

(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
17. Oktober 2019 (17.10.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/197637 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 43/12 (2006.01) *A01N 25/04* (2006.01)
A01N 43/90 (2006.01) *A01P 7/04* (2006.01)
A01N 47/06 (2006.01)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/059479

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. April 2019 (12.04.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
18167285.8 13. April 2018 (13.04.2018) EP

(71) Anmelder: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 1, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: **PERIS, Gorka**; Meerfeldstr. 11, 50737 Köln
(DE). **HAAS, Pierre, Philippe**; Mülheimer Straße 66,
51375 Leverkusen (DE). **HERRMANN, Stefan**; Virne-
burgstr. 4a, 40764 Langenfeld (DE).

(74) Anwalt: **BIP PATENTS**; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789
Monheim am Rhein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: HIGHLY LOADED FORMULATIONS WITH INSECTICIDES OF THE KETOENOL CLASS FOR USE IN DRIP AND DRENCH APPLICATIONS

(54) Bezeichnung: HOCHBELADENE FORMULIERUNGEN MIT INSEKTIZIDEN AUS DER KETOENOL-KLASSE ZUR VERWENDUNG BEI DRIP- UND DRENCH-APPLIKATIONEN

(57) Abstract: The present invention relates to solvent-free aqueous suspension concentrates having a high active ingredient concentration, a good biological effectiveness and good rheological stability, and to methods for the production thereof. The formulations according to the invention are suitable for use in the field of plant protection.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft lösemittelfreie wässrige Suspensionskonzentrate mit hoher Wirkstoffkonzentration, guter biologischer Wirksamkeit und guter rheologischer Stabilität, sowie Verfahren zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäßen Formulierungen eignen sich für den Bereich des Pflanzenschutzes.



WO 2019/197637 A1

Hochbeladene Formulierungen mit Insektiziden aus der Ketoenol-Klasse zur Verwendung bei Drip- und Drench- Applikationen

Die vorliegende Erfindung betrifft lösemittelfreie wässrige Suspensionskonzentrate mit hoher Wirkstoffkonzentration, guter biologischer Wirksamkeit und guter rheologischer Stabilität, sowie Verfahren zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäßen Formulierungen eignen sich für den Bereich des Pflanzenschutzes.

Wirkstoffe können prinzipiell auf viele verschiedene Arten formuliert werden, wobei die Eigenschaften der Wirkstoffe und Art der Formulierung Probleme hinsichtlich der Herstellbarkeit, Stabilität, Anwendbarkeit und Wirksamkeit der Formulierungen aufwerfen können. Außerdem sind bestimmte Formulierungen aus ökonomischen und ökologischen Gründen vorteilhafter als andere.

Formulierungen auf Wasserbasis haben in der Regel den Vorteil, dass sie einen geringen Anteil oder keinen Anteil an organischen Lösungsmitteln benötigen, wobei der Verzicht auf organische Lösemittel ökologische Vorteile bieten kann.

Andererseits besteht generell ein Bedarf an hochkonzentrierten Formulierungen von Wirkstoffen, weil die höhere Konzentration vielerlei Vorteile hat. Beispielsweise wird mit hochkonzentrierten Formulierungen ein geringerer Verpackungsaufwand nötig als mit niedrigkonzentrierten Formulierungen. Entsprechend reduziert sich der Aufwand für Herstellung, Transport (Menge und Frequenz) und Lagerung. Darüberhinaus vereinfacht sich z.B. die Zubereitung der in der Landwirtschaft eingesetzten Spritzbrühen durch die kleineren Mengen an beispielsweise Pflanzenschutzmitteln, welche gehandhabt werden müssen, wie z.B. beim Abfüll- und Mischvorgang. Zudem sind wasserkonzentrierte Formulierungen meist nicht nur höher konzentriert als organische, lösemittelhaltige Formulierungen, sondern auch ökologisch gewünscht, da sie frei von Lösemitteln sind. Darüber hinaus bieten hochkonzentrierte Formulierungen einen ökonomischeren Umgang mit inerten oder Trägermaterialien der Formulierungen.

Gleichzeitig darf die erhöhte Beladung mit AI (active Ingredient / Wirkstoff) nicht zu einer Abnahme der technischen Stabilität der Formulierung führen.

Hochkonzentrierte Suspensionskonzentrate (SC) sind aus ökonomischer und ökologischer Sicht daher bevorzugt.

Jedoch lassen sich einige Stoffe, wie etwa Herbizid Safener, auf Grund ihres niedrigen und breiten Schmelzbereichs sowie ihrer amorphen Struktur nicht direkt in Wasser geben, so dass sie zunächst in organischen Lösemitteln gelöst bzw. formuliert werden müssen. Sie werden dann beispielsweise als organische Dispersionen, wässrige Emulsion, Suspoemulsion, Kapselsuspension oder als Emulsionskonzentrat formuliert, wobei der niedrig schmelzende Wirkstoff gelöst bzw. emulgiert vorliegt. Nachteilig ist hierbei, dass durch die Zugabe von organischen Lösemitteln keine wässrigen

Dispersionen erhalten werden können, sondern sich wässrige Emulsionen oder Suspoemulsionen bilden, die deutlich instabiler in der Lagerung und meist auch niedriger konzentriert sind als reine wässrige Dispersionen. Bei der Weiterverarbeitung des Technischen Konzentrats zu einem wasserdispergierbarem Granulat bleiben bei den üblicherweise verwendeten Mineralölen als Lösemittel (wie beispielsweise Solvesso[®] 200 ND von ExxonMobil) bis zu 20 Gew.-% im Endprodukt zurück.

Darüber hinaus kann die Verwendung agrochemischer Formulierungen zur Bodenapplikation in Fällen vorteilhaft sein, in denen es vorteilhaft ist eine Exposition gegenüber Pflanzenschutzmitteln oberirdischer Pflanzenteile zu vermeiden oder aber einfach Drift (Verwehung des AI) und Exposition nicht gewünschter Flächen sowie dort lebende Fauna und Flora zu vermeiden. Die Gründe hierfür können in einer unzureichenden Pflanzenverträglichkeit der Formulierung oder auch in der Inkompatibilität mit anderen agrochemischen Produkten.

Die Bodenapplikation durch Drip oder Drench ist insbesondere bei systemisch wirkenden AI vorteilhaft, da sich ihre Wirkung auch in weit von der Wurzel, die die AI aufnimmt, entfernten Pflanzenteilen entfaltet.

Aus der WO 2006/089633 A2 sind flüssige Formulierungen bestimmter Ketoenol-Insektizide bekannt, die auf organischen Lösungsmitteln basieren und in Hydrokulturen gegen blattfressende und/oder blattsaugende Insekten angewendet werden können. Das in der WO 2006/089633 beschriebene Lösungsmittel Dimethylformamid ist jedoch als toxikologisch bedenklich einzuordnen und ist potentiell fortpflanzungsschädigend oder teratogen.

Weiterhin sind aus der WO 2009/115262 A1 wasserbasierte Dispersionen von Ketoenol-Insektiziden zur Bekämpfung von auf Blättern lebenden Insekten bekannt. Die beschriebenen Formulierungen besitzen eine maximale Beladung von 50 g/L (5%), wobei aus ökonomischen Gesichtspunkten eine höhere Beladung wünschenswert wäre. Die aus der WO 2009/115262 A1 bekannten Formulierungen sind jedoch für höhere Beladungen ungeeignet.

In der WO 2007/068428 A2 wird die Steigerung der Wirkung von Pflanzenschutzmitteln enthaltend Inhibitoren der Fettsäure-Biosynthese (beispielsweise phenylsubstituierte cyclische Ketoenole) durch die Zugabe von Ammonium-salzen und/ oder Phosphoniumsalzen oder durch die Zugabe von Ammonium- bzw. Phosphoniumsalzen und Penetrationsförderern, die entsprechenden Mittel, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Anwendung im Pflanzenschutz beschrieben.

Nachteilig an den aus dem Stand der Technik bekannten Formulierungen (ob als Suspensionskonzentrat oder wasserdispergierbares Granulat) ist, dass hohe Mengen an für die Umwelt und den Anwender unerwünschten organischen Lösemittel zur Lösung des Safeners verwendet werden müssen, während die Beladung mit AI und auch die biologische Wirkung unzureichend sind.

Es besteht somit nach wie vor Bedarf an neuen Formulierungen in Form von wässrigen Dispersionen (SC), die eine hohe Wirkstoffbeladung, bei guter Umweltverträglichkeit (keine oder minimale organische Lösungsmittel) und guter biologischer Wirkung sowie eine gute Bioverfügbarkeit der Wirkstoffe im Boden, bzw. bei Bodenapplikation aufweisen.

5

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, eine wäßrige Dispersion, vorzugsweise im wesentlichen frei von organischen Lösungsmitteln, bestimmter Ketoenol-Insektizide bereitzustellen, die eine hohe Wirkstoffbeladung, gute Umweltverträglichkeit und gute biologische Wirkung aufweisen.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit wäßrige Wirkstoffdispersionen (SC) mit den oben genannten Eigenschaften, sowie ein Verfahren zur Herstellung wässriger, lösungsmittelfreier Formulierungen (Dispersionen), und deren Anwendung als Insektizid.

Ferner wurde überraschenderweise gefunden, daß die biologische Aktivität der erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen mit steigendem pH-Wert verbessert werden kann.

15

Gegenstand der Erfindung sind deshalb insektizide Zusammensetzungen in Form hochkonzentrierter wässriger Suspensionskonzentrate enthaltend:

- a. mindestens ein Ketoenol-Insektizid
- b. mindestens ein Dispergiermittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der nicht-ionischen
20 Dispergiermittel und deren Salzen,
- c. mindestens einen pH-Puffer,
- d. mindestens einen Rheologie-Modifizierer,
- e. mindestens ein Frostschutzmittel,
- f. mindestens ein Biozid,
- 25 g. mindestens einen Entschäumer, und
- h. optional weitere Wirkstoffe und Adjuvantien, und
- i. Wasser

In der vorliegenden Erfindung können in Formeln, z.B. Formel (I), können gegebenenfalls substituierte Reste, sofern nichts anderes angegeben ist, einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

5 Ferner sind in den oben in der vorliegenden Erfindung genannten Vorzugsbereichen die verschiedenen Vorzugsebenen so zu verstehen, daß diese permutierend miteinander kombiniert werden können, in jedem Fall sind aber gleiche Vorzugsebenen und insbesondere die jeweils am meisten bevorzugte Ausführungsform / Vorzugsebene miteinander zu kombinieren und als solche Kombination auch offenbart.

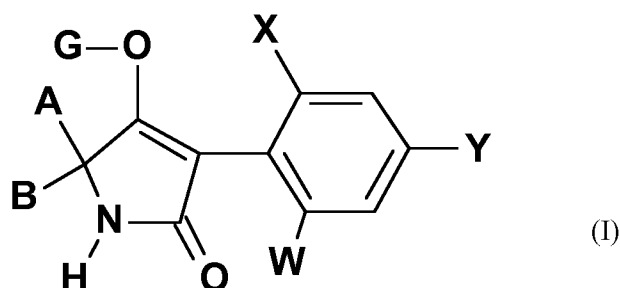
10 Ebenso sollen Zusammensetzungen wie oben beschrieben als offenbart angesehen werden, die nur aus den essentiellen Komponenten (nicht optionale Komponenten) bestehen.

Prozentzahlen sind – wenn nicht anders angegeben - als Gewichtsprozente zu verstehen, wobei sich die Gew-% der Zusammensetzungen zu 100 addieren.

Soweit nicht anders definiert bedeutet basisch im Sinne der vorliegenden Erfindung einen pH-Wert in wäßriger Lösung mit $\text{pH} > 7$.

