

(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
10. November 2005 (10.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/104844 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 37/18**,
25/30, 47/36, 43/653, 43/56, 43/30 // (A01N 47/36, 37:18,
25:30, 25:02) (A01N 43/653, 37:18, 25:30, 25:02)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/004342

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. April 2005 (22.04.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 020 840.9 27. April 2004 (27.04.2004) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RÖCHLING, An-
dreas** [DE/DE]; Dachsweg 7, 40764 Langenfeld (DE).
REIZLEIN, Karl [DE/DE]; Haferkamp 1, 51061 Köln
(DE). **BAUR, Peter** [DE/DE]; Goldbachstr. 3, 65817
Eppstein (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE
AKTIENGESELLSCHAFT**; Business Planning and
Administration, Law and Patents, Patents and Licensing,
51368 Leverkusen (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

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

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

(54) Title: USE OF ALKYL CARBOXYLIC ACID AMIDES AS PENETRATION PROMOTERS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ALKYL CARBONSÄUREAMIDEN ALS PENETRATIONSFÖRDERER

(57) Abstract: Use of alkyl carboxylic acid amides having formula (I): $R^1-CO-NR^2R^3$, wherein $R^1 = C_3-C_{19}$ -Alkyl, $R^2 = C_1-C_6$ -alkyl
and $R^3 = H$ or C_1-C_6 -alkyl, for promoting the penetration of agrochemical active substances in plants.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Carbonsäureamiden der Formel (I): $R^1-CO-NR^2R^3$, worin R^1 : C_3-C_{19} -Alkyl, R^2 : C_1-C_6 -
Alkyl und R^3 : H oder C_1-C_6 -Alkyl bedeuten, zur Förderung der Penetration von agrochemischen Wirkstoffen in Pflanzen.



WO 2005/104844 A1

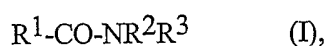
Verwendung von Alkylcarbonsäureamiden als Penetrationsförderer

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Alkylcarbonsäuremono- und dialkylamiden in Pflanzenschutzmitteln und Pflanzenschutzmittel, die solche Verbindungen enthalten.

- 5 Aus der EP-A 0 453 899 ist die Verwendung von C₅-C₁₉-Alkylcarbonsäuredimethylamiden als Kristallisationsinhibitoren für bestimmte zur Kristallisation neigende Azolfungizide, wie Tebuconazole, bekannt.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich Alkylcarbonsäureamide zur Erhöhung der Penetration von agrochemischen Wirkstoffen durch die Kutikula der Pflanze und damit zur biologischen Wirkungssteigerung von Pflanzenschutzmitteln eignen.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Carbonsäureamiden der Formel (I)



worin

R¹ C₃-C₁₉-Alkyl,

R² C₁-C₆-Alkyl und

- 15 R³ H oder C₁-C₆-Alkyl

bedeuten,

zur Förderung der Penetration von agrochemischen Wirkstoffen in Pflanzen.

- R¹ ist vorzugsweise eine unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, besonders bevorzugt unverzweigte, gesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen, ganz
20 besonders bevorzugt n-Heptyl oder n-Nonyl.

R² und R³ sind vorzugsweise gleich oder verschieden, besonders bevorzugt gleich, eine unverzweigte oder verzweigte, besonders bevorzugt unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt Methyl.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind daher solche der Formel (Ia)

- 25 $R^1-CO-N(CH_3)_2 \quad (Ia),$

worin

R¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat.

Ganz besonders bevorzugt sind n-Hexansäuredimethylamid, n-Octansäuredimethylamid, n-Decansäuredimethylamid und n-Dodecansäuredimethylamid, insbesondere n-Octansäuredimethylamid und n-Decansäuredimethylamid.

- 5 Die Verbindungen der Formel (I) werden einzeln oder in Form von Gemischen eingesetzt. Bevorzugt ist neben der Verwendung von Einzelstoffen die Verwendung eines unter dem Handelsnamen Hallcomid, Genagen oder Agnique bekannten Gemisches, das durchschnittlich zu 5 % (alle Prozentzahlen geben, soweit nichts anderes angegeben ist, Gewichtsprozent an) aus Hexansäuredimethylamid, 50 % Octansäuredimethylamid, 40 % Decansäuredimethylamid und 5 %
10 Dodecansäuredimethylamid besteht.

Die Säureamide der Formel (I) sind bekannt und kommerziell erhältlich.

Die Menge an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) bei der erfindungsgemäßen Verwendung in Pflanzenschutzmitteln kann nach Wirkstoff und Formulierungstyp in weiten Grenzen variieren.

- 15 So dienen die Säureamide der Formel (I) in einer bevorzugten Ausführungsform zusätzlich als Lösungsmittel, in einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform, als Additive zur Verbesserung der biologischen Wirksamkeit. Außerdem ist auch die Anwendung als Tank-Mix-Additiv, d.h. das Zusetzen zur Spritzbrühe der Formulierung und nicht als integrierter Bestandteil der Formulierung, möglich, sowie die Verwendung der Formulierung als Mischpartner zur
20 Verbesserung der biologischen Wirksamkeit anderer Mittel durch Penetrationssteigerung.

Bevorzugt haben erfindungsgemäße Pflanzenschutzmittel, d.h. Pflanzenschutzmittel, die erfindungsgemäß eine oder mehrere Säureamide (I) zur Erhöhung der Penetration des Wirkstoffs in Pflanzen enthalten, folgende Zusammensetzung:

- 1 bis 90 %, besonders bevorzugt 5 bis 50 %, an einem oder mehreren agrochemischen
25 Wirkstoffen,
- 1 bis 90 %, besonders bevorzugt 5 bis 70 %, an einem oder mehreren Säureamiden der Formel (I) und
- 0 bis 98 % sonstige Zusatzstoffe.

- Dienen die Säureamide der Formel (I) nicht als Lösungsmittel, sondern als reine Aditive zur
30 Förderung der Penetration von Wirkstoffen in Pflanzen, sind sie bevorzugt in einem Anteil von 1

bis 30%, besonders bevorzugt von 5 bis 20 %, insbesondere von 5 bis 10%, in den erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmitteln vorhanden.

Da der Wirkmechanismus der Säureamide (I) als Penetrationsförderer grundsätzlich unabhängig von der Art des eingesetzten agrochemischen Wirkstoffs ist, kommen alle Wirkstoffe in Frage, deren biologische Wirksamkeit durch erhöhtes Eindringen in eine Kultur- oder Schadpflanze erhöht werden kann.

Vorzugsweise genannt seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren, Pflanzennährstoffe und Repellents, die über systemische Eigenschaften verfügen, sowie als Kombinationspartner in Frage kommende Kontaktmittel.

- 10 Weiterhin bevorzugt sind systemische Wirkstoffe, d.h. solche die von der Pflanze durch die Blätter oder über die Wurzeln aufgenommen und im Saftstrom, dem Transportsystem der Pflanze, weitergeleitet werden. Besonders bevorzugt sind solche Wirkstoffe, die einen Log P Wert von ≤ 4 aufweisen (bestimmt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC, Gradientenmethode, Acetonitril / 0,1% wässrige Phosphorsäure), insbesondere solche mit einem
- 15 Log P Wert von ≤ 4 und $\geq 0,1$.

