**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| (51) Internationale Patentklassifikation 6 : | | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 95/28370** |
|---|---|---|
| **C05G 3/02, 5/00, A01N 61/00, 51/00, 25/34, 25/12** | **A1** | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 1995 (26.10.95) |

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01222

(22) Internationales Anmeldedatum: 3. April 1995 (03.04.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 12 833.9 14. April 1994 (14.04.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: SCHÜTTE, Manfred-Heinrich [DE/DE]; Am Theuspfad 76, D-50259 Pulheim (DE). BARON, Gerhard [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Ring 140, D-51377 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
*Mit internationalem Recherchenbericht.*
*Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

(54) Title: INSECTICIDE FERTILISER MIXTURES

(54) Bezeichnung: INSEKTIZIDE DÜNGEMISCHUNGEN

(57) Abstract

Insecticide fertiliser mixtures consist of a fertiliser and of an agonist or antagonist of insect nicotinic acetylcholine receptors.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft insektizide Düngemischungen aus einer Düngekomponente und einem Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten.

*LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **AT** | Österreich | **GA** | Gabon | **MR** | Mauretanien |
| **AU** | Australien | **GB** | Vereinigtes Königreich | **MW** | Malawi |
| **BB** | Barbados | **GE** | Georgien | **NE** | Niger |
| **BE** | Belgien | **GN** | Guinea | **NL** | Niederlande |
| **BF** | Burkina Faso | **GR** | Griechenland | **NO** | Norwegen |
| **BG** | Bulgarien | **HU** | Ungarn | **NZ** | Neuseeland |
| **BJ** | Benin | **IE** | Irland | **PL** | Polen |
| **BR** | Brasilien | **IT** | Italien | **PT** | Portugal |
| **BY** | Belarus | **JP** | Japan | **RO** | Rumänien |
| **CA** | Kanada | **KE** | Kenya | **RU** | Russische Föderation |
| **CF** | Zentrale Afrikanische Republik | **KG** | Kirgisistan | **SD** | Sudan |
| **CG** | Kongo | **KP** | Demokratische Volksrepublik Korea | **SE** | Schweden |
| **CH** | Schweiz | **KR** | Republik Korea | **SI** | Slowenien |
| **CI** | Côte d'Ivoire | **KZ** | Kasachstan | **SK** | Slowakei |
| **CM** | Kamerun | **LI** | Liechtenstein | **SN** | Senegal |
| **CN** | China | **LK** | Sri Lanka | **TD** | Tschad |
| **CS** | Tschechoslowakei | **LU** | Luxemburg | **TG** | Togo |
| **CZ** | Tschechische Republik | **LV** | Lettland | **TJ** | Tadschikistan |
| **DE** | Deutschland | **MC** | Monaco | **TT** | Trinidad und Tobago |
| **DK** | Dänemark | **MD** | Republik Moldau | **UA** | Ukraine |
| **ES** | Spanien | **MG** | Madagaskar | **US** | Vereinigte Staaten von Amerika |
| **FI** | Finnland | **ML** | Mali | **UZ** | Usbekistan |
| **FR** | Frankreich | **MN** | Mongolei | **VN** | Vietnam |

# Insektizide Düngemischungen

Die vorliegende Erfindung betrifft insektizide Düngemischungen aus einer Düngekomponente und einem Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten und ihre Verwendung.

Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten sind bekannt, z.B. aus den folgenden Publikationen:

Europäische Offenlegungsschriften Nr. 464 830, 428 941, 425 978, 386 565, 383 091, 375 907, 364 844, 315 826, 259 738, 254 859, 235 725, 212 600, 192 060, 163 855, 154 178, 136 636, 303 570, 302 833, 306 696, 189 972, 455 000, 135 956, 471 372, 302 389; Deutsche Offenlegungsschriften Nr. 3 639 877, 3 712 307; Japanische Offenlegungsschriften Nr. 03 220 176, 02 207 083, 63 307 857, 63 287 764, 03 246 283, 04 9371, 03 279 359, 03 255 072; US-Patentschriften Nr. 5 034 524, 4 948 798, 4 918 086, 5 039 686, 5 034 404; PCT-Anmeldungen Nr. WO 91/17 659, 91/4965; Französische Anmeldung Nr. 2 611 114; Brasilianische Anmeldung Nr. 88 03 621.