15 a) Wirkstoff

In einer bevorzugten Ausführungsform ist Komponente a) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein Ketoenol auf Basis von Tetramsäuren, vorzugsweise Verbindungen der Formel (I)



20 in welcher

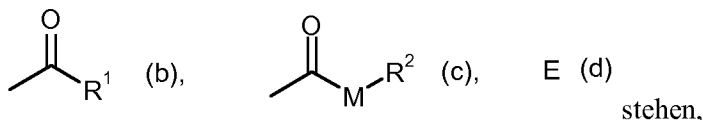
W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Chlor, Brom, Jod oder Fluor stehen,

X für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Brom oder Jod steht,

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C_3 - C_6 -Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl-substituierte

Alkylendioxyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, ein 5-Ring- oder 6-Ringketal bildet,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



5 in welchen

E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl steht,

R² für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl steht.

10 Besonders bevorzugt einsetzbar sind Tetramsäurederivate der oben genannten Formel (I), in welcher die Reste die folgende Bedeutung haben:

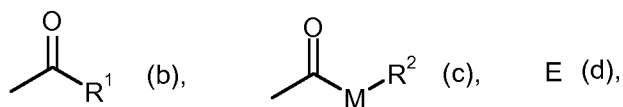
W steht besonders bevorzugt für Methyl,

X steht besonders bevorzugt für Chlor oder Methyl, (besonders bevorzugt für Methyl),

Y steht besonders bevorzugt für Chlor, Brom oder Methyl,

15 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, welches mit einer Alkylendioxyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, ein 5-Ring- oder 6-Ringketal bildet,

G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



20 in welchen

M für Sauerstoff steht,

E für ein Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht, (hervorgehoben für Natrium oder Kalium)

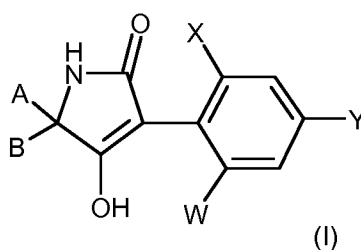
R^1 steht besonders bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_4 -Alkyl,

R^2 steht besonders bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_4 -Alkyl.

Hervorgehoben bevorzugt einsetzbar sind Tetramsäurederivate der oben genannten Formel (I) mit $G =$ Wasserstoff (a).

- 5 Ebenfalls hervorgehoben bevorzugt einsetzbar sind Tetramsäurederivate der oben genannten Formel (I) mit $G = E$ (d).

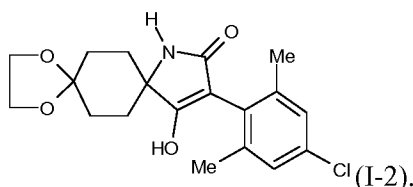
Insbesondere bevorzugt einsetzbar sind Tetramsäurederivate der oben genannten Formel (I), in welcher die Reste die folgende Bedeutung haben:



Bsp.-Nr.	W	X	Y	A	B	bekannt aus WO 06/089633; Bsp.-Nr.
I-1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O		I-1-a-2
I-2	CH ₃	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O		I-1-a-4
I-3	CH ₃	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O		I-1-a-26
I-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₃ -O		I-1-a-18

I-5	CH ₃	CH ₃	Cl	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array} $	I-1-a-14
I-6	CH ₃	CH ₃	Br	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array} $	I-1-a-19

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist Komponente a) eine Verbindung der Formel



Die Verbindung I-2 wird bevorzugt in Form ihrer thermodynamisch stabilsten polymorphen Struktur eingesetzt. Diese Kristallstruktur sowie weitere physikalische Daten wurden wie folgt bestimmt:

Probenvorbereitung:

Die Verbindung I-2 (C₁₉H₂₂ClNO₄ / MW = 363.84 g/mol) wurde aus Methanol kristallisiert und bei Raumtemperatur getrocknet, wobei Modifikation A erhalten wurde.

Die Modifikation A von I-2 kann durch Röntgen-Pulver-Diffraktometrie auf Basis der entsprechenden Beugungsdiagramme charakterisiert werden, die bei 25°C und mit Cu-Kα 1 Strahlung (1.5406 Å) aufgenommen wurden (FIGUR 1).

Die Modifikation A gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt mindestens 3, bevorzugt mindestens 5, weiter bevorzugt mindestens 7, noch weiter bevorzugt mindestens 10, und am meisten bevorzugt alle Reflexionen, wie sie in Tabelle 2a wiedergegeben werden:

Die Modifikation A gemäß der vorliegenden Erfindung ist weiterhin durch das Röntgenbeugungsdiagramm dargestellt in Figur I charakterisiert.

Kristallographische Untersuchungen an Einkristallen der Modifikation A zeigten, daß die Kristallstruktur monoklin ist. Die Elementarzelle hat die Raumgruppe P2₁/c.

Tabelle 1: Kristallographische Eigenschaften der Modifikation A

Parameter	<i>Modifikation A</i>
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a in Å	11.66544(14)
b in Å	9.50603(10)
c in Å	16.66907(19)
α	90
β	110.2045(13)
γ	90
Z	4
Dichte (berechnet)	1.393 g/cm ³

a, b, c = Länge der Seiten der Elementarzelle

α , β , γ = Winkel der Elementarzelle of the unit cell

5 Z = Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle

Tabellen 2a/b: Kristallographische Daten / Reflexe[°2Theta] der Modifikation A

2a	2b
[°2Theta]	Reflexe [°2Theta]
Modifikation A	Modifikation A
11,3	8,0
14,6	10,8
16,0	11,3
20,1	12,2
21,7	14,6
22,7	16,0
23,1	17,6
24,5	18,4
28,2	19,4
29,0	20,1
	21,7
	22,7
	23,1
	23,8
	24,5
	25,9
	26,4
	28,2
	29,0
	29,4
	30,1
	30,6
	32,2
	36,2
	37,4
	38,2
	39,1

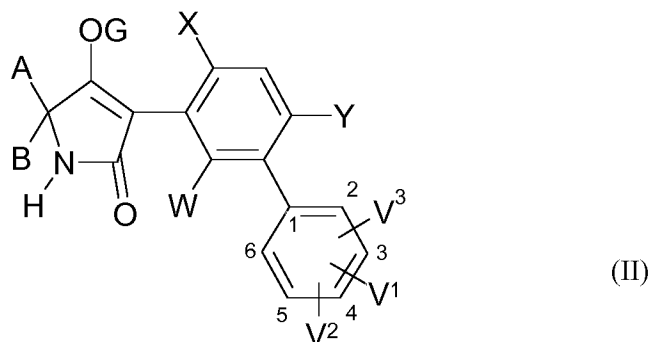
Die polymorphe Form der Modifikation A von I-1 kann durch IR-Spektroskopie anhand des entsprechenden Spektrums bestimmt werden, das bei 25°C unter Verwendung eines Diamant-ATR

Gerätes bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} (FIGUR 2) aufgenommen wurde. Die Modifikation A der vorliegenden Erfindung zeigt mindestens 3, bevorzugt mindestens 5, weiter bevorzugt mindestens 7, und besonders bevorzugt alle Banden, wie sie in Figur 2 zu sehen und in Tabelle 2c beschrieben sind.

Tabelle 2c) IR-Banden [cm^{-1}]

Bandenmaxima[cm^{-1}]	Bandenmaxima[cm^{-1}]
Modifikation A	
3378	1133
2969	1109
2955	1088
2943	1045
2924	1036
2876	1027
2858	1015
2326	997
1637	980
1592	965
1575	946
1564	936
1470	903
1444	869
1438	856
1428	821
1394	783
1372	769
1344	748
1325	704
1317	691
1297	659
1272	639
1247	625
1194	573
1157	563
	553

In einer alternativen Ausführungsform handelt es sich bei Komponente a) um Tetransäuren der Formel (II)



5 in welcher

W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Chlor, Brom, Jod oder Fluor stehen,

X für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Chlor, Brom oder Jod steht,

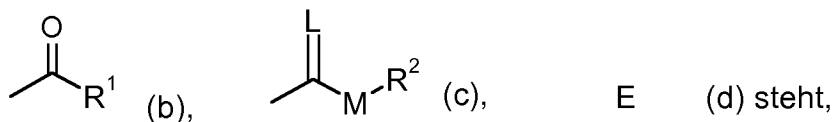
V¹ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano steht,

10 V² für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

V³ für Wasserstoff oder Halogen steht,

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für gesättigtes C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, worin ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach durch C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkyloxy-C₁-C₆-alkyl substituiert ist,

15 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl steht,

R² für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl steht.

5 Besonders bevorzugt einsetzbar sind Tetramsäurederivate der oben genannten Formel (I), in welcher die Reste die folgende Bedeutung haben:

W steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl,

X steht besonders bevorzugt für Chlor oder Methyl,

Y steht besonders bevorzugt für Wasserstoff

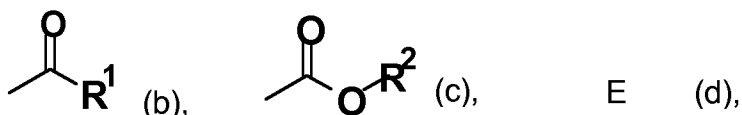
10 V¹ steht besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor, (hervorgehoben für Fluor oder Chlor in der 4-Position),

V² steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Fluor (hervorgehoben für Fluor in der 3-Position),

V³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Fluor (hervorgehoben für Fluor in der 5-Position),

15 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, in welchem ein Ringglied durch Sauerstoff ersetzt ist,

G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

20 E besonders bevorzugt für ein Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht, (hervorgehoben für Natrium oder Kalium),

R¹ besonders bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl steht,

R² besonders bevorzugt für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl steht.

Hervorgehoben bevorzugt einsetzbar sind Tetramsäurederivate der oben genannten Formel (I) mit G = Wasserstoff (a).

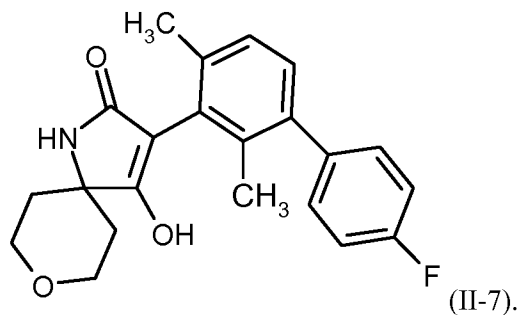
Ebenfalls hervorgehoben bevorzugt einsetzbar sind Tetramsäurederivate der oben genannten Formel (I) mit $G = E$ (d).

Insbesondere bevorzugt einsetzbar sind Tetramsäurederivate der oben genannten Formel (II), in welcher die Reste die folgende Bedeutung haben:

5

Bsp.- Nr.	A B	W	X	Y	V ¹	V ²	V ³	G	bekannt aus WO 08/067911
II- 1	-(CH ₂) ₂ -O- (CH ₂) ₂ -	H	Cl	H	4-F	H	H	H	I-1-a-13
II-2	-(CH ₂) ₂ -O- (CH ₂) ₂ -	H	Cl	H	4-F	3-F	H	H	I-1-a-21
II-3	-(CH ₂) ₂ -O- (CH ₂) ₂ -	H	Cl	H	4-F	3-F	5-F	H	I-1-a-30
II-4	-(CH ₂) ₂ -O- (CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	H	4-F	H	H	H	I-1-a-1
II-5	-(CH ₂) ₂ -O- (CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	H	4-F	3-F	H	H	I-1-a-3
II-6	-(CH ₂) ₂ -O- (CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	H	4-F	3-F	5-F	H	I-1-a-28
II-7	-(CH ₂) ₂ -O- (CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	4-F	H	H	H	I-1-a-4
II-8	-(CH ₂) ₂ -O- (CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	4-F	3-F	H	H	I-1-a-5
II-9	-(CH ₂) ₂ -O- (CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	4-F	3-F	5-F	H	I-1-a-25

In einer besonders bevorzugten alternativen Ausführungsform ist a)



b) Dispergiermittel

Geeignete anionische Dispergiermittel b1) wie Emulgatoren, Tenside, Netzmittel und Dispergatoren sind beispielweise Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonaten, Sulfaten, Phosphaten, Carboxylaten und deren Mischungen wie z.B. die Salze der Alkylsulphonsäuren oder Alkylphosphorsäuren sowie Alkylarylsulphon- oder Alkylarylphosphorsäuren, Diphenylsulfonate, alpha-Olefinsulfonate, Ligninsulfonate, Sulfonate von Fettsäuren und Ölen, Sulfonate von ethoxylierten Alkylphenolen, Sulfonate von alkoxylierten Arylphenolen, Sulfonate von kondensierten Naphthalinen, Sulfonate von Dodecyl- und Tridecylbenzolen, Sulfonate von Naphthalinen und Alkyl-naphthalinen, Sulfosuccinate oder Sulfosuccinamate. Beispiele für Sulfate sind Sulfate von Fettsäuren und Ölen, von ethoxylierten Alkylphenolen, von Alkoholen, von ethoxylierten Alkoholen oder von Fettsäureestern. Beispiele für Phosphate sind Phosphatester. Beispiele für Carboxylate sind Alkylcarboxylate sowie carboxylierte Alkohol- oder Alkylphenolethoxylate. Ebenfalls geeignet ist die Gruppe der anionischen Emulgatoren der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze der Polystyrolsulfonsäuren, Salze der Polyvinylsulphonsäuren, Salze der Alkyl-naphthalinsulphonsäuren, Salze von Alkyl-naphthalinsulphonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukte, Salze von Kondensationsprodukte der Naphthalinsulphonsäure, Phenolsulphonsäure und Formaldehyd. Beispiele sind Kalziumdodecylbenzensulfonat wie Rhodocal® 70/B (Solvay), Phenylsulfonat CA100 (Clariant) oder Isopropylammoniumdodecylbenzenesulfonate wie Atlox® 3300B (Croda).