Beispiele für einzelne Wirkstoffe sind:

Fungizide:

- 2-Phenylphenol; 8-Hydroxyquinoline sulfate; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl;
- 20 Benalaxyl-M; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Boscalid; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamine; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil;
- 25 Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenconazole; Diflumentorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Doline; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil;
- 30 Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil;

Furmecycloxy; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesilate); Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Metha-
 5 sulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysa-
 strobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthin; Paclobutrazol; Pefura-
 zoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Poly-
 oxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole;
 10 Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenoxy; Pyrimethanil; Pyro-
 quilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrin; Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene; Silthiofam; Simeconazole;
 Spiroamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabenda-
 zole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolyflua-
 nid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutyl; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Tri-
 15 floxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb;
 Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorphenyl)-2-propenyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-
 2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid; 1-(1-Naphthalinyl)-1H-pyrrol-2,5-dion; 2,3,5,6-Tetrachlor-4-
 (methylsulfonyl)-pyridin; 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid; 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-
 1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid; 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril; Actino-
 20 vate; cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol; Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-
 dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat; Monokaliumcarbonat; N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-
 cyclopropancarboxamid; N-Butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amin; Natriumtetra-
 carbonat; N-(3'4'-Dichlor-5-fluorbiphenyl-2-yl)-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid;
 25 sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux Mischung; Kupferhydroxid, Kupfer-naph-
 thenat; Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupferoxid; Mancopper; Kupferoxin.

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othilidon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

30 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

1. Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren

1.1 Carbamate (z.B. Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allyxycarb, Aminocarb, Azamethiphos, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbo-

furan, Carbosulfan, Chloethocarb, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Dimetilan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metam-sodium, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Triazamate, Trimethacarb, XMC, Xylylcarb)

- 5 1.2 Organophosphate (z.B. Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-methyl, -ethyl), Bromophos-ethyl, Bromfenvinfos (-methyl), Butathiofos, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos (-methyl/-ethyl), Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chlorfenvinphos, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Dialifos, Diazinon, Dichlofen-thion, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, 10 EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrinfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, Flupyrzofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Heptenophos, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isopropyl O-salicylate, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion (-methyl/-ethyl), Phenthoate, Phorate, Phosalone, 15 Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Pirimiphos (-methyl/-ethyl), Profenofos, Propaphos, Propetamphos, Prothiofos, Prothoate, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion)

2. Natrium-Kanal-Modulatoren / Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker

- 20 2.1 Pyrethroide (z.B. Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bio-allethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlovaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin, DDT, Deltamethrin, Empenthrin (1R-isomer), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenpropathrin, 25 Fenpyrithrin, Fenvalerate, Flubrocycythrinate, Flucythrinate, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Phenothrin (1R-trans isomer), Prallethrin, Profluthrin, Protrifenbute, Pyrethrin, Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tralomethrin, Transfluthrin, ZXI 8901, Pyrethrins (pyrethrum))

- 30 2.2 Oxadiazine (z.B. Indoxacarb)

3. *Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten/-Antagonisten*

3.1 Chloronicotinyne/Neonicotinoide (z.B. Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Nithiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam)

3.2 Nicotine, Bensultap, Cartap

5 4. *Acetylcholin-Rezeptor-Modulatoren*

4.1 Spinosyne (z.B. Spinosad)

5. *GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten*

5.1 Cyclodiene Organochlorine (z.B. Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH, Heptachlor, Lindane, Methoxychlor)

10 5.2 Fiprole (z.B. Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Vaniliprole)

6. *Chlorid-Kanal-Aktivatoren*

6.1 Mectine (z.B. Abamectin, Avermectin, Enamectin, Enamectin-benzoate, Ivermectin, Milbemectin, Milbemycin)

7. *Juvenilhormon-Mimetika*

15 (z.B. Diofenolan, Epofenonane, Fenoxycarb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxifen, Triprene)

8. *Ecdysonagonisten/disruptoren*

8.1 Diacylhydrazine (z.B. Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide)

9. *Inhibitoren der Chitinbiosynthese*

20 9.1 Benzoylharnstoffe (z.B. Bistrifluron, Chlofluazuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron, Teflubenzuron, Triflumuron)

9.2 Buprofezin

9.3 Cyromazine

10. Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren

10.1 Diafenthiuron

10.2 Organotine (z.B. Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-oxide)

11. Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten

5 11.1 Pyrrole (z.B. Chlorfenapyr)

11.2 Dinitrophenole (z.B. Binapacryl, Dinobuton, Dinocap, DNOC)

12. Site-I-Elektronentransportinhibitoren

12.1 METT's (z.B. Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad)

10 12.2 Hydramethylnone

12.3 Dicofol

13. Site-II-Elektronentransportinhibitoren

13.1 Rotenone

14. Site-III-Elektronentransportinhibitoren

15 14.1 Acequinocyl, Fluacrypyrim

15. Mikrobielle Disruptoren der Insektendarmmembran

Bacillus thuringiensis-Stämme

16. Inhibitoren der Fettsynthese

16.1 Tetransäuren (z.B. Spirodiclofen, Spiromesifen)

20 16.2 Tetramsäuren [z.B. 3-(2,5-Dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl carbonate (alias: Carbonic acid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester, CAS-Reg.-No.: 382608-10-8) and Carbonic acid, cis-3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl ester (CAS-Reg.-No.: 203313-25-1)]

17. Carboxamide

(z.B. Flonicamid)

18. Oktopaminerge Agonisten

(z.B. Amitraz)

5 *19. Inhibitoren der Magnesium-stimulierten ATPase*

(z.B. Propargite)

20. Phthalamide

10 (z.B. N²-[1,1-Dimethyl-2-(methylsulfonyl)ethyl]-3-iod-N¹-[2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(tri-fluormethyl)ethyl]phenyl]-1,2-benzenedicarboxamide (CAS-Reg.-No.: 272451-65-7), Flubendi-
amide)

21. Nereistoxin-Analoge

(z.B. Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiosultap-sodium)

22. Biologika, Hormone oder Pheromone

15 (z.B. Azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.)

23. Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen

23.1 Begasungsmittel (z.B. Aluminium phosphide, Methyl bromide, Sulfuryl fluoride)

23.2 Selektive Fraßhemmer (z.B. Cryolite, Flonicamid, Pymetrozine)

23.3 Milbenwachstumsinhibitoren (z.B. Clofentezine, Etoxazole, Hexythiazox)

20 23.4 Amidoflumet, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinome-
thionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazoben, Cycloprene, Cyflumetofen,
Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Flubenzimine, Flufenimer, Flutenzin, Gossyplure, Hydra-
methylnone, Japonilure, Metoxadiazone, Petroleum, Piperonyl butoxide, Potassium oleate, Pyra-
fluprole, Pyridalyl, Pyriprole, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Triarathene, Verbutin,

25 ferner die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamate (Tsumacide Z), die Verbindung 3-(5-Chlor-3-
pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3)

und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO 96/37494, WO 98/25923), sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Herbizide:

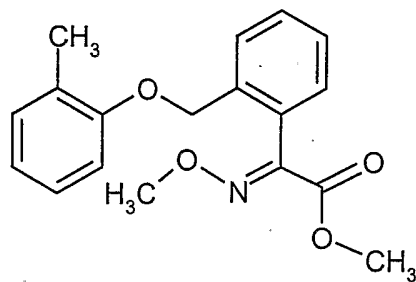
- 5 Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxypop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und
- 10 Propam; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxymid, Clethodim, Cycloxydim,
- 15 Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B.
- 20 Butylate, Cycloate, Diallylate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallylate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, 4-Amino-N-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamid, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr,
- 25 Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorcholinchlorid, Thidiazuron, Cyclanilide, Ethephon, Benzyladinin und Gebberellinsäure genannt, als Beispiel für die Gruppe der Safener seien Mefenpyr, Isoxadifen und Cloquintocet-Mexyl genannt.