Auf die in diesen Publikationen beschriebenen Methoden, Verfahren, Formeln und Definitionen sowie auf die darin beschriebenen einzelnen Präparationen und Verbindungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Es ist bekannt, Dünger bei Zierpflanzen im Haushalt in Form von Düngestäbchen anzuwenden.

Es ist auch bekannt, Insektizide bei Zierpflanzen im Haushalt in Form imprägnierter Kartonstreifen, die in das Nährsubstrat der Pflanze gedrückt werden, anzuwenden.

Es ist ebenfalls für die Zierpflanzenhaltung im Haushalt eine Tablette bekannt, die als insektiziden Wirkstoff Dimethoat und als Trägermaterial Düngemittel enthält. Die Wirkung dieser Mischung ist jedoch nicht voll befriedigend.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind:

1. Formstabile Mischungen aus Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten, Düngemitteln, Klebemitteln sowie gegebenenfalls Hilfs- und Trägerstoffen in Form von Stäbchen, Platten, Tabletten oder Granulaten.

2. Verfahren zur Steigerung der Wirkung von Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man sie in Form formstabiler Mischungen mit Düngemitteln, Klebemitteln sowie gegebenenfalls Hilfs- und Trägerstoffen einsetzt.

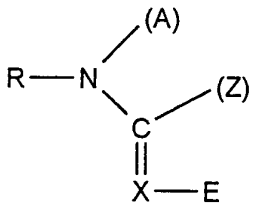
3. Verfahren zur Herstellung formstabiler Mischungen aus Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten und Düngemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man sie mit Klebstoffen sowie gegebenenfalls Hilfs- und Trägerstoffen vermischt und in die gewünschte Form preßt oder extrudiert.

4. Verwendung formstabiler Mischungen aus Agonisten oder Antagonisten, Düngemitteln, Klebemitteln sowie gegebenenfalls Hilfs- und Trägerstoffen zum langanhaltenden Schutz von Pflanzen vor Insektenschäden, indem man diese Mischungen in das Nährmedium der Pflanzen einbringt.

Die Wirkung der Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten in den erfindungsgemäßen Mischungen setzt schneller ein und ist länger anhaltend im Vergleich zu den üblichen düngemittelfreien Granulaten. Die erfindungsgemäßen Mischungen lassen sich gerade im Hobbygartenbau einfach und problemlos einsetzen.

Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten werden z.T. unter dem Begriff Nitromethylene und damit verwandte Verbindungen zusammengefaßt.

Diese Verbindungen lassen sich bevorzugt durch die allgemeine Formel (I) wiedergeben



(I),

in welcher

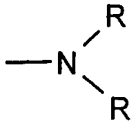
R für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Reste der Gruppe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroarylalkyl steht;

A für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Wasserstoff, Acyl, Alkyl, Aryl steht oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest Z verknüpft ist;

E für einen elektronenziehenden Rest steht;

X für die Reste -CH= oder =N- steht, wobei der Rest -CH= anstelle eines H-Atoms mit dem Rest Z verknüpft sein kann;

Z für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Alkyl, -O-R, -S-R,



steht oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest A oder dem Rest X verknüpft ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher die Reste folgende Bedeutung haben:

R steht für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl, Heteroarylalkyl.

Als Acylreste seien genannt Formyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, (Alkyl-)-(Aryl-)-phosphoryl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Alkyl seien genannt $C_{1-10}$-Alkyl, insbesondere $C_{1-4}$-Alkyl, im einzelnen Methyl, Ethyl, i-Propyl, sec.- oder t.-Butyl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Aryl seien genannt Phenyl, Naphthyl, insbesondere Phenyl.

Als Aralkyl seien genannt Phenylmethyl, Phenethyl.

Als Heteroaryl seien genannt Heteroaryl mit bis zu 10 Ringatomen und N, O, S insbesondere N als Heteroatomen. Im einzelnen seien genannt Thiophenyl, Furyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl.

Als Heteroarylalkyl seien genannt Heteroarylmethyl, Heteroarylethyl mit bis zu 6 Ringatomen und N, O, S, insbesondere N als Heteroatomen.