Weitere typische Vertreter sind unter anderem Phenylsulfonat CA (Ca-Dodecylbenzolsulfonat), Soprophor®-Typen (gegebenenfalls veresterte Derivate von Tristyrylphenol-Ethoxylaten), Emulsogen® 3510 (alkyliertes EO/PO Copolymerisat), Emulsogen® EL 400 (ethoxyliertes Ricinusöl), Tween®-Typen (fettacylierte Sorbitan-Ethoxylate), Calsogen® AR 100 (Ca-Dodecylbenzolsulfonat). Bevorzugt sind Kombinationen aus Salzen alkylierter aromatischer Sulfonsäuren, wie Phenylsulfonat Ca und/oder Calsogen® AR 100, mit alkylierten Copolymerisaten aus Ethylen- und Propylenoxid, wie Emulsogen® 3510. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus Salzen der Dodecylbenzolsulfonsäure, wie Calsogen® AR 1 00 mit alkyliertem Copolymerisat aus Ethylen- und Propylenoxid, wie Emulsogen® 3510.

Beispiele für weitere anionische Dispergiermittel b1) aus der Gruppe der Naphthalinsulfonate sind Galoryl® MT 800 (Natrium-Dibutyl-naphthalinsulfonsäure), Morwet® IP (Natriumdiisopropyl-naphthalinsulfonat) und Nekal® BX (Alkyl-naphthalinsulfonat). Beispiele für anionische Tenside aus der Gruppe der Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonaten mit Formaldehyd sind Galoryl® DT 201 (Naphthalinsulfonsäure Hydroxypolymer mit Formaldehyd und Methylphenol Natriumsalz), Galoryl® DT 250 (Kondensationsprodukt aus Phenol- und Naphthalinsulfonaten), Reserve® C (Kondensationsprodukt aus Phenol- und Naphthalinsulfonaten) oder Morwet® D-425, Tersperse® 2020. Bevorzugt sind 1,2 mit Di-Butyl- oder Di-Isobutyl-substituierte

Naphthalinsulfonate, wie z.B. Produkte wie Galoryl[®] MT 800 (CFPI-Nufarm) und Necal[®] BX (BASF). Weitere typische Tenside sind Soprophor[®] 3D33, Soprophor[®] 4D384, Soprophor[®] BSU, Soprophor[®] CY/8 (Solvay) und Hoe[®] S3474 und in Form der Sapogenat[®] T-Produkte (Clariant), beispielsweise Sapogenat[®] T 100.

- 5 Als nichtionische Dispergiermittel b2) wie Emulgatoren, Netzmittel, Tenside und Dispergatoren kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen vorhandene oberflächenaktive Substanzen in Frage. Beispielfhaft genannt seien ethoxylierte Nonylphenole, Umsetzungsprodukte von linearen oder verzweigten Alkoholen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere, Endgruppen-verschlossene und nicht Endgruppen-verschlossene
- 10 alkoxylierte lineare und verzweigte, gesättigte und ungesättigte Alkohole (z.B. Butoxypolyethylenpropylenglycole), Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere, Polyethylenglykole und Polypropylenglykole, weiterhin Fettsäureester, Fettsäurepolyglykoetherester, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfate, ethoxylierte Arylalkylphenole, wie zum Beispiel Tristyryl-phenol-ethoxylat
- 15 mit durchschnittlich 16 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül, weiterhin ethoxylierte und propoxylierte Arylalkylphenole sowie sulfatierte oder phosphatierte Arylalkylphenol-ethoxylate bzw. -ethoxy- und -propoxylate. Besonders bevorzugt sind Tristyryl-phenol-alkoxylate und Fettsäurepolyglykoetherester. Ganz besonders bevorzugt sind Tristyryl-phenol-ethoxylate, Tristyryl-phenol-ethoxy-propoxylate und Ricinusölpolyglykoetherestern, jeweils einzeln oder in Mischungen. Hinzu kommen gegebenenfalls
- 20 Additive, wie Tenside oder Ester von Fettsäuren, die zur Verbesserung der biologischen Wirksamkeit beitragen. Geeignete nichtionische Emulgatoren b2) sind beispielsweise Soprophor[®] 796/P, Lucramul[®] CO30, Lucramul[®] HOT, Lucramul[®] PSI 100, Lucramul[®] PS 29 oder Synperonic[®] T304.

Geeignete nicht-ionische Dispergatoren b2) können ebenfalls ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylalkohol, Co-Polymer aus PVP und

25 Dimethylaminoethylmethacrylat, butyliertes PVP, Co-Polymer aus Vinylchlorid und Vinylacetat, und partiell hydrolysiertem Vinylacetat, Phenolharze, modifizierte Cellulose Typen wie beispielsweise Luviskol[®] (Polyvinylpyrrolidon), Mowiol[®] (Polyvinylalkohol) oder modifizierte Cellulose. Bevorzugt sind Polyvinylpyrrolidon-Typen, besonders bevorzugt sind Typen von niedrigem Molekulargewicht wie Luviskol[®] K30 oder Sokalan[®] K30.

- 30 Als weitere nicht-ionische Emulgatoren b2) aus der Gruppe der Di- und Tri-block-copolymere aus Alkylenoxiden kommen z.B. Verbindungen in Frage, die auf Basis von Ethylen- und Propylenoxid aufgebaut sind, mit mittleren Molmassen zwischen 200 und 10000, bevorzugt 1000 bis 4000 g/mol, wobei der Massenanteil des polyethoxylierte Blocks zwischen 10 und 80% variiert, wie z.B. Synperonic[®] PE-Reihe (Uniqema), Pluronic[®] PE-Reihe (BASF), VOP[®] 32- oder Genapol[®] PF-Reihe
- 35 (Clariant).

Besonders bevorzugt werden nicht-ionische Dispergiermittel verwendet, besonders bevorzugt nicht-ionische Dispergiermittel auf Basis von Tristyrolphenol-polyethyleneglycolethern, z.B. Lucramul PS 29, und Polyethylenoxid modifizierten Poly(methyl methacrylat)-Methacrylsäuren, z.B. Atlox® 4913.

c) pH-Puffer

- 5 Als pH-Puffer kommen die handelsüblichen pH-Puffer in Betracht wie Beispielsweise Citrat, Phosphat und Acetat. Bevorzugt werden pH-Puffer mit einem $\text{pH} \leq 7$ verwendet (gemessen in wässriger Lösung mit Wasserstoffelektrode).

Vorzugsweise werden pH-Puffer auf Citrat- und Phosphatbasis verwendet.

d) Rheologie-Modifizierer

- 10 Als Rheologie-Modifizierer c) kommen organische Verdicker sowie anorganische Verdicker in Frage. Organische Verdicker kommen als organisch natürliche bzw. biotechnologisch modifizierte oder organisch synthetische Verdicker in Frage. Typische synthetische Verdicker sind Rheostrux® (Croda), Thixin®- oder Thixatrol®-Reihe (Elementis). Diese sind typischerweise auf Basis von Acrylaten. Typische organische Verdicker sind auf Basis von Xanthan oder Cellulose (wie etwa Hydroxyethyl oder
15 Carboxymethylcellulose) oder einer Kombination davon oder aus der Klasse der anionischen Polysaccharide, welche als repetitive Grundeinheit in der Hauptkette vier Zuckermoleküle (Glucose, Glucuronsäure, Glucose, Rhamnose) enthalten. Weitere typische Vertreter sind auf Basis von Cellulose oder Lignin. Bevorzugt werden natürliche modifizierte Verdicker auf Basis von Xanthan verwendet. Typische Vertreter sind beispielsweise Rhodopol® (Solvay) und Kelzan® (Kelco Corp.) sowie
20 Satiaxane® (Cargill). Bevorzugt sind ebenfalls Kieselsäuren und Attapulgit.

Besonders bevorzugt wird Xanthan als Rheologie-Modifizierer verwendet.

e) Frostschutzmittel

- Geeignete Frostschutzmittel sind solche aus der Gruppe der Harnstoffe, Diole und Polyole, wie Ethylenglycol und Propylenglycol, Glycerin bevorzugt Propylenglycol oder Glycerin, besonders
25 bevorzugt Glycerin.

f) Biozide

Als Biozide werden vorzugsweise Biozide auf Basis von Isothiazolinonen verwendet, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die aus Benzisothiazolinon, Chlormethylisothiazolinon, Methylisothiazolinon, sowie Mischungen daraus besteht.

Besonders bevorzugt sind Biozide auf Basis von 1,2-benzisothiazolin-3-one und Chlormethylisothiazolinon,

Geeignete Biozide sind z.B. Produkte wie Acticide® MBS (Biozid, Thor Chemie), CIT, MIT oder BIT wie etwa Proxel® GXL (BIT), Acticide® SPX (MIT, CIT), Kathon CGI.

5 g) Entschäumer

Geeignete Entschäumer sind oberflächenaktive Verbindungen auf Silikon- bzw. Silanbasis wie die Tegopren®-Produkte (Goldschmidt), die SE®-Produkte (Wacker), sowie die Bevaloid®- (Kemira), Rhodorsil®- (Solvay) und Silcolapse®-Produkte (Blustar Silicones) bevorzugt sind SE®- (Wacker), Rhodorsil®- und Silcolapse®-Produkte, besonders bevorzugt sind Entschäumer auf Silikonbasis, z.B.

10 Produkte wie Silcolapse® 5020.

h) optional weitere Wirkstoffe und Adjuvantien

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten gegebenenfalls weitere Formulierungsmittel (h), z.B. gegebenenfalls Stoffe aus den Gruppen der Antioxydantien, der Farbstoffe und/oder der inerten Füllmaterialien, Penetrationsförderer, sowie weitere, vorzugsweise insektizide, Wirkstoffe.

15 Als Antioxydantien kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt ist Butylhydroxytoluol.

Als Farbstoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien Titandioxid, Farbruß, Zinkoxid und Blaupigmente sowie Permanentrot FGR.

20 Als Penetrationsförderer kommen im vorliegenden Zusammenhang z.B. Polyalkoxytriglyzeride in Betracht. Polyalkoxytriglyzeride können durch Alkoxylierung von Triglyzeriden hergestellt werden. Die Alkoxylierung von Triglyzeriden führt zu Stoffgemischen, wobei 1 bis 3 der Seitenketten alkoxyliert werden. Bei der Alkoxylierung kann man unterscheiden zwischen Ethoxylierung, Propoxylierung, Butoxylierung oder eine Mischung dieser Prozesse. Die Länge der unmodifizierten Seitenketten kann
25 für jede der Seitenketten unabhängig von den anderen Seitenketten im selben Molekül variieren zwischen 9 und 24, bevorzugt zwischen 12 und 22, ganz bevorzugt zwischen 14 und 20 Kohlenstoffatomen. Diese aliphatische Seitenketten können gerade oder verzweigt vorliegen.