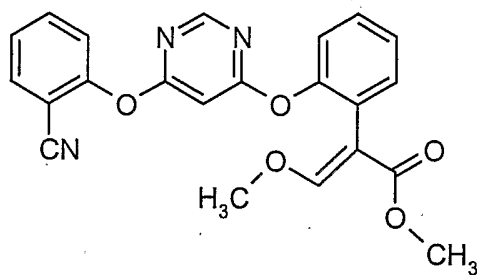
- 30 Als Beispiele für Pflanzennährstoffe seien übliche anorganische oder organische Dünger zur Versorgung von Pflanzen mit Makro- und/oder Mikronährstoffen genannt.

Als Beispiele für Repellents seien Diethyltolylamid, Ethylhexandiol und Butopyronoxyl genannt.

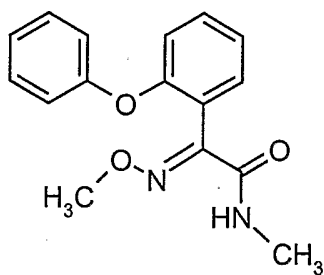
Bevorzugte Beispiele für Fungizide sind die Strobilurin-Fungizide, wie z.B.



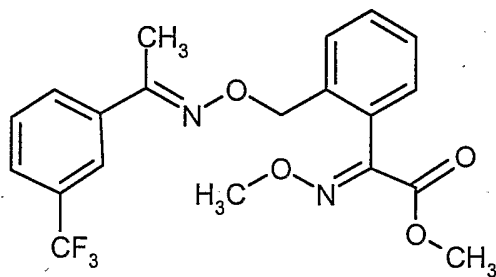
(Kresoxim-methyl)



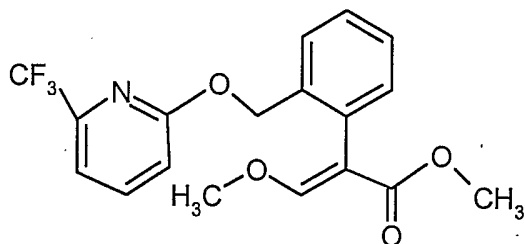
(Azoxystrobin)



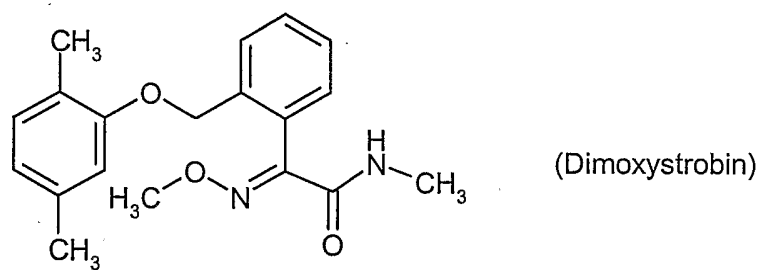
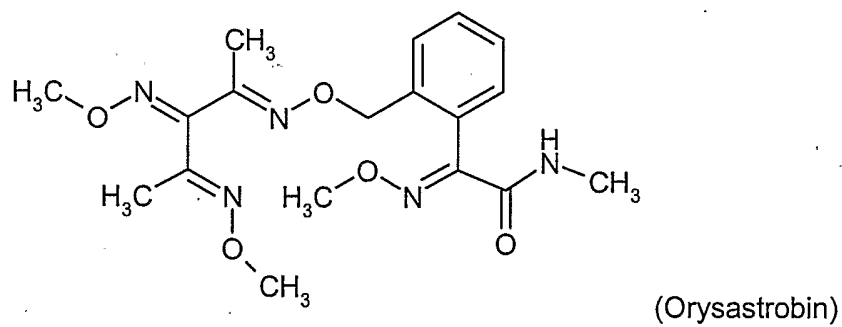
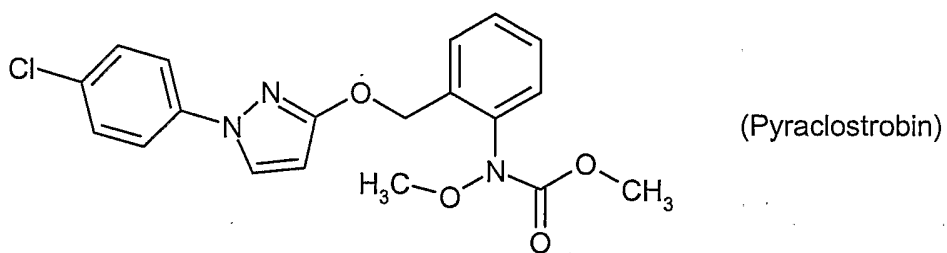
(Metominostrobin)



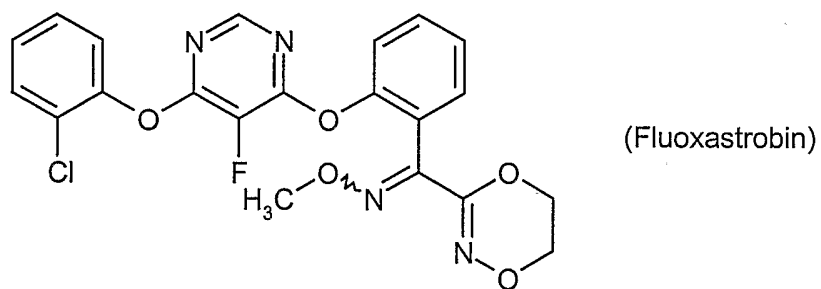
(Trifloxystrobin)



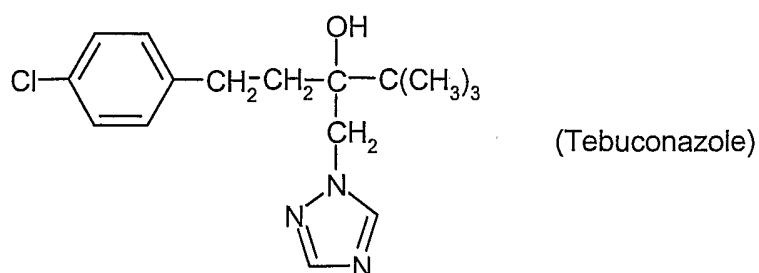
(Picoxystrobin)