Als Substituenten seien beispielhaft und vorzugsweise aufgeführt:
Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl; Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy und n-, i- und t-Butyloxy; Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n- und i-Propylthio und n-, i- und t-Butylthio; Halogenalkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor stehen, wie Trifluormethyl; Hydroxy; Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom; Cyano; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, wie Methylamino, Methyl-ethyl-amino, n- und i-Propylamino und Methyl-n-butylamino; Carboxyl; Carbalkoxy mit vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, wie Carbomethoxy und Carboethoxy; Sulfo ($-SO_3H$); Alkylsulfonyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl und

Ethylsulfonyl; Arylsulfonyl mit vorzugsweise 6 oder 10 Arylkohlenstoffatomen, wie Phenylsulfonyl sowie Heteroarylamino und Heteroarylalkylamino wie Chlorpyridylamino und Chlorpyridylmethylamino.

A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, die bevorzugt die bei R angegebenen Bedeutungen haben. A steht ferner für eine bifunktionelle Gruppe. Genannt sei gegebenenfalls substituiertes Alkylen mit 1-4, insbesondere 1-2 C-Atomen, wobei als Substituenten die weiter oben aufgezählten Substituenten genannt seien und wobei die Alkylengruppen durch Heteroatome aus der Reihe N, O, S unterbrochen sein können.

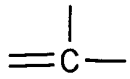
A und Z können gemeinsam mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei Alkyl der N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

Als Beispiele für den heterocyclischen Ring seien Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Hexahydro-1,3,5-triazin, Morpholin genannt, die gegebenenfalls bevorzugt durch Methyl substituiert sein können.

E steht für einen elektronentziehenden Rest, wobei insbesondere $NO_2$, CN, Halogenalkylcarbonyl wie 1,5-Halogen-$C_{1-4}$-carbonyl, insbesondere $COCF_3$ genannt seien.

X steht für -CH= oder -N=

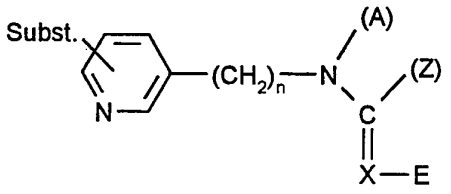
Z steht für gegebenenfalls substituierte Reste Alkyl, -OR, -SR, -NRR, wobei R und die Substituenten bevorzugt die oben angegebene Bedeutung haben.

Z kann außer dem obengenannten Ring gemeinsam mit dem Atom, an welches es gebunden ist und dem Rest 

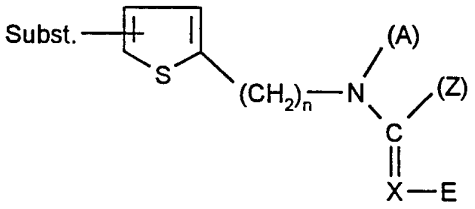
an der Stelle von X einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei die Alkyl oder N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

Als Beispiele für den heterocyclischen Ring seien Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Morpholin und N-Methylpiperazin genannt.

Als ganz besonders bevorzugt erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen seien Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III) genannt:




(II),




(III),

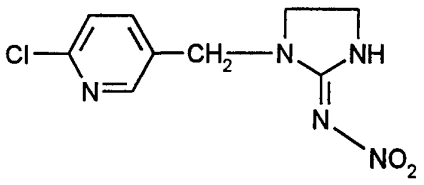
in welchen

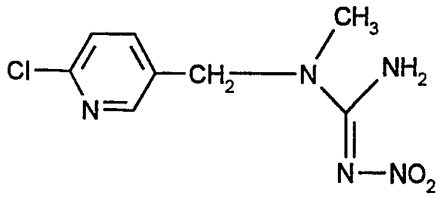
n für 1 oder 2 steht,

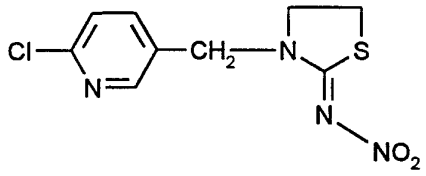
Subst. für einen der oben aufgeführten Substituenten, insbesonders für Halogen, ganz besondere für Chlor, steht,

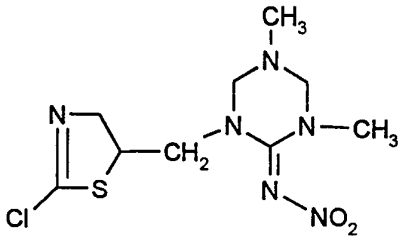
A, Z, X und E die oben angegebenen Bedeutungen haben,