Weitere insektizide Wirkstoffe (f) sind vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt bestehend aus Imidacloprid, Nitenpyram, Acetamiprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Clothianidin, Cyantraniliprole,
30 Chlorantraniliprole, Flubendiamid, Tetraniliprole, Cyclaniliprole; Spirodiclofen, Spiromesifen, Spirotetramat, Abamectin, Acrinathrin, Chlorfenapyr, Etoxymectin, Ethiprole, Fipronil, Flonicamid, Flupyradifuron, Indoxacarb, Metaflumizone, Methoxyfenozid, Milbemycin, Pyridaben, Pyridalyl,

Silafluofen, Spinosad, Sulfoxaflor, Triflumuron; besonders bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Ethiprole und Flupyradifuron.

Der Anteil an Wirkstoff (Komponente a / Verbindungen der Formel I / I-2/ alternativ II/II-7) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt

- 5 vorzugsweise 75 - 600 g/L,
weiter bevorzugt 100- 500 g/L,
noch weiter bevorzugt 150 - 450 g/L,
und besonders bevorzugt 200 – 450 g/L..

Der Anteil an Dispergiermittel (Komponente b) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt

- 10 vorzugsweise 10-150 g/L,
weiter bevorzugt 30 – 100 g/L, und
besonders bevorzugt 40 – 90 g/L betragen.

Der Anteil an pH-Puffer (Komponente c) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt

- vorzugsweise 0.5 - 10 g/L,
15 weiter bevorzugt 0.7 – 5 g/L, und
besonders bevorzugt 0.9 – 2 g/L.

Der Anteil Rheologie-Modifizierer (Komponente d) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt

- vorzugsweise 1 – 10 g/L,
20 weiter bevorzugt 2 – 8 g/L, und
besonders bevorzugt 3 – 5 g/L.

Der Anteil an Frostschutzmittel (Komponente e) in den Zusammensetzungen Formulierungen beträgt

- vorzugsweise 0 – 200 g/L,
weiter bevorzugt 50 - 200 g/L, und

besonders bevorzugt 100 – 150 g/L.

Der Anteil an Biozid (Komponente f) in den Zusammensetzungen Formulierungen beträgt

vorzugsweise 0 – 2 g/L,

weiter bevorzugt 0.01 - 2 g/L, und

- 5 besonders bevorzugt 0.05 – 1.5 g/L.

Der Anteil an Entschäumer (Komponente g) in den Zusammensetzungen Formulierungen beträgt

vorzugsweise 0 – 2 g/L,

weiter bevorzugt 0.01 - 2 g/L, und

besonders bevorzugt 0.05 – 1.5 g/L.

- 10 Der Anteil der weiteren Wirkstoffe und Adjuvantien (Komponente f) – sofern enthalten - in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt

vorzugsweise 0 - 10 g/L,

weiter bevorzugt 0 - 8 g/L, und

besonders bevorzugt 0.01 - 5 g/L betragen.

- 15 Wasser wird in den erfindungsgemäßen Formulierungen wie oben und auch unten weiter beschrieben zu jeweils 1 L aufgefüllt.

Der pH-Wert in den erfindungsgemäßen wäßrigen Zusammensetzungen beträgt vorzugsweise von 3 – 9, weiter bevorzugt von 4 – 8, und besonders bevorzugt von 5 bis 7.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Komponenten

- 20 a) 75-600 g/L
b) 10-150 g/L
c) 0.5-10 g/L
d) 1-10 g/L..

Eine weiter bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Komponenten

- a) 100-500 g/L
- b) 30-100 g/L
- 5 c) 0.7-5 g/L
- d) 2 – 8 g/L.

Eine noch weiter bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Komponenten

- 10 a) 150-400 g/L
- b) 40-90 g/L
- c) 0.9-2.0 g/L
- d) 3 – 5 g/L.

15 Eine bevorzugte alternative Ausführungsform der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Komponenten

- a) 150-400 g/L
- b) 40-90 g/L
- c) 0.9-2.0 g/L
- 20 d) 3-5 g/L
- e) 100-150 g/L
- f) 0.05-1.5 g/L
- g) 0.05-1.5 g/L

25 Eine noch weiter bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Komponenten

- a) 200-400 g/L
- b) 40-90 g/L
- c) 0.9-2.0 g/L
- 30 d) 3 – 5 g/L.

Eine bevorzugte alternative Ausführungsform der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Komponenten

a) 200-400 g/L

b) 40-90 g/L

5 c) 0.9-2.0 g/L

d) 3-5 g/L

e) 100-150 g/L

f) 0.05-1.5 g/L

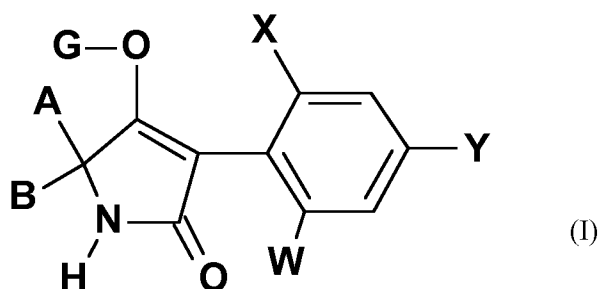
g) 0.05-1.5 g/L

10

Bei den oben genannten Ausführungsformen sowie in allen in der vorliegenden Anmeldung genannten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt der pH-Wert der wäßrigen Suspensionskonzentrate vorzugsweise von 3 – 9, weiter bevorzugt von 4 – 8, und besonders bevorzugt von 5 bis 7.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Gegenstand der Erfindung eine insektizide
15 Zusammensetzung enthaltend:

a. Verbindungen der Formel (I)



wobei die Verbindungen der Formel (I) folgende Definitionen haben:

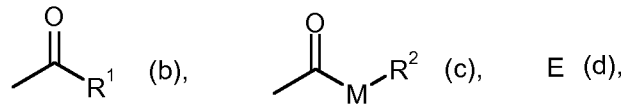
W steht für Methyl,

20 X steht für Chlor oder Methyl,

Y steht für Chlor, Brom oder Methyl,

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen für gesättigtes C6-Cycloalkyl, welches mit einer Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, ein 5-Ring- oder 6-Ringketal bildet,

25 G steht für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

M für Sauerstoff steht,

E für ein Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

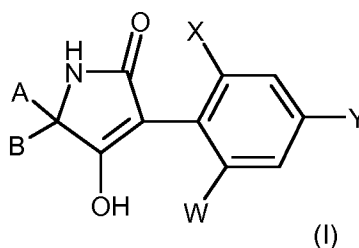
5 R^1 für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_4 -Alkyl steht,

R^2 für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_4 -Alkyl steht.

- b. mindestens ein nicht-ionisches Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tristryl-phenol-alkoxylaten und Fettsäurepolyglykoetherestern,
- c. mindestens einen pH-Puffer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus pH-Puffern auf Citrat- und Phosphatbasis,
- 10 d. mindestens einen Rheologie-Modifizierer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Verdicker auf Basis von Xanthan oder Cellulose oder einer Kombination davon,
- e. optional mindestens ein Frostschutzmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoffen, Diolen und Polyolen,
- 15 f. optional mindestens ein Biozid aus der Gruppe der Isothiazolinone,
- g. optional mindestens einen Entschäumer aus der Gruppe der Entschäumer auf Silikon-, oder Silanbasis,
- h. optional weitere Wirkstoffe und Adjuvantien.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist der Gegenstand der Erfindung eine insektizide
20 Zusammensetzung enthaltend:

- a. Verbindung der Formel (I) ausgewählt aus folgenden Verbindungen



W	X	Y	A	B
CH ₃	CH ₃	CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O} \end{array} $	
CH ₃	CH ₃	Cl	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O} \end{array} $	
CH ₃	CH ₃	Br	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O} \end{array} $	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array} $	
CH ₃	CH ₃	Cl	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array} $	
CH ₃	CH ₃	Br	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array} $	

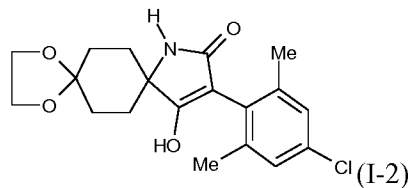
- b. mindestens ein nicht-ionisches Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe der Tristryl-phenol-alkoxylate,
- c. mindestens einen pH-Puffer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus pH-Puffern auf Citrat- und Phosphatbasis umfaßt,
- d. mindestens einen Rheologie-Modifizierer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus organischen Verdicker auf Basis von Xanthan,
- e. optional mindestens ein Frostschutzmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diolen und Polyolen,
- f. optional mindestens ein Biozid aus der Gruppe bestehend aus Benzisothiazolinon, Chlormethylisothiazolinon und Methylisothiazolinon,
- g. optional mindestens einen Entschäumer aus der Gruppe der Entschäumer auf Silikonbasis,

- h. optional weitere Wirkstoffe und Adjuvantien.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Gegenstand der Erfindung eine insektizide Zusammensetzung enthaltend:

- a. Verbindung mit der Formel (I-2) mit folgender Struktur:

5



(I)

- b. mindestens ein nicht-ionisches Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe der Tristeryl-phenolalkoxylate umfaßt,
- 10 c. mindestens einen pH-Puffer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus pH-Puffern auf Citrat- und Phosphatbasis,
- d. mindestens einen Rheologie-Modifizierer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Xanthan,
- e. optional mindestens ein Frostschutzmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol, Propylenglycol, und Glycerin, bevorzugt Propylenglycol und Glycerin,
- 15 f. optional mindestens ein Biozid aus der Gruppe bestehend aus Benzisothiazolinon,
- g. optional mindestens einen Entschäumer aus der Gruppe der Entschäumer auf Silikonbasis,
- h. optional weitere Wirkstoffe und Adjuvantien.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Formulierungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Zusammensetzungen.

20

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich die insektiziden Wirkstoffmischungen in besonders vorteilhafter Weise auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum ausbringen.

Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbarer oder nicht schützbarer 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, 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.

Bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I oder II) nach Angießen (Drench), Dip, oder durch Drip-Applikation gegen tierische Schädlinge aus den folgenden Schädlingsfamilien eingesetzt:

Bevorzugt sind aus der Familie der Blasenläuse (Pemphigidae): *Eriosoma* spp., *Pemphigus* spp., in Kulturen wie z.B. Zitrus, Kernobst, Steinobst, Blattgemüse, Wurzel- und Knollengemüse und Zierpflanzen.

Bevorzugt sind aus der Familie der Wurzelläuse (Phylloxeridae): *Phylloxera* spp. in Wein, Nüssen, Zitrus.

Bevorzugt sind aus der Familie der Blattflöhe (Psyllidae): *Psylla* spp., *Paratrioza* spp., *Tenalaphara* spp., *Diaphorina* spp., *Trioza* spp., in Kulturen wie z.B. Kernobst, Steinobst, Zitrus, Gemüse, Kartoffeln, in tropischen Kulturen.

Bevorzugt sind aus der Familie der Napfschildläuse (Coccidae): *Ceroplastes* spp., *Drosicha* spp., *Pulvinaria* spp., *Protopulminaria* spp., *Saissetia* spp., *Coccus* spp., in mehrjährigen Kulturen wie z.B. Zitrus, Kernobst, Steinobst, Oliven, Wein, Kaffee, Tee, tropischen Kulturen, Zierpflanzen, Gemüse.

Bevorzugt sind aus der Familie der Deckelschildläuse (Diaspididae): *Quadraspidiotus* spp., *Aonidiella* spp., *Lepidosaphes* spp., *Aspidiotus* spp., *Aspis* spp., *Diaspis* spp., *Parlatoria* spp., *Pseudaulacaspis* spp., *Unaspis* spp., *Pinnaspis* spp., *Selenaspidus* spp., in Kulturen wie z.B. Zitrus, Kernobst, Steinobst, Mandeln, Pistazien, Nüssen, Oliven, Tee, Zierpflanzen, Wein, tropischen Kulturen.