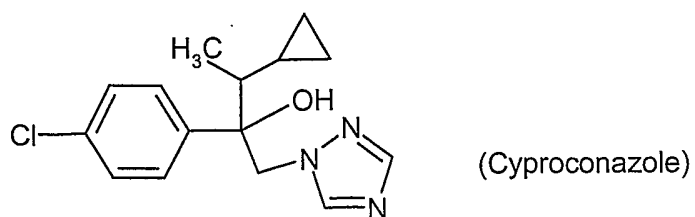
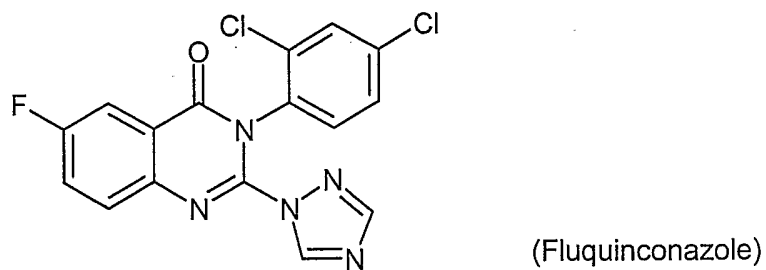
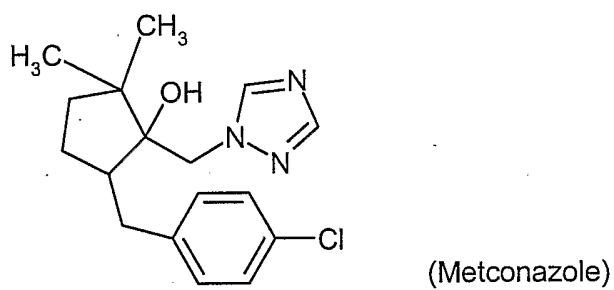
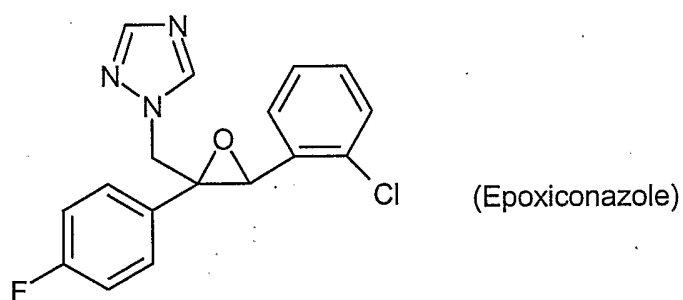
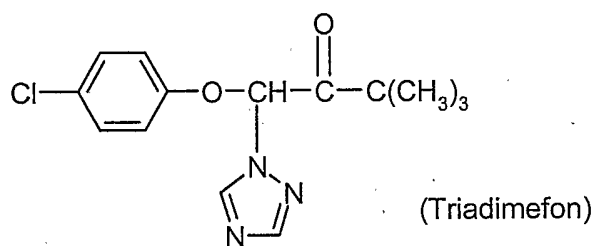
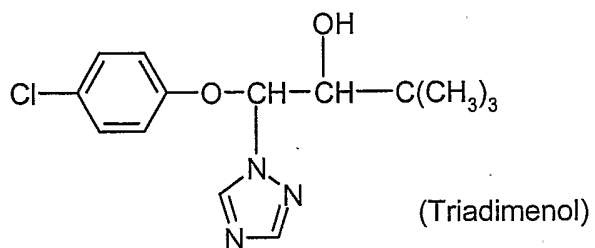


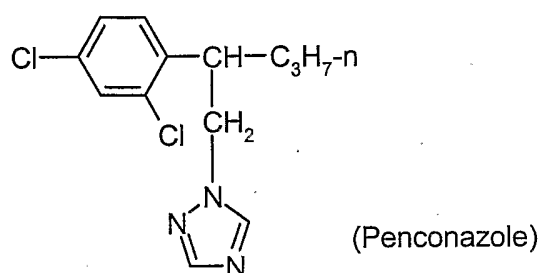
und



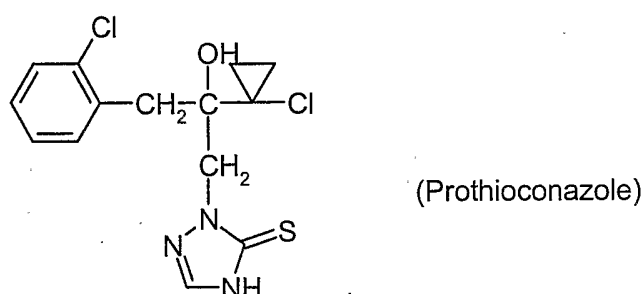
sowie die Azolfungizide, wie







und



Als bevorzugte Beispiele für Fungizide seien Prothioconazole, Fluoxastrobin, Trifloxystrobin, Spiroxamine und Tebuconazole genannt.

- 5 Besonders bevorzugt ist Prothioconazole, gegebenenfalls als Mischung mit einem oder mehreren der folgenden Wirkstoffe: Spiroxamine, Tebuconazole, Fluoxastrobin, Trifloxystrobin.

Zu den in Frage kommenden Formulierungstypen gehören alle Formulierungen, die auf Pflanzen oder deren Vermehrungsgut ausgebracht werden. Die zu deren Herstellung verwendeten Verfahren sind dem Fachmann allgemein geläufig und beispielsweise beschrieben in Winnacker-Küchler,
 10 "Chemische Technologie" Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl., 1986; J.W. van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973, K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London, oder Mollet, Grubenmann, "Formulierungstechnik", Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2000.

Beispiele für Formulierungstypen sind alle die im "Manual on development and use of FAO and
 15 WHO specifications for pesticides" (FAO and WHO, 2002, appendix E) erwähnten (jeweils Verwendung der GCPF-Formulierungskodes mit englischer Abkürzung und Bezeichnung): AB Grain bait; AE Aerosol dispenser; AL Any other liquid; AP Any other powder; CF Capsule Suspension for Seed Treatment; CG Encapsulated granule; CL Contact liquid or gel; CP Contact powder; CS Capsule suspension; DC Dispersible concentrate; DP Dustable powder; DS Powder for dry seed treatment; DT Tablet for direct application; EC Emulsifiable concentrate; ED
 20 Electrochargeable liquid; EG Emulsifiable Granule; EO Emulsion, water in oil; EP emulsifiable

powder, ES Emulsion for seed treatment; EW Emulsion, oil in water; FG Fine granule; FS Flowable concentrate for seed treatment; GF Gel for Seed Treatment; GG Macrogranule; GL Emulsifiable gel; GP Flo-dust; GR Granule; GS Grease; GW Water soluble gel; HN Hot fogging concentrate; KK Combi-pack solid/liquid; KL Combi-pack liquid/liquid; KN Cold fogging concentrate; KP Combi-pack solid/solid; LA Lacquer; LS Solution for seed treatment; ME Micro-emulsion; MG Microgranule; OD oil dispersion, OF Oil miscible flowable concentrate/oil miscible suspension; OL Oil miscible liquid; OP Oil dispersible powder; PA Paste; PC Gel or paste concentrate; PO Pour-on; PR Plant rodlet; PS Seed coated with a pesticide; PT Pellet; RB Bait (ready for use); SA Spot-on; SC suspension concentrate, SD suspension concentrate for direct application, SE Suspo-emulsion; SG Water soluble granule; SL Soluble concentrate; SO Spreading oil; SP Water soluble powder; SS Water soluble powder for seed treatment; ST Water soluble tablet; SU Ultra-low volume (ULV) suspension; TB Tablet; TC Technical material; TK Technical concentrate; UL Ultra-low volume (ULV) liquid; VP Vapour releasing product; WG Water dispersible granules; WP Wetttable powder; WS Water dispersible powder for slurry seed treatment; WT Water dispersible tablet; XX Others.