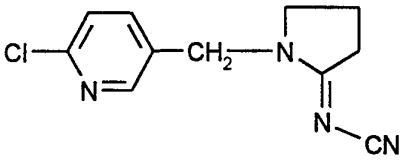
Im einzelnen seien folgende Verbindungen genannt:

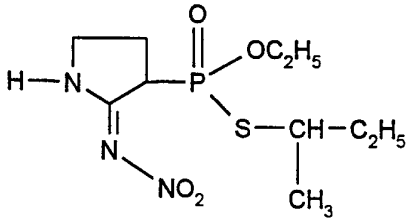


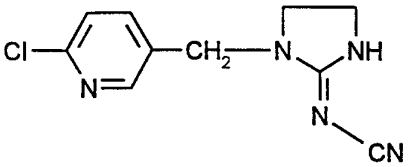


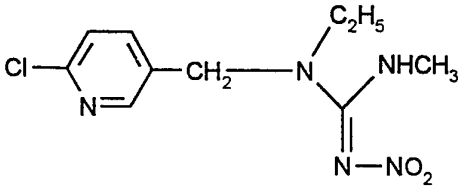


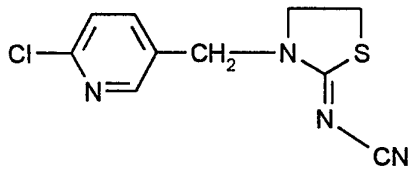


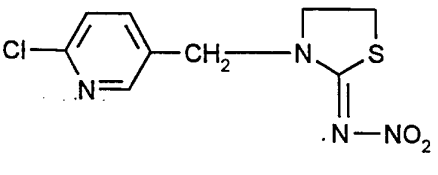


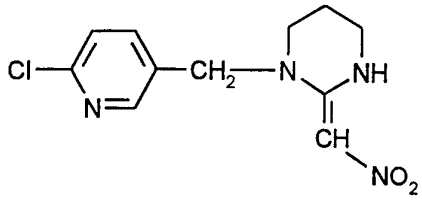


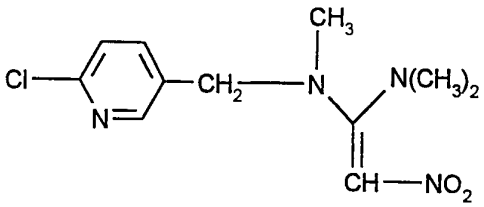


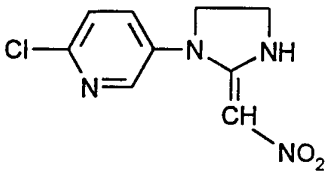


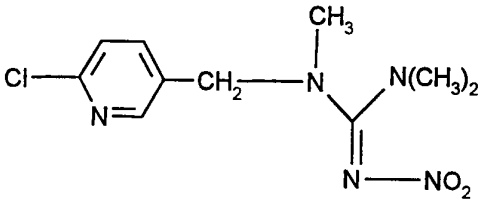


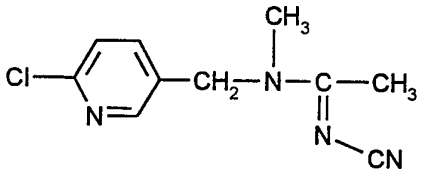


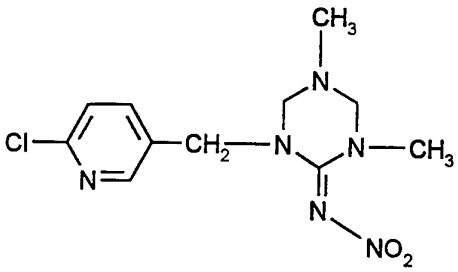


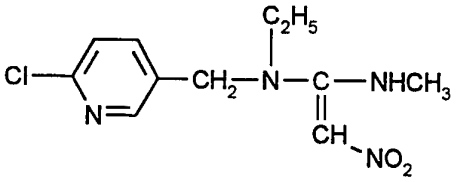


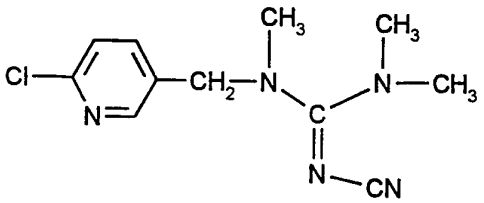


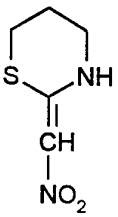


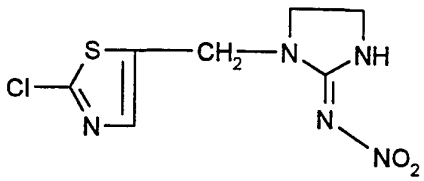


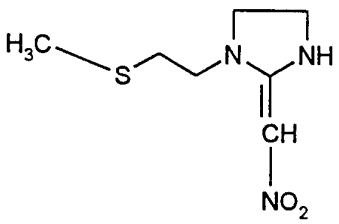


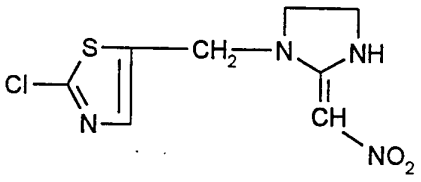












Die Wirkstoffgehalte liegen zwischen 0,01 bis 10 %, insbesondere zwischen 0,1 bis 2,5 %.

Als Düngemittelkomponente können verwendet werden organische und anorganische stickstoffhaltige Verbindungen wie Harnstoff, Harnstoff-Formaldehyd Kondensationsprodukte, Aminosäuren, Ammoniumsalze und Nitrate, ferner Kaliumsalze (bevorzugt Chloride, Sulfate, Nitrate) und Phosphorsäure bzw. Salze der Phosphorsäure (bevorzugt Kaliumsalze und Ammoniumsalze). Des weiteren können die Dünger Salze von Mikronährstoffen (bevorzugt Mangan, Magnesium, Eisen, Bor, Kupfer, Zink, Molybdan und Kobalt) sowie Pflanzenhormone enthalten (z.B. Vitamin B1 und Indol-III-Essigsäure). Bevorzugt eingesetzt werden die handelsüblichen Volldünger.

Die Hauptdüngerbestandteile Stickstoff, Kalium und Phosphor können in weiten Grenzen variiert werden. Üblicherweise werden Gehalte von 1 bis 30 % Stickstoff (bevorzugt 5 bis 20 %), 1 bis 20 % Kalium (bevorzugt 3 bis 15 %) und 1 bis 20 % Phosphor (bevorzugt 3 bis 10 %) verwendet. Die Mikroelementgehalte liegen meist im ppm Bereich, bevorzugt 1 bis 1000 ppm.

