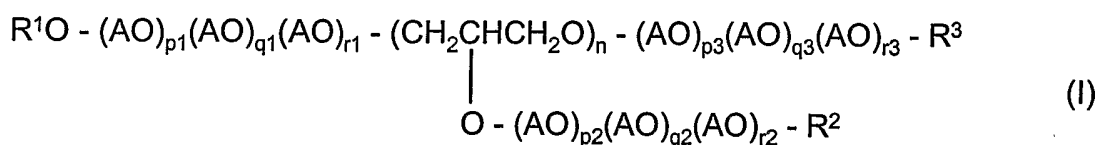
Adjuvant	ABUTH	CHEAL	STEME
Ohne	90	88	63
Copolymer I	43	18	20
Copolymer II	45	18	21
Copolymer III	62	38	43
untreated	100	100	100

Patentansprüche:

1. Landwirtschaftliche Mittel, enthaltend
 - A) ein Pestizid oder einen Pflanzenwachstumsregulator
- 5 B) ein Copolymer aus
 - a) einem Polyglycerinether
 - b) einer oder mehreren Dicarbonsäure/n und/oder Polycarbonsäuren

wobei die Polyglycerinether durch Formel (I) definiert sind

10



worin die Reste R¹, R² und R³ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und für

15 Wasserstoff;

(C₁-C₃₀)-Alkyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder

(C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

(C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert und gegebenenfalls durch 1 bis 3

(C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

20 Phenyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

Naphthyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

Gruppen der Formeln R⁴R⁵N-(CH₂)_y-; HO-(CH₂)_y-; -(AO)_zH; -SO₃H; -SO₃⁻X⁺;

25 -PO₃H₂; -PO₃²⁻X⁺; -CR₂-COOR⁻; -CR₂-COO⁻X⁺; -CO-R⁶-COOH;

-CO-R⁶-COO⁻X⁺; -C(R)₂C(R)₂C(R)₂-N(R)₂; -C(R)₂C(R)₂C(R)₂-N((AO)_zH)₂;

-[CH₂CH(O(AO)_zH)CH₂O]_n-R¹ stehen;

wobei

R für H und/oder C₁- bis C₄-Alkyl steht;

30 R⁻ H oder (C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert, bedeutet;

R⁴ und R⁵, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, (C₁-C₁₀)-

- Alkyl, (C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert, oder für eine Gruppe der Formel -(AO)_zH stehen;
- R⁶ für (C₁-C₁₀)-Alkylen, (C₂-C₃₀)-Alkenylen, gegebenenfalls sulfoniert, stehen;
- X⁺ für Na⁺, K⁺, Ca²⁺ oder N(R⁷)₄⁺ stehen, wobei R⁷ für H oder (C₁-C₁₀)-Alkyl,
- 5 vorzugsweise (C₁-C₄)-Alkyl, steht;
- x für eine Zahl von 0 bis 15 steht;
- y für eine Zahl von 4 bis 6 steht;
- z für eine Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 1 bis 5, steht;
- A für eine Alkylengruppe, vorzugsweise eine Gruppe -C₂H₄-, -C₃H₆- oder -C₄H₈-,
- 10 steht;
- n für eine Zahl von 4 bis 40, vorzugsweise 5 bis 20, insbesondere 10 bis 20 steht;
- und die Indizes p₁, q₁, r₁, p₂, q₂, r₂, p₃, q₃ und r₃ für Zahlen von 0 bis 500 stehen;
- mit der Maßgabe, dass
- 15 die Verbindungen der Forme (I) freie OH-Gruppen enthalten und mindestens einer der Reste R¹, R² und R³ für eine Kohlenstoffwasserstoffgruppe, vorzugsweise (C₁-C₃₀)-Alkyl, steht.
2. Landwirtschaftliches Mittel nach Anspruch 1, worin das Pestizid Glyphosate
- 20 ist.
3. Landwirtschaftliches Mittel nach Anspruch 1 oder 2 enthaltend vernetzte Polyglycerinether der Formel (I) aus Anspruch 1, enthaltend -SO₃H, -SO₃X⁺, -PO₃H₂ oder -PO₃²⁻X⁺ - Gruppen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/001350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N25/30 //(A01N25/30, 57:20, 47:36, 43:88)				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A01N				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	WO 03/000055 A (MEYER GERD ROLAND ; CLARIANT GMBH (DE); ZERRER RALF (DE); SCHERL FRANZ) 3 January 2003 (2003-01-03) cited in the application page 6, line 14 - page 8, line 6 Herstellungsbeispiele der Copolymere I-V	1-3		
A	WO 02/089575 A (MEYER GERD ROLAND ; CLARIANT GMBH (DE); ZERRER RALF (DE); SCHERL FRANZ) 14 November 2002 (2002-11-14) cited in the application page 3, lines 7-17 page 6, line 6 - page 7, line 33 Herstellungsbeispiele der Copolymere I-V	1-3		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> *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 </td> </tr> </table>			*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
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	Date of mailing of the international search report			
8 June 2004	22/06/2004			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Klaver, J			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/001350

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03000055 A	03-01-2003	DE 10130357 A1	02-01-2003
		CA 2451237 A1	03-01-2003
		WO 03000055 A1	03-01-2003
		EP 1401274 A1	31-03-2004
WO 02089575 A	14-11-2002	DE 10117993 A1	17-10-2002
		CA 2443817 A1	14-11-2002
		WO 02089575 A1	14-11-2002
		EP 1379129 A1	14-01-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/001350

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N25/30 //(A01N25/30,57:20,47:36,43:88)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) 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.
A	WO 03/000055 A (MEYER GERD ROLAND ; CLARIANT GMBH (DE); ZERRER RALF (DE); SCHERL FRANZ) 3. Januar 2003 (2003-01-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 14 - Seite 8, Zeile 6 Herstellungsbeispiele der Copolymere I-V	1-3
A	WO 02/089575 A (MEYER GERD ROLAND ; CLARIANT GMBH (DE); ZERRER RALF (DE); SCHERL FRANZ) 14. November 2002 (2002-11-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeilen 7-17 Seite 6, Zeile 6 - Seite 7, Zeile 33 Herstellungsbeispiele der Copolymere I-V	1-3
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
8. Juni 2004		22/06/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Klaver, J

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001350

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03000055 A	03-01-2003	DE 10130357 A1	02-01-2003
		CA 2451237 A1	03-01-2003
		WO 03000055 A1	03-01-2003
		EP 1401274 A1	31-03-2004

WO 02089575 A	14-11-2002	DE 10117993 A1	17-10-2002
		CA 2443817 A1	14-11-2002
		WO 02089575 A1	14-11-2002
		EP 1379129 A1	14-01-2004