Bevorzugt sind flüssige Formulierungstypen. Hierzu gehören die Formulierungstypen DC (GCPF-Formulierungskode für dispergierbares Konzentrat); EC (GCPF-Formulierungskode für Emulsionskonzentrat); EW (GCPF-Formulierungskode für Öl-in-Wasser-Emulsion); ES (GCPF-Formulierungskode für Emulsionsbeize), FS (GCPF-Formulierungskode für Mehrphasenkonzentrat zur Saatgutbehandlung), EO (GCPF-Formulierungskode für Wasser in Öl Emulsion; ME (GCPF-Formulierungskode für Mikroemulsion; SE (GCPF-Formulierungskode für Suspo-emulsion); SL (GCPF-Formulierungskode für wasserlösliches Konzentrat); CS (GCPF-Formulierungskode für Kapselsuspension) und AL (GCPF-Formulierungskode für gebrauchsfertige Flüssigformulierung, sonstige Flüssigkeiten zur unverdünnten Anwendung).

Besonders bevorzugt sind Emulsionskonzentrate (Formulierungstyp EC).

Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen, vorzugsweise flüssige Formulierungen enthalten sein können, kommen alle üblichen Formulierungshilfsmittel in Frage, wie organische Solventien, Entschäumer, Emulgatoren, Dispergiermittel, Konservierungsmittel, Säuren und Basen, Farbstoffe, Füllstoffe und auch Wasser.

Als Entschäumer kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen vorhandene Entschäumer in Frage. Beispielfhaft genannt seien Silikonöle, Dispersionen von Silikonölen, Magnesiumstearat, Phosphin- und Phosphonsäuren, insbesondere Fluowet PL 80®.

Als organische Solventien kommen neben Alkancarbonsäureamiden, wie denen der Formel (I), alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht, welche die eingesetzten agrochemischen Wirkstoffe gut lösen. Vorzugsweise genannt seien aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Solvesso[®], Mineralöle, wie Testbenzin, Petroleum, Alkylbenzole und Spindelöl, weiterhin Tetrachlormethan, Chloroform, Methylenchlorid und Dichlormethan, außerdem Ester, wie Ethylacetat, Lactate ferner Lactone, wie Butyrolacton, außerdem Lactame, wie N-Methylpyrrolidon, N-Octylpyrrolidon, N-Dodecylpyrrolidon, N-Octylcaprolactam und N-Methylcaprolactam, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid sowie Tributylphosphat.

- 10 Bevorzugt sind Carbonsäureamide der Formel (I). Besonders bevorzugt sind n-Octansäuredimethylamid und n-Decansäuredimethylamid sowie deren Mischungen.

Als Emulgatoren kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen vorhandene oberflächenaktive Substanzen in Frage. Beispielfhaft genannt seien ethoxylierte Nonylphenole, Polyethylenglykolether von linearen Alkoholen, Endgruppen-verschlossene und nicht Endgruppen-verschlossene alkoxylierte lineare und verzweigte, gesättigte und ungesättigte Alkohole, Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere, Polyethylenglykole und Polypropylenglykole, weiterhin Fettsäureester, Endgruppen-verschlossene und nicht Endgruppen-verschlossene alkoxylierte lineare und verzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, Fettsäurepolyglykoletherester, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfate, ethoxylierte Arylalkylphenole, wie zum Beispiel Tristyryl-phenol-ethoxylat 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 Fettsäurepolyglykoletherester. Ganz besonders bevorzugt sind Tristyryl-phenol-ethoxylate, Tristyryl-phenol-ethoxy-propoxylate und Ricinusölpolyglykoletherestern, jeweils einzeln oder in Mischungen. Hinzu kommen gegebenenfalls Additive, wie Tenside oder Ester von Fettsäuren, die zur Verbesserung der biologischen Wirksamkeit beitragen.

Als Dispergiermittel kommen alle üblicherweise in Pflanzenschutzmitteln für diesen Zweck eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien neben den oben unter Emulgatoren genannten Beispielen natürliche und synthetische, wasserlösliche Polymere, wie Gelatine, Stärke und Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Co-Polymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, und außerdem auch mit Alkalimetallhydroxid neutralisierte Co-Polymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylsäureester.

Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln vorhandenen Substanzen in Betracht. Als Beispiele genannt seien Preventol® und Proxel®.

5 Als Farbstoffe kommen alle für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln üblichen anorganischen oder organischen Farbstoffe in Frage. Beispielhaft genannt seien Titandioxid, Farbruß, Zinkoxid und Blaupigmente.

Als Füllstoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien anorganische Partikel, wie Carbonate, Silikate und Oxide mit einer mittleren Teilchengröße von 0,005 bis 5 µm, besonders bevorzugt von 10 0,02 bis 2 µm. Beispielhaft erwähnt seien Siliziumdioxid, sogenannte hochdisperse Kieselsäure, Kieselgele, sowie natürliche und synthetische Silikate und Alumosilikate.

Als Verbindungen, die als Emulsions-Stabilisatoren und/oder Kristallisationsinhibitoren wirken, kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzte Substanzen in Betracht.

15 Der Gehalt an den einzelnen Komponenten kann in den erfindungsgemäßen Formulierungen innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen erfolgt z.B. in der Weise, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt. Handelt es sich bei dem agrochemischen Wirkstoff um eine Festsubstanz, so setzt man diesen im allgemeinen 20 entweder in fein gemahlener Form oder in Form einer Lösung oder Suspension in einem organischen Solvens oder Wasser ein. Ist der agrochemische Wirkstoff flüssig, so erübrigt sich häufig die Verwendung eines organischen Lösungsmittels. Es ist außerdem möglich, einen festen agrochemischen Wirkstoff in Form einer Schmelze einzusetzen.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens in einem bestimmten Bereich 25 variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 60°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im Allgemeinen so vor, dass man die Säureamide (I) mit einem oder mehreren Wirkstoffen sowie gegebenenfalls mit Zusatzstoffen vermischt. Die Reihenfolge, in der die Komponenten miteinander vermischt werden, 30 ist beliebig.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen übliche Geräte in Betracht, die zur Herstellung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

Als Applikationsformen können alle, dem Fachmann als gebräuchlich bekannten Verfahren verwendet werden; beispielsweise genannt seien: Spritzen, Tauchen, Nebeln sowie eine Reihe
5 spezieller Verfahren zur direkten unter- oder oberirdischen Behandlung von gesamten Pflanzen oder Teilen (Saatgut, Wurzel, Stolonen, Stängel, Stamm, Blatt), wie beispielsweise Stamminjektion bei Bäumen oder Stängelbandagen bei perennierenden Pflanzen, und eine Reihe spezieller indirekter Applikationsverfahren.

Die jeweilige flächen- und/oder objektbezogene Aufwandmenge der Pflanzenschutzmittel
10 unterschiedlichster Formulierungstypen zur Bekämpfung der genannten Schadorganismen variiert sehr stark. Im Allgemeinen werden hierfür die, dem Fachmann als gebräuchlich für das jeweilige Einsatzgebiet bekannten Applikationsmedien in den gebräuchlichen Mengen eingesetzt; wie beispielsweise von mehreren hundert Liter Wasser pro Hektar bei Standard-Spritzverfahren über
15 Millilitern einer physiologischen Lösungen bei Injektionsverfahren. Die Konzentrationen der erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel in den entsprechenden Applikationsmedien variieren daher in einem weiten Bereich und sind vom jeweiligen Einsatzgebiet abhängig. Im Allgemeinen werden Konzentrationen verwendet, die dem Fachmann als gebräuchlich für das jeweilige Einsatzgebiet bekannt sind. Bevorzugt sind Konzentrationen von 0,01 Gew.% bis 99 Gew.%,
20 besonders bevorzugt von 0,1 Gew.% bis 90 Gew.%.