Als Klebemittel seien genannt Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Styrol-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere, Polyethylenglycol oder anorganische Klebemittel wie Gips oder Zement. Sie liegen in der Mischung in Konzentrationen von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 20 Gew.-% vor.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, außerdem Calciumphosphat bzw. Calciumhydrogenphosphat. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel.

Weitere Hilfsstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen sind Sprengmittel und Tenside.

Sprengmittel werden eingesetzt, um die Wirkstofffreigabe in Erdreichen zu fördern. Verwendung finden einzeln oder in Kombination Maisstärke, vernetztes Polyvinylpyrrolidon und spezielle Zellulosen. Die Sprengmittel liegen in Kozentrationen von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 % Gew.-%, vor.

Tenside werden eingesetzt, um die bioligische Wirksamkeit des Wirkstoffs durch Solubilisieren zu verbessern, ihr Gehalt liegt zwischen 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%. Geeignet sind nichtionische Tenside vom Typ Alkyl-Aryl-ethoxylate.

Die Mischungen aus Wirkstoff, Düngemitteln, Klebemittel, Hilfsmittel und Inertstoffen werden intensiv vermischt und über einen Extruder in Stäbchen von 3 bis 10 mm Durchmesser, bevorzugt 6 bis 8 mm und 1 bis 10 cm Länge, bevorzugt 3 bis 6 cm, verpreßt. Alternativ kann die Mischung auch über eine Tablettenpresse in die gewünschte Stäbchenform gebracht werden. Es ist auch möglich, zunächst wirkstofffreie Stäbchen oder Tabletten herzustellen und diese im zweiten Schritt mit einer Lösung des Wirkstoffs zu überziehen. Dieses nachträgliche "Coaten" ist auch vorteilhaft anwendbar zum Wirkstoffauftrag auf Düngergranulate.