Bevorzugt sind aus der Familie der Röhrenschildläuse (Ortheziidae): *Orthezia* spp. in Zitrus, Kernobst, Steinobst.

Bevorzugt sind aus der Familie der Schmier- und Wollläuse (Pseudococcidae): *Pericera*, *Pseudococcus* spp., *Planococcus* spp., *Dysmicoccus* spp., in Kulturen wie z.B. Zitrus, Stein- und Kernobst, Tee, Wein, Gemüse, Zierpflanzen und tropischen Kulturen.

- 5 Weiterhin bevorzugt sind aus der Familie der Mottenschildläuse (Aleyrodidae): *Bemisia tabaci*, *Bemisia argentifolii*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aleurothrixus floccosus*, *Aleurodes* spp., *Dialeurodes* spp., *Parabemisia myricae* in Kulturen wie z.B. Gemüse, Melonen, Kartoffeln, Tabak, Beerenfrüchten, Zitrus, Zierpflanzen, Baumwolle, Soja und tropischen Kulturen.

Außerdem bevorzugt sind aus der Familie der Röhrenläuse (Aphidae):

- 10 *Myzus* spp. in Tabak, Steinobst, Beerenfrüchten, Fruchtgemüse, Blattgemüse, Knollen- und Wurzelgemüse, Melonen, Kartoffeln, Zierpflanzen, Gewürze,

Acyrtosiphon onobrychis in Gemüse,

Aphis spp. in Tabak, Zitrus, Kernobst, Steinobst, Melonen, Erdbeeren, Beerenfrüchten, Fruchtgemüse, Blattgemüse, Knollen-, Stangen- und Wurzelgemüse, Zierpflanzen, Kartoffeln, Kürbisse, Gewürze,

Rhodobium porosum in Erdbeeren,

- 15 *Nasonovia ribisnigri* in Blattgemüse,

Macrosiphum spp. in Zierpflanzen, Kartoffeln, Blatt-, und Fruchtgemüse, Erdbeeren,

Phorodon humuli in Hopfen,

Brevicoryne brassicae in Blattgemüse,

Toxoptera spp. in Zitrus, Steinobst, Mandeln, Nüssen, Gewürzen,

- 20 *Aulacorthum* spp. in Zitrus, Kartoffeln, Frucht- und Blattgemüse,

Anuraphis cardui in Gemüse,

Brachycaudus helycrisii in Sonnenblumen,

Acyrtosiphon onobrychis in Gemüse.

- 25 Bevorzugt sind ebenfalls aus der Familie der Thripse (Thripidae): *Anaphothrips* spp., *Baliothrips* spp., *Caliothrips* spp., *Frankliniella* spp., *Heliothrips* spp., *Hercinothrips* spp., *Rhipiphorothrips* spp., *Scirtothrips* spp., *Kakothrips* spp., *Selenothrips* spp. und *Thrips* spp., in Kulturen wie z.B. Obst,

Baumwolle, Wein, Tee, Nüsse, tropischen Kulturen, Zierpflanzen, Coniferen, Tabak, Gewürze, Gemüse, Beerenfrüchte, Melonen, Zitrus und Kartoffeln.

Bevorzugt sind außerdem aus den Familien der Minierfliegen (Agromyzidae) und Blumenfliegen (Anthomyiidae): *Agromyza* spp., *Amauromyza* spp., *Atherigona* spp., *Chlorops* spp., *Liriomyza* spp.,

- 5 *Oscinella* spp., *Pegomyia* spp. in Kulturen wie z.B. Gemüse, Melonen, Kartoffeln, Nüsse, Zierpflanzen.

Bevorzugt sind aus den Familien der Zwergzikaden (Cicadellidae) und Hornzikaden (Delphacidae); *Circulifer* spp., *Dalbus* spp., *Empoasca* spp., *Erythroneura* spp., *Homalodisca* spp., *Iodioscopus* spp., *Laodelphax* spp., *Nephotettix* spp., *Nilaparvata* spp., *Oncometopia* spp., *Sogatella* spp., in Kulturen wie z.B. Zitrus, Obst, Wein, Kartoffeln, Gemüse, Zierpflanzen, Coniferen, Melonen, Beerenfrüchte, Tee,

- 10 Nüssen, Reis und tropischen Kulturen.

Bevorzugt sind aus der Familie der Miniermotten (Gracillariidae):

Caloptilia spp., *Gracillaria* spp., *Lithocolletis* spp., *Leucoptera* spp., *Phtorimaea* spp., *Phyllocnistis* spp. in Kulturen wie Kernobst, Steinobst, Wein, Nüsse, Zitrus, Koniferen, Kartoffeln, Kaffee.

Bevorzugt sind aus der Familie der Gallmücken (Cecodomyiidae):

- 15 *Contarinia* spp., *Dasineura* spp., *Diplosis* spp., *Prodiplosis* spp., *Thecodiplosis* spp., *Sitodiplosis* spp., *Haplodiplosis* spp. in Kulturen wie Zitrus, Kernobst, Steinobst, Gemüse, Kartoffeln, Gewürze, Beerenobst, Koniferen, Hopfen.

Ebenso bevorzugt sind aus der Familie der Fruchtfliegen (Tephritidae):

- 20 *Anastrepha* spp., *Ceratitis* spp., *Dacus* spp., *Rhagoletis* spp. in Kulturen wie Gemüse, Beerenfrüchte, Melonen, Kern- und Steinobst, Zierpflanzen, Kartoffeln, Wein, tropischen Kulturen, Zitrus, Oliven.

Außerdem bevorzugt sind Milben aus den Familien der Spinnmilben (Tetranychidae) und der Gallmilben (Eriophyidae):

Tetranychus spp., *Panonychus* spp., *Aculops* spp. in Kulturen wie Gemüse, Kartoffeln, Zierpflanzen, Zitrus, Wein, Koniferen.

- 25 Die erfindungsgemäße 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 Angießen (Drench), Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die Applikation des Wirkstoffs erfolgt vorzugsweise durch Angiessen auf den Boden. Alternativ erfolgt die Applikation des Wirkstoffes durch Tröpfchenapplikation (Drip) oder durch Dip-Applikation.

- Vorzugsweise ist die zu behandelnde Pflanze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Baumwolle, Sojabohne, Tabak, Gemüse, Gewürzen, Zierpflanzen, Koniferen, Zitruspflanzen, Obst, tropischen Kulturen, Nüssen und Wein.

Vorzugsweise wirkt die erfindungsgemäße Zusammensetzung gegen Schädlinge aus den Familien der Blasenläuse, Wurzelläuse, Blattflöhe, Napfschildläuse, Deckelschildläuse, Röhrenschildläuse, Schmierläuse, Wollläuse, Mottenschildläuse, Röhrenläuse, Thripse, Zwergzikaden, Hornzikaden, Minierfliegen, Gallmücken, Fruchtfliegen, Miniermotten, Spinnmilben, Gallmilben.

- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate erfolgt in der Weise, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt. Die Reihenfolge, in der die Bestandteile miteinander vermengt werden, ist beliebig. Zweckmäßigerweise setzt man die festen Komponenten in feingemahlenem Zustand ein. Es ist aber auch möglich, die nach dem Vermengen der Bestandteile entstehende Suspension zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung zu unterziehen, so dass die mittlere Teilchengröße unterhalb von 20 μm liegt. Bevorzugt sind Suspensionskonzentrate, in denen die festen Partikel eine mittlere Teilchengröße zwischen 1 und 10 μm aufweisen (Bestimmung durch Laserbeugung, z.B. mit Malvern Mastersizer 2000 oder 3000, wobei die Probe im pH 4 Puffer verdünnt wird, bis die Dispersion eine geeignete Trübung erreicht. Die Daten werden anhand der Fraunhofer Beugung, bzw. der Mie-Theorie bearbeitet.).
- 15 20 Die Temperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem bestimmten Bereich variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 15°C und 40°C.
- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen übliche Misch- und Mahlgeräte in Betracht, die zur Herstellung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

- 25 Im erfindungsgemäßen Verfahren hat das Wasser bevorzugt eine Temperatur zwischen 0°C und 40 °C, bevorzugt zwischen 5°C und 20°C.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform (II) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einem

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserdispergierbare Suspensionskonzentrate (SC) erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

- 30 Das Vermahlen kann nach denen im Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen, z.B. durch Nassvermahlung der Komponenten in Perlmühlen (wie z.B. diskontinuierliche Perlmühlen, oder kontinuierliche Perlmühlen), oder Kolloidmühlen (wie z.B. Zahnkolloidmühlen).

Mit den erfindungsgemäßen SCs kann bei gleicher Aufwandmenge eine bessere biologische Wirkung und bioverfügbarkeit bei Bodenapplikation erzielt werden. Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen SC's, eine ausgezeichnete Pflanzenverträglichkeit wie eine reduzierte Neigung phytotoxische Schäden zu verursachen.

- 5 Die erfindungsgemäßen SC's, zeigen überraschenderweise hervorragende dispergierende und stabilisierende Eigenschaften nach dem weiteren Verdünnen mit Flüssigkeiten, bevorzugt Wasser bei verbesserter biologischer Aktivität.

Daneben ergeben die SC's, langzeit-lagerstabile und anwendungstechnisch einwandfreie Formulierungen mit verbesserten rheologischen Eigenschaften.

- 10 Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einzuschränken.

Beispiele:**Verwendete Einsatzstoffe:**

Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Begriffe haben folgende Bedeutung:

	Citronensäure	mehrbasige organische Säure
5	Rhodopol® 23	Xanthan Derivat (Solvay)
	Silfoam® SRE	Silikon-Entschäumer (Wacker)
	SAG 1572	Silikon-Entschäumer (Momentive)
	Glycerin	Frostschutzmittel
	Proxel® GXL	Konservierungsmittel (Biozid, Proxel)
10	Kathon CG/ICP	Konservierungsmittel (Biozid, Rohm and Haas)
	Lucramul PS29	Tristyryl phenol ethoxylate (Dispergiermittel, Levaco)
	Lucramul PS54	Tristyryl phenol ethoxylate (Dispergiermittel, Levaco)
	Atlox 4913	Ethoxylate Polymethacrylate graft ((Dispergiermittel, Croda)

15 **Herstellungsbeispiele**

Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden erst alle flüssigen Komponenten miteinander vermischt. Im nächsten Schritt werden die Feststoffe zugegeben und so lange gerührt, bis eine homogene Suspension entsteht. Die homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass man eine Suspension enthält, in der 90% der Feststoffpartikel eine
 20 Teilchengröße unterhalb von 5 µm aufweisen. Anschließend fügt man unter Rühren bei Raumtemperatur den Verdicker Vorlösung, Frostschutzmittel, und Wasser hinzu. Es wird ein homogenes Suspensionskonzentrat erhalten.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie in irgendeiner Weise zu limitieren. Alle Angaben sind in g/L.