Die erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen können z.B. in den für Flüssigpräparate üblichen Zubereitungsformen entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser ausgebracht werden, also z.B. als Emulsionen, Suspensionen oder Lösungen. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also z.B. durch Verspritzen, Gießen oder Injizieren.

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

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Förderung der Penetration agrochemischer Wirkstoffe in Pflanzen, wobei man den agrochemischen Wirkstoff gleichzeitig
30 oder sequentiell mit einem oder mehreren Säureamiden der Formel (I) auf die Pflanze aufbringt.

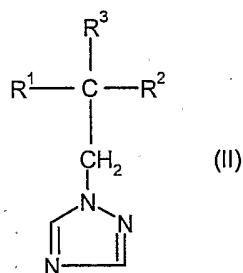
Die Pflanzenschutzmittel gemäß der Erfindung sind teilweise bekannt und teilweise neu.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Pflanzenschutzmittel, enthaltend

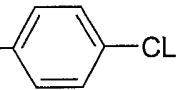
- a) 1 bis 80% an einer oder mehreren Säureamiden der Formel (I) wie oben angegeben,
 b) 1 bis 90% an einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen und
 c) 0 bis 98% an Zusatzstoffen,

A. wobei folgende agrochemischen Wirkstoffe ausgenommen sind:

5 ein Azol-Derivat der Formel (II),



in welcher

- 10 a) R^1 für $—CH_2—CH_2—$  $—Cl$
 R^2 für tert.-Butyl steht und
 R^3 für Hydroxy steht,

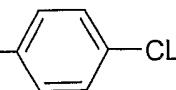
oder

- 15 b) R^1 für 4-Fluorphenyl steht,
 R^2 für 2-Fluorphenyl steht und
 R^3 für Hydroxy steht,

oder

- 20 c) R^1 für 2,4-Dichlorphenyl steht,
 R^2 für n-Butyl steht und
 R^3 für Hydroxy steht,

25 oder

- d) R^1 für $—CH_2—CH_2—$  $—Cl$
 steht,
 R^2 für Phenyl steht und
 R^3 für Cyano steht,

oder

- e) R^1 für 2-Chlor-benzyl steht,
 R^2 für 1-Chlor-cycloprop-1-yl steht

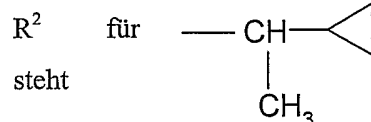
und

- R^3 für Hydroxy steht,

5 oder

- f) R^1 für 4-Chlorphenyl steht

10



steht

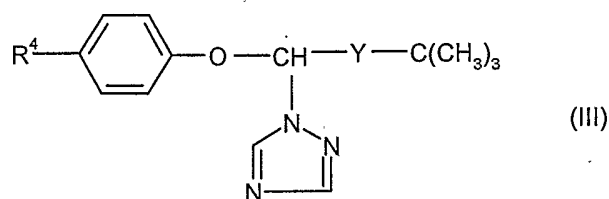
und

15

- R^3 für Hydroxy steht,

und/oder

ein Azol-Derivat der Formel (III),



20

in welcher

- a) Y für $-\text{CH}(\text{OH})$ steht und
 R^4 für Chlor oder Phenyl steht,

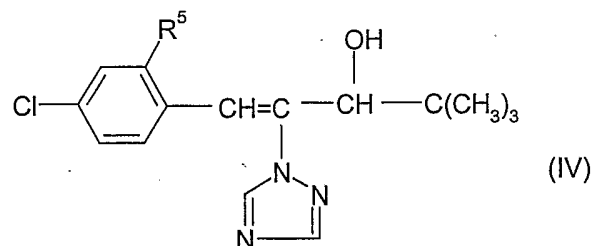
oder

25

- b) Y für CO steht und
 R^4 für Chlor steht,

und/oder

ein Azol-Derivat der Formel (IV),



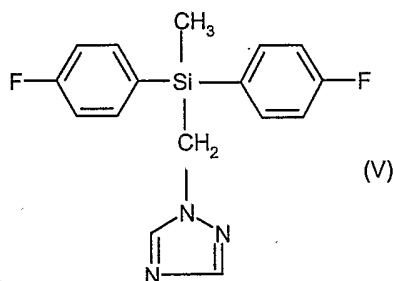
30

in welcher

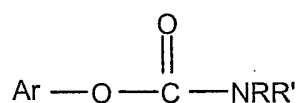
- R^5 für Wasserstoff oder Chlor steht,

und/oder

1-[Bis-(4-fluorphenyl)-methyl-silyl]-1H-(1,2,4-triazol) der Formel (V),



5 B. ein Carbamat der Formel (VI),



wobei

Ar für eine jeweils gegebenenfalls substituierte Aryl- oder heterocyclische Gruppe steht

10 und

R, R' für H oder Methyl stehen; und

C. Thiadiazuron.

15 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Pflanzenschutzmittel, enthaltend

- a) 1 bis 30 %, vorzugsweise 5 bis 20 %, besonders bevorzugt 5 bis 10 %, an einem oder mehreren Säureamiden der Formel (I) wie oben angegeben,
- b) 1 bis 90 % an einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen und
- c) 0 bis 98 % an Zusatzstoffen,

20 wobei Tebuconazole und Triadimenol als agrochemische Wirkstoffe ausgenommen sind.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Pflanzenschutzmittel, die als agrochemischen Wirkstoff Prothioconazole, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren agrochemischen Wirkstoffen, enthalten.

Die erfindungsgemäß behandelten Pflanzen sind, soweit es den Einsatz an Herbiziden betrifft, alle
 25 Arten von Unkräutern. Was den Schutz von Kulturpflanzen durch Applikation von beispielsweise Fungiziden und Insektiziden betrifft, ist die Anwendung in wirtschaftlich bedeutenden,

beispielsweise auch transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z.B. von Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais, oder auch Kulturen von Erdnuss, Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten bevorzugt.

- 5 Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiele

Penetrationstest

In diesem Test wurde die Penetration von Wirkstoffen durch enzymatisch isolierte Kutikeln von Apfelbaumblättern gemessen.

- 5 Verwendet wurden Blätter, die in voll entwickeltem Zustand von Apfelbäumen der Sorte Golden Delicious abgeschnitten wurden. Die Isolierung der Kutikeln erfolgte in der Weise, dass
 - zunächst auf der Unterseite mit Farbstoff markierte und ausgestanzte Blattscheiben mittels Vakuuminfiltration mit einer auf einen pH-Wert zwischen 3 und 4 gepufferten Pectinase-Lösung (0,2 bis 2 %ig) gefüllt wurden,
 - 10 - dann Natriumazid hinzugefügt wurde und
 - die so behandelten Blattscheiben bis zur Auflösung der ursprünglichen Blattstruktur und zur Ablösung der nicht zellulären Kutikula stehen gelassen wurden.

- Danach wurden nur die von Spaltöffnungen und Haaren freien Kutikeln der Blattoberseiten weiter verwendet. Sie wurden mehrfach abwechselnd mit Wasser und einer Pufferlösung vom pH-Wert 7
- 15 gewaschen. Die erhaltenen sauberen Kutikel wurden schließlich auf Teflonplättchen aufgezogen und mit einem schwachen Luftstrahl geglättet und getrocknet.