**Beispiele**

Eine Mischung aus

1. 0,25 % Imidacloprid
2,40 % Pyrrolidon-Styrol-Copolymerisat
2,30 % Tristyrylphenyl-16-ethoxylat
0,80 % Talkum A
5,00 % Maisstärke
38,00 % Volldünger Triabon (BASF)
40,00 % Kaolin
ca. 11,00 % Wasser

wird in einem Kneter gründlich vermischt und anschließend in einem Extruder zu ca. 6 mm Durchmesser Stäbchen verpreßt, die auf ca. 4 cm Länge geschnitten werden. Nach dem Trocknen (40°C, 6 Stunden) haben die Stäbchen die gewünschte Festigkeit.

2. 2,5 % Imidacloprid
4,8 % Pyrrolidon-Styrol-Copolymerisat
2,3 % Tristyrylphenyl-16-ethoxylat
0,8 % Talkum
5,0 % Maisstärke
36,0 % Volldünger Nitrophoska-permanent
38,0 % Kaolin
ca. 11,0 % Wasser

Herstellung wie Beispiel 1.

3. Eine Mischung wie Beispiel 1 bzw. 2 wird ohne Wasser in einer Tablettenpresse in die gewünschte Form gebracht.

4. Die Volldünger Triabon bzw. Nitrophoska-permanent werden in handelsüblicher, granulierter Form, in einem Freifallmischer mit einer Lösung von

Imidocloprid in Aceton besprüht und getrocknet. Der Wirkstoff befindet sich auf der Granulatoberfläche.

Die erfindungsgemäßen Düngemischungen eignen sich zur Bekämpfung von Insekten, die im Gartenbau, in der Landwirtschaft und in Forsten vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

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

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

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spec.

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

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

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.

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

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

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trichodectes spp., Damalinea spp..

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci.

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

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp..

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Spodoptera exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

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

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

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp.,

Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tanaus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Bevorzugt hervorzuheben sei die Wirkung gegen Blattläuse und weiße Fliege im Erwerbsgartenbau und Hobbygartenbau.

Die erfindungsgemäßen Formkörper werden in einer Dosis angewendet, so daß pro Liter behandelter Erde oder Nährmedium ca. 1 bis 2000 mg Wirkstoff, bevorzugt 1 bis 100 mg Wirkstoff, besonders bevorzugt 1 bis 50 mg Wirkstoff, eingesetzt werden.

**Beispiel**

Je 10 Pflanzen Weihnachtsstern, die stark mit weißer Fliege befallen waren, wurden mit verschiedenen Formulierungen des Wirkstoffs Imidacloprid behandelt. Die Wirkung wurde 18 bis 70 Tage nach der Behandlung beobachtet. Folgende Behandlungen werden durchgeführt:

A: Imidacloprid-Granulat 5 % in einer Dosis von 50 mg/l Erde wurde in die Oberfläche der Pflanzerde eingearbeitet.

B: Imidacloprid-Granulat 5 % in einer Dosis von 25 mg/l Erde wurde in die Oberfläche der Pflanzerde eingearbeitet.

C: Imidacloprid-Granulat 5 % in einer Dosis von 5 mg/l Erde wurde in die Oberfläche der Pflanzerde eingearbeitet.

D: Stäbchen aus Triabon mit 2,5 % Imidacloprid der Zusammensetzung 1 (oben) wurden in einer Dosis von 50 mg/l Erde in die Pflanzerde gesteckt.

E: Stäbchen aus Triabon mit 2,5 % Imidacloprid der Zusammensetzung 1 (oben) wurden in einer Dosis von 25 mg/l Erde in die Pflanzerde gesteckt.

F: Stäbchen aus Triabon mit 2,5 % Imidacloprid der Zusammensetzung 1 (oben) wurden in einer Dosis von 5 mg/l Erde in die Pflanzerde gesteckt.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

| Behandlung | Ergebnis nach Tagen in % Wirkung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 18 | 22 | 28 | 42 | 49 | 70 |
| A | 22 | 85 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B | 14 | 76 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| C | 13 | 56 | 60 | 75 | 79 | 95 |
| D | 9 | 78 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| E | 4 | 64 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| F | 0 | 52 | 98 | 100 | 100 | 100 |

100 % bedeutet volle Wirkung, 0 % bedeutet keine Wirkung.