Tabelle 3- Vergleichsbeispiele

Ex.	Ketoenol	g/L	Dispergiertmittel		g/L	Rheologie-Modifizierer		g/L	pH Puffer		g/L	Frostschutzmittel		g/L	Biozid	g/L	Entschäume		g/L	Wasser	g/L
			g/L	g/L		g/L	g/L		g/L	g/L		g/L	g/L								
1-1	I-2	25	Lucramul PS 29	40	Rhodopol 23	1.2	Citric acid	1	Glycerin	100	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml					
			Lucramul PS 54 Atlox 4913	15/45	Rhodopol 23	1.2	Citric acid	1	Glycerin	100	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml					
1-3	I-2	100	Lucramul PS 29	40	Rhodopol 23	1.2	Citric acid	1	Glycerin	100	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml					
1-4	I-2	100	Lucramul PS 54 Atlox 4913	15/45	Rhodopol 23	1.2	Citric acid	1	Glycerin	100	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	R ad 1000 ml est					
			Lucramul PS 54 Atlox 4913	15/45	Rhodopol 23	1.2	Citric acid	1	Glycerin	100	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml					
1-5	I-2	200	Lucramul PS 54 Atlox 4913	15/45	Rhodopol 23	1.2	Citric acid	1	Glycerin	100	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml					
1-6	I-2	300	Lucramul PS 54 Atlox 4913	15/45	Rhodopol 23	1.2	Citric acid	1	Glycerin	100	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml					
			Lucramul PS 54 Atlox 4913	15/45	Rhodopol 23	1.2	Citric acid	1	Glycerin	100	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml					
1-7	I-2	400	Lucramul PS 54 Atlox 4913	15/45	Rhodopol 23	1.2	Citric acid	1	Glycerin	100	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml					

Tabelle 4: Erfindungsgemäße Beispiele

Ex.	Ketoenol	g/L	Dispergiertitel	g/L	Rheologie-Modifizierer	g/L	pH Puffer	g/L	Frostschutzmittel	g/L	Biozid	g/L	Entschäume	g/L	Wasser	g/L
2-1	I-2	100	Lucramul PS 29	42	Rhodopol 23	4	Citric acid	1	Glycerin	106	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml
	2-2	I-2	Lucramul PS 54 Atlox 4913	16/48	Rhodopol 23	4	Citric acid	1	Glycerin	106	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml
2-3	I-2	200	Lucramul PS 54 Atlox 4913	16/49	Rhodopol 23	4	Citric acid	1	Glycerin	109	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml
	2-4	I-2	Lucramul PS 54 Atlox 4913	17/51	Rhodopol 23	4	Citric acid	1	Glycerin	112	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml
2-5	I-2	400	Lucramul PS 54 Atlox 4913	17/51	Rhodopol 23	5	Citric acid	1	Glycerin	114	Kathon CGI/Proxel GXL	0.8/1.2	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml
	2-6	I-2	Lucramul PS 29	42	Rhodopol 23	4.24	Potassium Dihydrogen Phosphate Sodium Hydroxide (0.1M)	7.4 /5.9	Glycerin	106	Kathon CGI/Proxel GXL	0.85/1.27	Silfoam SRE	1	Wasser	ad 1000 ml

				Potassium		106		Kathon				ad 1000	
				Dihydrogen				CGI/Proxel				ml	
2-7	I-2	100	Lucramul PS 29	42	Rhodopol 23	4.2	7.4	Glycerin	GXL	0.85/1.27	Silfoam SRE	1	Glycerin
2-8	I-2	225	Lucramul PS 54 Atlox 4913	16.4/47.7	Rhodopol 23	4.4	0	Glycerin	-	0.87/1.31	SAG1572	1	Wasser

Tabelle 5: Rheologische Eigenschaften

(Vergleichs-)Beispiel	Elastic Modulus (Pa) @ Strain (Measured @0.1 Hz)	Phase Angle(°) @ Strain (Measured @0.1 Hz)	Yield Stress (Pa)	Dynamic Viscosity @ Yield Stress (Pa·s)
1-1 (Vergleich)	0.3 Pa @ 0.1	50°	0.1	0.5
1-2 (Vergleich)	0.3 Pa @0.5	50°	0.1	0.4
1-3 (Vergleich)	0.6 Pa @0.1	45°	0.1	0.5
1-4 (Vergleich)	0.6 Pa @0.1	45°	0.1	0.5
1-5 (Vergleich)	1 Pa @0.1	40°	0.1	1
1-6 (Vergleich)	5 Pa @0.01	30°	0.02	10
1-7 (Vergleich)	12 Pa @0.002	15°	0.05	50
2-1	8 Pa @0.2	25°	2	12
2-2	5 Pa @0.1	25°	1	10
2-3	15 Pa @0.1	25°	2	13
2-4	35 Pa @0.005	20°	3	30
2-5	80 Pa @0.003	15°	0.2	400
2-6	8 Pa @.3	20°	3	29
2-7	8 Pa @.3	20°	3	30
2-8	8 @0.1	25°	3	20

Wie Tabelle 5 zeigt, weisen die erfindungsgemäßen Formulierungen verbesserte rheologische Eigenschaften mit einer geringeren Neigung zum Sedimentieren und Verklumpen. Dieses ergibt sich sowohl aus dem größeren Elastizitätsmodul der erfindungsgemäßen Formulierungen wie auch dem kleineren Phasenwinkel.

- 5 Dementsprechend weisen die Erfindungsgemäßen Formulierungen eine höhere Fließspannung und eine höherer dynamische Viskosität an der Fließgrenze auf als die aus dem Stand der Technik bekannten Formulierungen.

Technische Characterisierung und Lagerstabilität

- 10 Die Dispersionen verlieren ihre rheologischen Eigenschaften nicht bei Lagerung über 2W@RT/30°C/54°C (Tabelle 2)

Table 6- Rheological Properties & Storage Stability

Formulation Example	Elastizitätsmodul (Pa) @ unter Spannung (Measured @0.1 Hz)		Phasenwinkel (°) @ unter Spannung (Measured @0.1 Hz)		Fließspannung (Pa)		Dynamische Viskosität @ Fließspannung (Pa*s)	
	2W		2W		2W			
	Start	RT/5	Start	RT/5	Start	RT/5	Start	2W RT/54
	4		4		4			
2-1	8 Pa @0.2	8/8 Pa @0.2	25°	25°/25°	2	2/1	12	12/10
2-2	5 Pa @0.1	5/5 Pa @0.1	25°	30°/30°	1	3/3	10	10
2-3	15 Pa @0.1	12/10 Pa @0.1	25°	25°/27°	2	2/2	13	10/6
2-4	35 Pa @0.005	7/6 Pa @0.6	20°	20°/25°	3	10/7	30	4/3
2-5	80 Pa @0.003	80/60 Pa @0.003	15°	15°/20°	0.2	0.5/0.2	400	400/300
2-6	8 Pa @3	8/8 Pa @3	20°	20°/20°	4	4/4	29	21/21
2-7	8 Pa @3	8/8 Pa @3	20°	20°/20°	3	3/3.6	30	25/19
2-8	8 @0.1	8/6Pa @0.1	25°	25°/35°	3	3/2	20	20/10

- 15 Weiterhin verliert das repräsentative Formulierungsbeispiel 2-8 nicht seine technischen Eigenschaften (AI-Konzentration, Partikelgröße, Synerese) nach Lagerung (Tabelle 7)

Tabelle 7 Technical Properties & Storage Stability

Formulationsbeispiel	Partikelgröße (d90/d50 µm)			AI-Konzentration (% w/w)			Synerese Sediment/ (% Trennung)		
	Start	2W RT/54	8W RT/54	Start	2W RT/54	8W RT/54	Start	2W RT/54	8W RT/54
2-8	3/1	2.3/0.6; 2.6/0.7	2.5/0.7; 2.7/0.8	21.6	21.4/21/6	21.4/21.6	0	0/0	0/0

Soweit nicht anders definiert bedeuten W Wochen und T Tage im Rahmen der vorliegenden Erfindung.

5 Biologische Aktivität nach Drip-Applikation

Drip-Applikation im Gewächshaustest: Baumwollpflanzen werden in Blumentöpfe mit 1L sandiger Lehmerde (58.5% Sand, 12.9% Ton, 28.5% Lehm, 1.6% Humus, pH 6.8) ausgepflanzt. Nach 7 Tagen wird 1mg des Wirkstoffs in der angegebenen Formulierung in 60 mL Wasser über einen Zeitraum von 15 min über einen Erdspieß ca. 1cm vom Stamm der Pflanze in die Topferde getropft. Die Pflanzen werden bei 25 °C und ausreichender Beleuchtung im Gewächshaus gehalten. Nach weiteren sieben Tagen (in denen nach Bedarf gewässert wird, ohne dass Wasser aus dem Topf austritt) wird mit einer gemischten Population von *Aphis gossypii* infiziert. 7 Tage nach der Infektion wird die Mortalität (tote Tiere im Vergleich zu einem vollwirksamen Standard und zur unbehandelten Kontrolle) ausgewertet.

Drench-Applikation im Gewächshaustest: Baumwollpflanzen werden in Blumentöpfe mit 1L sandiger Lehmerde (58.5% Sand, 12.9% Ton, 28.5% Lehm, 1.6% Humus, pH 6.8) ausgepflanzt. Nach 7 Tagen wird 2mg des Wirkstoffs in der angegebenen Formulierung in 60 mL auf einmal rund um den Stamm in die Topferde gegossen. Die Pflanzen werden bei 25 °C und ausreichender Beleuchtung im Gewächshaus gehalten. Nach weiteren sieben Tagen (in denen nach Bedarf gewässert wird, ohne dass Wasser aus dem Topf austritt) wird mit einer gemischten Population von *Aphis gossypii* infiziert. 7 Tage nach der Infektion wird die Mortalität (tote Tiere im Vergleich zu einem vollwirksamen Standard und zur unbehandelten Kontrolle) ausgewertet.

Tabelle 8

Applikationsmethode	Formulierungsbeispiel	Konzentration AI	pH Sprühlösung	Biologische Kontrolle
Drip	2-8	1 mg AI/L Soil	pH 5	55%
			pH 7	65%
Drench	2-8	2 mg AI/L Soil	pH 5	85%
			pH 7	93%

Prüf- und Lagerverfahren:

- 5 Alle Tests wurden nach dem im Pflanzenschutz üblichen CIPAC Methoden durchgeführt (CIPAC = Collaborative International Pesticides Analytical Council; www.cipac.org). Die Langzeitlagerung wurde nach CIPAC MT 46.3 bei 2 Wochen Raum Temperatur/54°C Lagerungszeit durchgeführt. Die nachfolgend verwendeten Begriffe haben folgende Bedeutung. Wenn nicht anders angegeben wird 1% in Wasser (CIPAC D, 342 ppm Wasserhärte) bei 23°C getestet.
- 10 – 0T = Prüfergebnis nach Null Tagen Lagerung;
- 2W RT/54 = Prüfergebnis des beschleunigten Lagerungstest (2 Wochen Raum Temperatur/54°C) zur Überprüfung der Langzeitstabilität eines Formulierungsprodukts;
- D90/50 = Wirkstoff-Partikelgröße (Laserstreuung 90%/50% aller Volumenpartikel);
- D90/50 2WRT/54 = Wirkstoff-Partikelgröße nach Lagerungstest (2 Wochen Raum Temperatur/54°C); Eine Erhöhung der Werte deutet auf Kristallwachstum hin, wobei eine Erhöhung um den Faktor 2 meist noch akzeptabel ist; mehr als ein Faktor 4 unakzeptabel ist;
- 15 – Sediment = Werte > 10% kennzeichnen starke Bodensatz-Bildung.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend:

a. mindestens ein Ketoenol-Insektizid

b. mindestens ein Dispergiermittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der nicht-ionischen Dispergiermittel und deren Salzen,

c. mindestens einen pH-Puffer,

d. mindestens einen Rheologie-Modifizierer,

e. optional mindestens ein Frostschutzmittel,

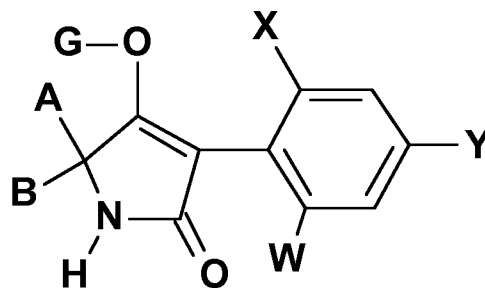
f. optional mindestens ein Biozid,

g. optional mindestens einen Entschäumer, und

h. optional weitere Wirkstoffe und Adjuvantien, und

i. Wasser

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß a) ein Tetransäurederivate der Formel (I) ist



(I)

in welcher

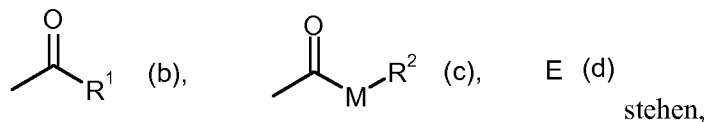
W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, C1-C4-Alkyl, Chlor, Brom, Jod oder Fluor stehen,

X für C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy, Chlor, Brom oder Jod steht,

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C3-C6-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls durch C1-C4-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl-substituierte

Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, ein 5-Ring- oder 6-Ringketal bildet,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



5 in welchen

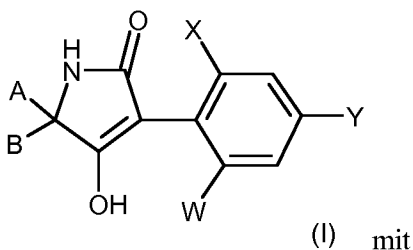
E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R1 für geradkettiges oder verzweigtes C1-C6-Alkyl steht,

R2 für geradkettiges oder verzweigtes C1-C6-Alkyl steht.