- Im nächsten Schritt wurden die so gewonnenen Kutikelmembranen für Membran-Transport-Untersuchungen in Diffusionszellen (= Transportkammern) aus Edelstahl eingelegt. Dazu wurden die Kutikeln mit einer Pinzette mittig auf die mit Silikonfett bestrichenen Ränder der
- 20 Diffusionszellen platziert und mit einem ebenfalls gefetteten Ring verschlossen. Die Anordnung war so gewählt worden, dass die morphologische Außenseite der Kutikeln nach außen, also zur Luft, gerichtet war, während die ursprüngliche Innenseite dem Inneren der Diffusionszelle zugewandt war. Die Diffusionszellen waren mit Wasser bzw. mit einem Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel gefüllt.

- 25 Zur Bestimmung der Penetration wurden jeweils 9 µl einer Spritzbrühe der in den Beispielen genannten Zusammensetzung auf die Außenseite einer Kutikula appliziert.

In den Spritzbrühen wurde jeweils CIPAC-Wasser verwendet.

Nach dem Auftragen der Spritzbrühen ließ man jeweils das Wasser verdunsten, drehte dann jeweils die Kammern um und stellte sie in thermostatisierte Wannen, wobei auf die Außenseite der

Kutikula Luft mit einer definierten Temperatur und Luftfeuchtigkeit geblasen wurde. Die einsetzende Penetration fand daher bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % und einer eingestellten Temperatur von 25°C statt. Die Wirkstoffpenetration wurde mit radioaktiv markiertem Wirkstoff gemessen.

- 5 Wie anhand der in der Tabelle aufgeführten Beispiele zu erkennen ist, führt die Anwesenheit von Säureamiden (hier als Beispiel Decansäuredimethylamid) zu einer beträchtlichen Aufnahmesteigerung gegenüber den Formulierungen, bei denen die Säureamide nicht vorhanden sind. Bei den eingesetzten Alternativen zum Säureamid handelt es sich um Beispiele von handelsüblichen Lösungsmitteln für Formulierungen.

10 Tabelle, Beispiel 1:

Der Wirkstoff wird in einem Aceton / Wasser-Gemisch mit einer Konzentration von 0,5 g/l gelöst und die Penetration nach 3 und 48 Stunden gemessen.

Tabelle, Beispiel 2:

- 15 Der Wirkstoff wird zusammen mit Formulierungshilfsmitteln und Decansäuredimethylamid vermischt und diese Mischung mit Wasser verdünnt, so dass die Verdünnung auch wieder eine Wirkstoffkonzentration von 0,5 g/l enthält. Wie in Bsp. 1 wurde dann die Penetration nach 3 und 48 Stunden gemessen.

Tabelle, Beispiel 3:

- 20 Der Wirkstoff wird zusammen mit Formulierungshilfsmitteln und N-Methyl-pyrrolidone vermischt und diese Mischung mit Wasser verdünnt, so dass die Verdünnung eine Wirkstoffkonzentration von 0,5 g/l enthält. Die Penetration wurde nach 3 und 48 Stunden gemessen.

Tabelle, Beispiel 4:

- 25 Der Wirkstoff wird zusammen mit Formulierungshilfsmitteln und γ -Butyrolactone vermischt und diese Mischung mit Wasser verdünnt, so dass die Verdünnung eine Wirkstoffkonzentration von 0,5 g/l enthält. Die Penetration wurde nach 3 und 48 Stunden gemessen.

Tabelle, Beispiel 5:

Der Wirkstoff wird zusammen mit Formulierungshilfsmitteln und Decansäuredimethylamid vermischt und diese Mischung mit Wasser verdünnt, so dass die Verdünnung eine Wirkstoffkonzentration von 1,0 g/l enthält. Wie in Bsp. 1 wurde dann die Penetration nach 3 und 48 Stunden gemessen.

Tabelle, Beispiel 6:

Der Wirkstoff wird zusammen mit Formulierhilfsmitteln und N-Methyl-pyrrolidone vermischt und diese Mischung mit Wasser verdünnt, so dass die Verdünnung eine Wirkstoffkonzentration von 1,0 g/l enthält. Die Penetration wurde nach 3 und 48 Stunden gemessen.

5 Tabelle, Beispiel 7:

Der Wirkstoff wird zusammen mit Formulierhilfsmitteln und γ -Butyrolactone vermischt und diese Mischung mit Wasser verdünnt, so dass die Verdünnung eine Wirkstoffkonzentration von 1,0 g/l enthält. Die Penetration wurde nach 3 und 48 Stunden gemessen.

Tabelle, Beispiel 8:

- 10 Die Wirkstoffe Prothioconazole und Tebuconazole werden zusammen mit Formulierhilfsmitteln und Decansäuredimethylamid vermischt und diese Mischung mit Wasser verdünnt, so dass die Verdünnung eine Prothioconazole-Konzentration von 0,5 g/l enthält. Die Penetration wurde nach 3 und 48 Stunden gemessen.

Tabelle, Beispiel 9:

- 15 Die Wirkstoffe Prothioconazole und Tebuconazole werden zusammen mit Formulierhilfsmitteln und N-Methyl-pyrrolidone vermischt und diese Mischung mit Wasser verdünnt, so dass die Verdünnung eine Prothioconazole-Konzentration von 0,5 g/l enthält. Die Penetration wurde nach 3 und 48 Stunden gemessen.

Tabelle, Beispiel 10:

- 20 Die Wirkstoffe Prothioconazole und Tebuconazole werden zusammen mit Formulierhilfsmitteln und γ -Butyrolactone vermischt und diese Mischung mit Wasser verdünnt, so dass die Verdünnung eine Prothioconazole-Konzentration von 0,5 g/l enthält. Die Penetration wurde nach 3 und 48 Stunden gemessen.

Tabelle, Beispiel 11:

- 25 Die Wirkstoffe Prothioconazole und Spiroxamine werden zusammen mit Formulierhilfsmitteln und Decansäuredimethylamid vermischt und diese Mischung mit Wasser verdünnt, so dass die Verdünnung eine Prothioconazole-Konzentration von 0,5 g/l enthält. Die Penetration wurde nach 3 und 48 Stunden gemessen.

Tabelle, Beispiel 12:

- 30 Die Wirkstoffe Prothioconazole und Spiroxamine werden zusammen mit Formulierhilfsmitteln und N-Methyl-pyrrolidone vermischt und diese Mischung mit Wasser verdünnt, so dass die

Verdünnung eine Prothioconazole-Konzentration von 0,5 g/l enthält. Die Penetration wurde nach 3 und 48 Stunden gemessen.

Tabelle, Beispiel 13:

- 5 Die Wirkstoffe Prothioconazole und Spiroxamine werden zusammen mit Formulierungsmitteln und einem Aromatengemisch (Siedepunkt 220-290 °C) vermischt und diese Mischung mit Wasser verdünnt, so dass die Verdünnung eine Prothioconazole-Konzentration von 0,5 g/l enthält. Die Penetration wurde nach 3 und 48 Stunden gemessen.