**Patentansprüche**

1. Formstabile Mischungen aus Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten, Düngemitteln, Klebemitteln sowie gegebenenfalls Hilfs- und Trägerstoffen in Form von Stäbchen, Platten, Tabletten oder Granulaten.

2. Verfahren zur Steigerung der Wirkung aus Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man sie in Form formstabiler Mischungen mit Düngemitteln, Klebemitteln sowie gegebenenfalls Hilfs- und Trägerstoffen einsetzt.

3. Verfahren zur Herstellung formstabiler Mischungen aus Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten und Düngemitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man sie mit Klebstoffen sowie gegebenenfalls Hilfs- und Trägerstoffen vermischt und in die gewünschte Form preßt oder extrudiert.

4. Verwendung formstabiler Mischungen aus Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptorn von Insekten, Düngemitteln, Klebemitteln sowie gegebenenfalls Hilfs- und Trägerstoffen zum langanhaltenden Schutz von Pflanzen vor Insektenschäden, indem man diese Mischungen in das Nährmedium der Pflanzen einbringt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr al Application No
PCT/EP 95/01222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C05G3/02 C05G5/00 A01N61/00 A01N51/00 A01N25/34
A01N25/12

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 6 C05G 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 7, 13 August 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 58019f, see abstract & JP-A-02 038 393 (KURARAY CO., LTD) | 1-4 |
| X | & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14 no. 197 (C-712) [4140] & JP,A,02 038393 (KURARAY CO LTD) see abstract | 1-4 |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 11, 12 March 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 97574g, see abstract & JP-A-01 157 492 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD & MITSUBISHI KASEI CORP.) | 1-4 |

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 31 July 1995 | 14. 08. 95 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| 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 | Muellners, W |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | CH-A-116 534 (CH. KÖNIG ET AL.) 1 September 1926<br>see the whole document | 1-4 |
| X | CH-A-82 740 (E.SIEGRIST) 16 March 1920<br>see the whole document | 1-4 |
| X | EP-A-0 555 931 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 18 August 1993<br>see page 4, line 1 - line 32<br>see page 6, line 10 - line 30 | 1-4 |
| A | DD-A-235 020 (VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD) 23 April 1986<br>see page 1 - page 3, paragraph 2 | 1-4 |
| A | DE-A-38 21 790 (SHELL AGRAR GMBH & CO KG) 11 January 1990<br>see column 1 - column 3, line 50 | 1-4 |
| A | DE-A-32 47 918 (BASF AG) 28 June 1984<br>see claims | 1-4 |
| A | BRIGHTON CROP PROTECTION CONFERENCE-PESTS AND DISEASES,<br>no. 1, 1990 THORNTON HEATH, GB; ,<br>pages 21-28,<br>A.ELEBRT ET AL. 'Imidacloprid, a Novel Nitromethylene Analohue Insecticide for Crop Protection'<br>see the whole document | 1-4 |
| A | PFLANZENSCHUTZ-NACHRICHTEN BAYER,<br>vol. 44, no. 2, 1991 LEVERKUSEN,DE;,<br>pages 113-136,<br>A.ELBERT ET AL. 'Imidacloprid-a new systemic insecticide'<br>see pages 132-133, the abstract | 1-4 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 1,<br>2 July 1979<br>Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 1323y,<br>S.W. JONES ET AL. 'Interaction of insecticides with acetylcholine receptors'<br>see abstract<br>& NEUROTOXICOL. INSECTIC. PHEROMONES, [PROC. SYMP.] 1978, PUBL.,<br>1979 NEW YORK, US;,<br>pages 259-275, | 1-4 |

-/--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr al Application No
PCT/EP 95/01222

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 9, 27 August 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 69959r, R.D. O'BRIEN 'The interaction of pesticides with gates, receptors and enzymes of the nervous system' see abstract & ADV. PESTIC. SCI., PLENARY LECT. SYMP. PAP. INT. CONGR. PESTIC. CHEM. 4TH. 1978, PUBL., 1979 OXFORD, GB;, pages 449-457, ----- | 1-4 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr al Application No
PCT/EP 95/01222