10 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente a) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine Verbindungen der Formel (I)

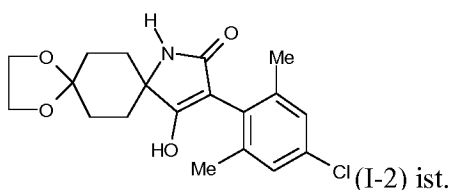


W	X	Y	A	B
CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---C---}(\text{CH}_2)_2\text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O---}(\text{CH}_2)_2\text{---O} \end{array}$	
CH ₃	CH ₃	Cl	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---C---}(\text{CH}_2)_2\text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O---}(\text{CH}_2)_2\text{---O} \end{array}$	
CH ₃	CH ₃	Br	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---C---}(\text{CH}_2)_2\text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O---}(\text{CH}_2)_2\text{---O} \end{array}$	

CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array}$
CH ₃	CH ₃	Cl	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array}$
CH ₃	CH ₃	Br	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array}$

ist.

4. Zusammensetzung nach eine oder mehreren vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente a) eine Verbindung der Formel (I-2)



5. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponent b) ein nicht-ionisches Dispergiermittel auf Basis von Tristyrolphenol-polyethyleneglycolthern ist.
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente c) pH-Puffer auf Citrat- oder Phosphatbasis ist.
- 10 7. Zusammensetzung nach einem einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Xanthan als Rheologie-Modifizierer - Komponente d) - verwendet wird.
8. Zusammensetzung nach einem einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente e) ein Frostschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoffen, Diolen und Polyolen ist.
- 15 9. Zusammensetzung nach einem einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente f) ein Biozid ausgewählt aus der Gruppe der Isothiazolinone ist.
10. Zusammensetzung nach einem einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente g) ein Entschäumer auf Silikonbasis ist.

11. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten a – d enthalten sind in

a) 200-400 g/L

b) 40-90 g/L

5 c) 0.9-2.0 g/L

d) 3 – 5 g/L.

12. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten a – g enthalten sind in

10 a) 200-400 g/L

b) 40-90 g/L

c) 0.9-2.0 g/L

d) 3-5 g/L

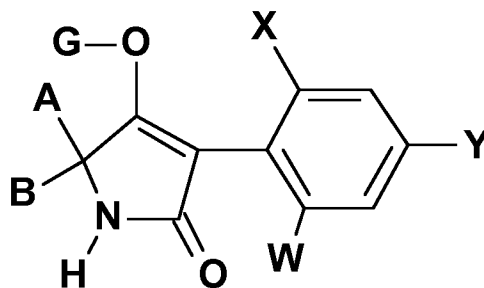
e) 100-150 g/L

15 f) 0.05-1.5 g/L

g) 0.05-1.5 g/L

13. Zusammensetzung nach einem oder mehreren Ansprüche 1-10 enthaltend

a. Verbindungen der Formel (I)



20

wobei die Verbindungen der Formel (I) folgende Definitionen haben:

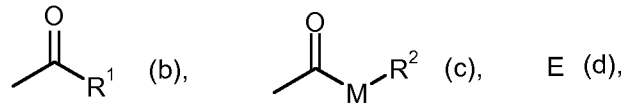
W steht für Methyl,

X steht für Chlor oder Methyl,

25 Y steht für Chlor, Brom oder Methyl,

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen für gesättigtes C6-Cycloalkyl, welches mit einer Alkyldioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, ein 5-Ring- oder 6-Ringketal bildet,

G steht für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



5

in welchen

M für Sauerstoff steht,

E für ein Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

R¹ für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl steht,

10

R² für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl steht.

(I)

b. mindestens ein nicht-ionisches Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tristeryl-phenol-alkoxylate und Fettsäurepolyglykoletherester,

15

c. mindestens einen pH-Puffer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus pH-Puffers auf Citrat- und Phosphatbasis,

d. mindestens einen Rheologie-Modifizierer bestehend aus der Gruppe, die organische Verdicker auf Basis von Xanthan oder Cellulose oder einer Kombination davon umfaßt,

e. optional mindestens ein Frostschutzmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoffen, Diolen und Polyolen,

20

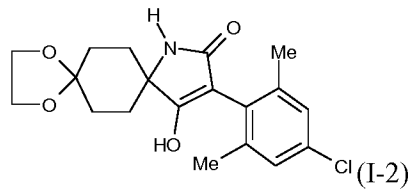
f. optional mindestens ein Biozid aus der Gruppe der Isothiazolinone,

g. optional mindestens einen Entschäumer aus der Gruppe der Entschäumer auf Silikon-, oder Silanbasis,

h. optional weitere Wirkstoffe und Adjuvantien.

14. Zusammensetzung nach einem oder mehreren Ansprüchen 1-10 enthaltend

- a. Verbindung mit der Formel (I-2) mit folgender Struktur:



(I)

- 5 b. mindestens ein nicht-ionisches Dispergiermittel, ausgewählt aus der Gruppe der Tristryl-phenol-alkoxylate umfaßt,
- c. mindestens einen pH-Puffer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus pH-Puffern auf Citrat- und Phosphatbasis umfaßt,
- d. mindestens einen Rheologie-Modifizierer, ausgewählt aus der Gruppe, die Xanthan umfaßt,
- 10 e. optional mindestens ein Frostschutzmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglycol und Propylenglycol, Glycerin, bevorzugt Propylenglycol oder Glycerin, besonders bevorzugt Glycerin,
- f. optional mindestens ein Biozid aus der Gruppe, die Benzisothiazolinon umfaßt,
- g. optional mindestens einen Entschäumer aus der Gruppe der Entschäumer auf Silikonbasis,
- 15 h. optional weitere Wirkstoffe und Adjuvantien.
15. Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14.
16. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 zur
- 20 Bekämpfung von Insekten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/059479**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****A01N 43/12**(2006.01)i; **A01N 43/90**(2006.01)i; **A01N 47/06**(2006.01)i; **A01N 25/04**(2006.01)i; **A01P 7/04**(2006.01)i

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009115262 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; FISCHER REINER [DE]; PONTZEN ROLF [DE]; VER) 24 September 2009 (2009-09-24) cited in the application	1-10,13-16
Y	compound A.5 comparative examples 1, 2	1-16
X	EP 1905302 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 02 April 2008 (2008-04-02)	1,5-12,15,16
Y	table 1 example 3	1-16
Y	WO 2005084441 A2 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; FISCHER REINER [DE]; RECKMANN UDO [DE]; VER) 15 September 2005 (2005-09-15) example I page 12, line 1 - line 3 page 13, line 11 - line 15	1-16



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 application or patent 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

08 May 2019

Date of mailing of the international search report

17 May 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Habermann, Jörg

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/059479

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005084435 A2 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; BAUR PETER [DE]; FISCHER REINER [DE]; VERME) 15 September 2005 (2005-09-15) page 19, line 24 - line 26 page 21, line 3 - line 7 examples 1, 2 comparative example 1	1-16
Y	EP 2092822 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 26 August 2009 (2009-08-26) paragraphs [0028], [0035] examples 1-4 compounds I-2	1-16
Y	WO 2009007014 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; BICKERS UDO [DE]; SIXL FRANK [DE]; HACKER E) 15 January 2009 (2009-01-15) page 32, line 12 - line 23 compound A.3	1-16
Y	AU 2017202401 A1 (ROTAM AGROCHEM INT CO LTD) 08 March 2018 (2018-03-08) examples 4, 5	1-16
Y	US 2017166546 A1 (BRISTOW JAMES TIMOTHY [CN]) 15 June 2017 (2017-06-15) example 5	1-16
Y	WO 2008037379 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; VERMEER RONALD [DE]; BAUR PETER [DE]; HUNGE) 03 April 2008 (2008-04-03) examples 1-20 claim 8 compounds V-1 - V-5	1-16
Y	WO 2006089633 A2 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; BRETSCHNEIDER THOMAS [DE]; FISCHER REINER) 31 August 2006 (2006-08-31) compounds I-1-a-4	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/059479

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2009115262	A1	24 September 2009	AR	070909	A1	12 May 2010
				AU	2009226704	A1	24 September 2009
				BR	PI0910229	A2	01 September 2015
				CA	2718735	A1	24 September 2009
				CN	101977916	A	16 February 2011
				CO	6382165	A2	15 February 2012
				EP	2103615	A1	23 September 2009
				EP	2262814	A1	22 December 2010
				JP	2011515352	A	19 May 2011
				KR	20100126516	A	01 December 2010
				TW	201000012	A	01 January 2010
				US	2011086762	A1	14 April 2011
				WO	2009115262	A1	24 September 2009
				ZA	201006127	B	26 October 2011
EP	1905302	A1	02 April 2008	AR	063005	A1	23 December 2008
				AU	2007302336	A1	03 April 2008
				BR	PI0718382	A2	17 June 2014
				CL	2007002821	A1	04 July 2008
				CN	101522031	A	02 September 2009
				CO	6160269	A2	20 May 2010
				EP	1905302	A1	02 April 2008
				EP	2077722	A2	15 July 2009
				ES	2561063	T3	24 February 2016
				JP	5242573	B2	24 July 2013
				JP	2010505753	A	25 February 2010
				KR	20090064466	A	18 June 2009
				TW	200830993	A	01 August 2008
				US	2010010051	A1	14 January 2010
				WO	2008037375	A2	03 April 2008
WO	2005084441	A2	15 September 2005	ZA	200902078	B	26 May 2010
				AR	048748	A1	24 May 2006
				AR	048810	A1	31 May 2006
				AT	394927	T	15 May 2008
				AU	2005220024	A1	15 September 2005
				BR	PI0508526	A	14 August 2007
				CA	2558421	A1	15 September 2005
				CN	1929742	A	14 March 2007
				DE	102004011006	A1	22 September 2005
				DK	1725105	T3	01 September 2008
				EC	SP066828	A	24 November 2006
				EP	1725105	A2	29 November 2006
				ES	2306129	T3	01 November 2008
				JP	4705627	B2	22 June 2011
				JP	2007527426	A	27 September 2007
				KR	20070004000	A	05 January 2007
				MA	28521	B1	03 April 2007
				PT	1725105	E	24 July 2008
				TW	200540151	A	16 December 2005
				US	2007276023	A1	29 November 2007
				WO	2005084441	A2	15 September 2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/059479

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
				ZA	200607335 B	30 April 2008
WO	2005084435	A2	15 September 2005	AU	2005220023 A1	15 September 2005
				BR	PI0508525 A	14 August 2007
				CN	1929743 A	14 March 2007
				DE	102004011007 A1	22 September 2005
				EP	1725104 A2	29 November 2006
				ES	2562349 T3	03 March 2016
				JP	2007527425 A	27 September 2007
				KR	20060131948 A	20 December 2006
				PT	1725104 E	21 March 2016
				TW	200539799 A	16 December 2005
				UA	88635 C2	10 November 2009
				US	2007281860 A1	06 December 2007
				WO	2005084435 A2	15 September 2005
				ZA	200607375 B	28 May 2008
EP	2092822	A1	26 August 2009	AR	071459 A1	23 June 2010
				AU	2009218843 A1	03 September 2009
				BR	PI0908253 A2	21 July 2015
				CN	101951761 A	19 January 2011
				CO	6280573 A2	20 May 2011
				DK	2257156 T3	25 February 2013
				EP	2092822 A1	26 August 2009
				EP	2257156 A1	08 December 2010
				ES	2399492 T3	01 April 2013
				HR	P20130122 T1	31 March 2013
				IL	207063 A	29 October 2015
				JP	2011513209 A	28 April 2011
				MA	32102 B1	01 February 2011
				PT	2257156 E	18 February 2013
				SI	2257156 T1	29 March 2013
				TW	201000008 A	01 January 2010
				US	2011003875 A1	06 January 2011
				WO	2009106247 A1	03 September 2009
				ZA	201005865 B	26 October 2011
WO	2009007014	A1	15 January 2009	AR	067411 A1	07 October 2009
				TW	200922470 A	01 June 2009
				WO	2009007014 A1	15 January 2009
AU	2017202401	A1	08 March 2018	AU	2017100455 A4	25 May 2017
				AU	2017202401 A1	08 March 2018
				BR	102017023296 A2	26 December 2017
				TW	201837019 A	16 October 2018
				WO	2018188356 A1	18 October 2018
US	2017166546	A1	15 June 2017	BR	112017023291 A2	14 August 2018
				CN	107922368 A	17 April 2018
				TW	201726640 A	01 August 2017
				US	2017166546 A1	15 June 2017
				WO	2017101515 A1	22 June 2017
WO	2008037379	A1	03 April 2008	AR	063056 A1	23 December 2008
				AU	2007302340 A1	03 April 2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/059479

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				BR	PI0717239	A2	08 October 2013
				CL	2007002818	A1	04 April 2008
				CN	101541180	A	23 September 2009
				CO	6160270	A2	20 May 2010
				EP	2068633	A1	17 June 2009
				JP	2010505755	A	25 February 2010
				KR	20090064471	A	18 June 2009
				TW	200836631	A	16 September 2008
				US	2010099717	A1	22 April 2010
				WO	2008037379	A1	03 April 2008
WO	2006089633	A2	31 August 2006	AR	053815	A1	23 May 2007
				AU	2006218154	A1	31 August 2006
				BR	PI0607807	A2	13 June 2009
				CA	2597777	A1	31 August 2006
				CN	101160049	A	09 April 2008
				CN	101863873	A	20 October 2010
				CN	101885700	A	17 November 2010
				CN	101885719	A	17 November 2010
				CN	103755716	A	30 April 2014
				DE	102005008021	A1	24 August 2006
				DK	1855529	T3	24 February 2014
				EA	200701772	A1	28 February 2008
				EP	1855529	A2	21 November 2007
				ES	2446240	T3	06 March 2014
				IL	185253	A	31 May 2016
				JP	5095419	B2	12 December 2012
				JP	2008531486	A	14 August 2008
				KR	20070106554	A	01 November 2007
				MA	29324	B1	03 March 2008
				MY	163974	A	15 November 2017
				TW	I389640	B	21 March 2013
				TW	201336415	A	16 September 2013
				UA	88949	C2	10 December 2009
				US	2008305955	A1	11 December 2008
				US	2011190493	A1	04 August 2011
				WO	2006089633	A2	31 August 2006
				ZA	200706980	B	26 November 2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	A01N43/12	A01N43/90
	A01N47/06	A01N25/04
		A01P7/04
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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/115262 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; FISCHER REINER [DE]; PONTZEN ROLF [DE]; VER) 24. September 2009 (2009-09-24) in der Anmeldung erwähnt	1-10, 13-16
Y	Verbindung A.5 Vergleichsbeispiele 1, 2	1-16
X	EP 1 905 302 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 2. April 2008 (2008-04-02)	1,5-12, 15,16
Y	Tabelle 1 Beispiel 3	1-16
Y	WO 2005/084441 A2 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; FISCHER REINER [DE]; RECKMANN UDO [DE]; VER) 15. September 2005 (2005-09-15) Beispiel I Seite 12, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 13, Zeile 11 - Zeile 15	1-16
	-/-	
☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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
8. Mai 2019		17/05/2019
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 Habermann, Jörg

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2005/084435 A2 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; BAUR PETER [DE]; FISCHER REINER [DE]; VERME) 15. September 2005 (2005-09-15) Seite 19, Zeile 24 - Zeile 26 Seite 21, Zeile 3 - Zeile 7 Beispiele 1, 2 Vergleichsbeispiel 1 -----	1-16
Y	EP 2 092 822 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 26. August 2009 (2009-08-26) Absätze [0028], [0035] Beispiele 1-4 Verbindungen I-2 -----	1-16
Y	WO 2009/007014 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; BICKERS UDO [DE]; SIXL FRANK [DE]; HACKER E) 15. Januar 2009 (2009-01-15) Seite 32, Zeile 12 - Zeile 23 Verbindung A.3 -----	1-16
Y	AU 2017 202 401 A1 (ROTAM AGROCHEM INT CO LTD) 8. März 2018 (2018-03-08) Beispiele 4, 5 -----	1-16
Y	US 2017/166546 A1 (BRISTOW JAMES TIMOTHY [CN]) 15. Juni 2017 (2017-06-15) Beispiel 5 -----	1-16
Y	WO 2008/037379 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; VERMEER RONALD [DE]; BAUR PETER [DE]; HUNGE) 3. April 2008 (2008-04-03) Beispiele 1-20 Anspruch 8 Verbindungen V-1 - V-5 -----	1-16
Y	WO 2006/089633 A2 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; BRETSCHNEIDER THOMAS [DE]; FISCHER REINER []) 31. August 2006 (2006-08-31) Verbindungen I-1-a-4 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/059479

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2009115262	A1	24-09-2009	AR	070909 A1	12-05-2010
			AU	2009226704 A1	24-09-2009
			BR	PI0910229 A2	01-09-2015
			CA	2718735 A1	24-09-2009
			CN	101977916 A	16-02-2011
			CO	6382165 A2	15-02-2012
			EP	2103615 A1	23-09-2009
			EP	2262814 A1	22-12-2010
			JP	2011515352 A	19-05-2011
			KR	20100126516 A	01-12-2010
			TW	201000012 A	01-01-2010
			US	2011086762 A1	14-04-2011
			WO	2009115262 A1	24-09-2009
			ZA	201006127 B	26-10-2011
EP 1905302	A1	02-04-2008	AR	063005 A1	23-12-2008
			AU	2007302336 A1	03-04-2008
			BR	PI0718382 A2	17-06-2014
			CL	2007002821 A1	04-07-2008
			CN	101522031 A	02-09-2009
			CO	6160269 A2	20-05-2010
			EP	1905302 A1	02-04-2008
			EP	2077722 A2	15-07-2009
			ES	2561063 T3	24-02-2016
			JP	5242573 B2	24-07-2013
			JP	2010505753 A	25-02-2010
			KR	20090064466 A	18-06-2009
			TW	200830993 A	01-08-2008
			US	2010010051 A1	14-01-2010
			WO	2008037375 A2	03-04-2008
			ZA	200902078 B	26-05-2010
WO 2005084441	A2	15-09-2005	AR	048748 A1	24-05-2006
			AR	048810 A1	31-05-2006
			AT	394927 T	15-05-2008
			AU	2005220024 A1	15-09-2005
			BR	PI0508526 A	14-08-2007
			CA	2558421 A1	15-09-2005
			CN	1929742 A	14-03-2007
			DE	102004011006 A1	22-09-2005
			DK	1725105 T3	01-09-2008
			EC	SP066828 A	24-11-2006
			EP	1725105 A2	29-11-2006
			ES	2306129 T3	01-11-2008
			JP	4705627 B2	22-06-2011
			JP	2007527426 A	27-09-2007
			KR	20070004000 A	05-01-2007
			MA	28521 B1	03-04-2007
			PT	1725105 E	24-07-2008
			TW	200540151 A	16-12-2005
			US	2007276023 A1	29-11-2007
			WO	2005084441 A2	15-09-2005
			ZA	200607335 B	30-04-2008
WO 2005084435	A2	15-09-2005	AU	2005220023 A1	15-09-2005
			BR	PI0508525 A	14-08-2007
			CN	1929743 A	14-03-2007
			DE	102004011007 A1	22-09-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/059479

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
		EP 1725104 A2	29-11-2006	
		ES 2562349 T3	03-03-2016	
		JP 2007527425 A	27-09-2007	
		KR 20060131948 A	20-12-2006	
		PT 1725104 E	21-03-2016	
		TW 200539799 A	16-12-2005	
		UA 88635 C2	10-11-2009	
		US 2007281860 A1	06-12-2007	
		WO 2005084435 A2	15-09-2005	
		ZA 200607375 B	28-05-2008	

EP 2092822	A1	26-08-2009	AR 071459 A1	23-06-2010
			AU 2009218843 A1	03-09-2009
			BR PI0908253 A2	21-07-2015
			CN 101951761 A	19-01-2011
			CO 6280573 A2	20-05-2011
			DK 2257156 T3	25-02-2013
			EP 2092822 A1	26-08-2009
			EP 2257156 A1	08-12-2010
			ES 2399492 T3	01-04-2013
			HR P20130122 T1	31-03-2013
			IL 207063 A	29-10-2015
			JP 2011513209 A	28-04-2011
			MA 32102 B1	01-02-2011
			PT 2257156 E	18-02-2013
			SI 2257156 T1	29-03-2013
			TW 201000008 A	01-01-2010
			US 2011003875 A1	06-01-2011
			WO 2009106247 A1	03-09-2009
			ZA 201005865 B	26-10-2011

WO 2009007014	A1	15-01-2009	AR 067411 A1	07-10-2009
			TW 200922470 A	01-06-2009
			WO 2009007014 A1	15-01-2009

AU 2017202401	A1	08-03-2018	AU 2017100455 A4	25-05-2017
			AU 2017202401 A1	08-03-2018
			BR 102017023296 A2	26-12-2017
			TW 201837019 A	16-10-2018
			WO 2018188356 A1	18-10-2018

US 2017166546	A1	15-06-2017	BR 112017023291 A2	14-08-2018
			CN 107922368 A	17-04-2018
			TW 201726640 A	01-08-2017
			US 2017166546 A1	15-06-2017
			WO 2017101515 A1	22-06-2017

WO 2008037379	A1	03-04-2008	AR 063056 A1	23-12-2008
			AU 2007302340 A1	03-04-2008
			BR PI0717239 A2	08-10-2013
			CL 2007002818 A1	04-04-2008
			CN 101541180 A	23-09-2009
			CO 6160270 A2	20-05-2010
			EP 2068633 A1	17-06-2009
			JP 2010505755 A	25-02-2010
			KR 20090064471 A	18-06-2009
			TW 200836631 A	16-09-2008
			US 2010099717 A1	22-04-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/059479

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		WO 2008037379 A1	03-04-2008
WO 2006089633 A2	31-08-2006	AR 053815 A1	23-05-2007
		AU 2006218154 A1	31-08-2006
		BR PI0607807 A2	13-06-2009
		CA 2597777 A1	31-08-2006
		CN 101160049 A	09-04-2008
		CN 101863873 A	20-10-2010
		CN 101885700 A	17-11-2010
		CN 101885719 A	17-11-2010
		CN 103755716 A	30-04-2014
		DE 102005008021 A1	24-08-2006
		DK 1855529 T3	24-02-2014
		EA 200701772 A1	28-02-2008
		EP 1855529 A2	21-11-2007
		ES 2446240 T3	06-03-2014
		IL 185253 A	31-05-2016
		JP 5095419 B2	12-12-2012
		JP 2008531486 A	14-08-2008
		KR 20070106554 A	01-11-2007
		MA 29324 B1	03-03-2008
		MY 163974 A	15-11-2017
		TW I389640 B	21-03-2013
		TW 201336415 A	16-09-2013
		UA 88949 C2	10-12-2009
		US 2008305955 A1	11-12-2008
		US 2011190493 A1	04-08-2011
		WO 2006089633 A2	31-08-2006
		ZA 200706980 B	26-11-2008