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---|---|---|
| CH-A-116534 | | NONE | | |
| CH-A-82740 | | NONE | | |
| EP-A-555931 | 18-08-93 | CN-A- | 1075319 | 18-08-93 |
| | | JP-A- | 6025235 | 01-02-94 |
| | | US-A- | 5360906 | 01-11-94 |
| DD-A-235020 | | NONE | | |
| DE-A-3821790 | 11-01-90 | NONE | | |
| DE-A-3247918 | 28-06-84 | NONE | | |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01222

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C05G3/02 C05G5/00 A01N61/00 A01N51/00 A01N25/34
A01N25/12

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )
IPK 6 C05G 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 7, 13.August 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 58019f, siehe Zusammenfassung & JP-A-02 038 393 (KURARAY CO., LTD) | 1-4 |
| X | & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14 no. 197 (C-712) [4140] & JP,A,02 038393 (KURARAY CO LTD) siehe Zusammenfassung | 1-4 |
| | --- | |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 11, 12.März 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 97574g, siehe Zusammenfassung & JP-A-01 157 492 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD & MITSUBISHI KASEI CORP.) | 1-4 |
| | --- | |
| | -/-- | |

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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 |
|---|---|
| 31.Juli 1995 | 14. 08. 95 |

| Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016 | Muellners, W |

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| X | CH-A-116 534 (CH. KÖNIG ET AL.) 1.September 1926 siehe das ganze Dokument | 1-4 |
| X | CH-A-82 740 (E.SIEGRIST) 16.März 1920 siehe das ganze Dokument | 1-4 |
| X | EP-A-0 555 931 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 18.August 1993 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 32 siehe Seite 6, Zeile 10 - Zeile 30 | 1-4 |
| A | DD-A-235 020 (VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD) 23.April 1986 siehe Seite 1 - Seite 3, Absatz 2 | 1-4 |
| A | DE-A-38 21 790 (SHELL AGRAR GMBH & CO KG) 11.Januar 1990 siehe Spalte 1 - Spalte 3, Zeile 50 | 1-4 |
| A | DE-A-32 47 918 (BASF AG) 28.Juni 1984 siehe Ansprüche | 1-4 |
| A | BRIGHTON CROP PROTECTION CONFERENCE-PESTS AND DISEASES, Nr. 1, 1990 THORNTON HEATH, GB; , Seiten 21-28, A.ELEBRT ET AL. 'Imidacloprid, a Novel Nitromethylene Analohue Insecticide for Crop Protection' siehe das ganze Dokument | 1-4 |
| A | PFLANZENSCHUTZ-NACHRICHTEN BAYER, Bd. 44, Nr. 2, 1991 LEVERKUSEN,DE;, Seiten 113-136, A.ELBERT ET AL. 'Imidacloprid-a new systemic insecticide' siehe Seite 132-133, die Zusammenfassung | 1-4 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 1, 2.Juli 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 1323y, S.W. JONES ET AL. 'Interaction of insecticides with acetylcholine receptors' siehe Zusammenfassung & NEUROTOXICOL. INSECTIC. PHEROMONES, [PROC. SYMP.] 1978, PUBL., 1979 NEW YORK, US;, Seiten 259-275, | 1-4 |

-/--

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr ales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01222

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 9, 27.August 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 69959r, R.D. O'BRIEN 'The interaction of pesticides with gates, receptors and enzymes of the nervous system' siehe Zusammenfassung & ADV. PESTIC. SCI., PLENARY LECT. SYMP. PAP. INT. CONGR. PESTIC. CHEM. 4TH. 1978, PUBL., 1979 OXFORD, GB;, Seiten 449-457, ----- | 1-4 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 95/01222

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|---|
| CH-A-116534 | | KEINE | | |
| CH-A-82740 | | KEINE | | |
| EP-A-555931 | 18-08-93 | CN-A- | 1075319 | 18-08-93 |
| | | JP-A- | 6025235 | 01-02-94 |
| | | US-A- | 5360906 | 01-11-94 |
| DD-A-235020 | | KEINE | | |
| DE-A-3821790 | 11-01-90 | KEINE | | |
| DE-A-3247918 | 28-06-84 | KEINE | | |