Tabelle Penetrationstest

Bei- spiel	Lösungsmittel	Wirkstoffe	Prothioconazole- Konzentration (g/l) in der wässrigen Verdünnung	% Penetration (+/- SE) Prothioconazole	% Penetration (+/- SE) Prothioconazole
				nach 3 h n = 5-7	nach 48 h n = 5-7
1	Aceton (ohne weitere Formulierungsmittel)	Prothioconazole	0.5	0.23 (0.06)	0.72 (0.17)
2	Decansäuredimethylamid	Prothioconazole	0.5	1.73 (0.45)	6.99 (1.23)
3	N-Methylpyrrolidon	Prothioconazole	0.5	0.16 (0.04)	2.23 (0.49)
4	Gamma-Butyrolacton	Prothioconazole	0.5	0.12 (0.04)	1.4 (0.37)
5	Decansäuredimethylamid	Prothioconazole	1.0	1.24 (0.34)	6.82 (1.63)
6	N-Methylpyrrolidon	Prothioconazole	1.0	0.18 (0.03)	1.57 (0.45)
7	Gamma-Butyrolacton	Prothioconazole	1.0	0.09 (0.03)	2.38 (1.29)
8	Decansäuredimethylamid	Prothioconazole & Tebuconazole	0.5	13.13 (1.96)	38.17 (6.78)
9	N-Methylpyrrolidon	Prothioconazole & Tebuconazole	0.5	0.74 (0.12)	13.42 (1.36)
10	Gamma-Butyrolacton	Prothioconazole & Tebuconazole	0.5	0.67 (0.19)	13.9 (2.48)
11	Decansäuredimethylamid	Prothioconazole & Spiroxamine	0.5	8.08 (1.01)	28.69 (3.51)
12	N-Methylpyrrolidon	Prothioconazole & Spiroxamine	0.5	1.62 (0.28)	17.79 (3.7)
13	Aromatengemisch (*1)	Prothioconazole & Spiroxamine	0.5	0.84 (0.3)	10.15 (4.59)

(*1): Siedepunkt: 220 – 290 °C

Bei- spiel	Testsubstanz (g/l)	Wirkstoffe	Thidiazuron-Konzentration (g/l) in der Verdünnung (Aceton/Wasser, 20/80)	% Penetration Thidiazuron nach 1-1.5 h n = 5-7	% Penetration Thidiazuron nach 22h n = 5-7
14	Wirkstoff (ohne Testsubstanz)	Thidiazuron	0.5	<1	<1
15	Octan-/Decansäuredimethylamid** (3 g/l)	Thidiazuron	0.5	37.7	43.1
16	Hasten*** (2 g/l)	Thidiazuron	0.5	8.0	27.0
17	Hasten (10 g/l)	Thidiazuron	0.5	12.6	39.2
18	Agridex**** (10 g/l)	Thidiazuron	0.5	1.44	46.6

** Hallcomid M8-10

*** Kommerzielles Tankmix-Additiv mit Ethyl/Methylester von Ölsäure als Hauptbestandteil

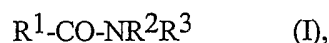
**** Kommerzielles Tankmix-Additiv, Mineralölkonzentrat

Bei- spiel	Formulierung/Testsubstanz in Spritzbrühe (g/l)	Wirkstoffe	BYF587-Konzentration (g/l) in der wäßrigen Verdünnung	% Penetration BYF587 nach 7h n = 5-7	% Penetration BYF587 nach 26h n = 5-7
19	SC100	N-(3'4'-Dichlor-5-fluorphenyl-2-yl)-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid	0.25	0.8	1.6
20	EC200 / Decansäuredimethylamid** (0.5 g/l)	N-(3'4'-Dichlor-5-fluorphenyl-2-yl)-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid	0.25	25.7	40.7
21	EC200 / Decansäuredimethylamid** (1.5 g/l)	N-(3'4'-Dichlor-5-fluorphenyl-2-yl)-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid	0.25	38.9	54.3

** Hallcomid M8-10

Patentansprüche

1. Verwendung von Carbonsäureamiden der Formel (I)



worin

5 R^1 C_3 - C_{19} -Alkyl,

R^2 C_1 - C_6 -Alkyl und

R^3 H oder C_1 - C_6 -Alkyl

bedeuten,

zur Förderung der Penetration von agrochemischen Wirkstoffen in Pflanzen.

- 10 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei die Symbole in Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

R^1 ist eine unverzweigte, gesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen
und

R^2, R^3 sind Methyl.

- 15 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Säureamid der Formel (I) n-Octansäuredimethylamid und/oder n-Decansäuredimethylamid ist.

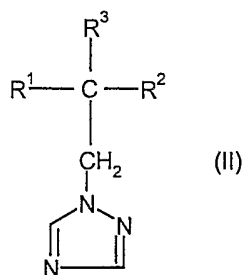
4. Verwendung gemäß Anspruch 1 wobei als Säureamide eine Mischung aus durchschnittlich 5% Hexansäuredimethylamid, 50% Octansäuredimethylamid, 40% Decansäuredimethylamid und 5% Dodecansäuredimethylamid eingesetzt wird.

- 20 5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 wobei man das Säureamid in einem Pflanzenschutzmittel, enthaltend

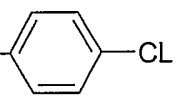
- 1 bis 90%, besonders bevorzugt 5 bis 50%, an einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen,

- 1 bis 90%, besonders bevorzugt 5 bis 70%, an einem oder mehreren Säureamiden der
25 Formel (I) und

- 0 bis 98% an Zusatzstoffen, einsetzt.
6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei das oder die Säureamide einer wässrigen Spritzbrühe zugesetzt werden.
 7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei ein systemischer agrochemischer Wirkstoff eingesetzt wird.
 8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei ein agrochemischer Wirkstoff mit einem $\text{Log P} \leq 4$ eingesetzt wird.
 9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei ein oder mehrere agrochemische Wirkstoffe aus der Gruppe, der Strobilurin Fungizide, Prothioconazole, Thidiazuron und N-(3'4'-Dichlor-5-fluorbiphenyl-2-yl)-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid eingesetzt wird.
 10. Verwendung gemäß Anspruch 9, wobei der agrochemische Wirkstoff Prothioconazole ist.
 11. Verfahren zur Förderung der Penetration agrochemischer Wirkstoffe in Pflanzen, wobei man einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe gleichzeitig oder sequentiell mit einem oder mehreren Säureamiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen aufbringt.
 12. Pflanzenschutzmittel, enthaltend
 - a) 1 bis 80% an einer oder mehreren Säureamiden der Formel (I) wie oben angegeben,
 - b) 1 bis 90% an einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen und
 - c) 0 bis 98% an Zusatzstoffen,
 - A. ein Azol-Derivat der Formel (II), wobei folgende agrochemischen Wirkstoffe ausgenommen sind:



in welcher

- a) R^1 für, $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ -Cl
 R^2 für tert.-Butyl steht und
 R^3 für Hydroxy steht,

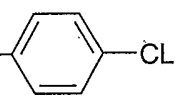
oder

- 10 b) R^1 für 4-Fluorphenyl steht,
 R^2 für 2-Fluorphenyl steht und
 R^3 für Hydroxy steht,

oder

- 15 c) R^1 für 2,4-Dichlorphenyl steht,
 R^2 für n-Butyl steht und
 R^3 für Hydroxy steht,

oder

- d) R^1 für $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ -Cl
steht,
 R^2 für Phenyl steht und
 R^3 für Cyano steht,

25

oder

- e) R^1 für 2-Chlor-benzyl steht,
 R^2 für 1-Chlor-cycloprop-1-yl steht

30

und

- R^3 für Hydroxy steht,

oder

- 35 f) R^1 für 4-Chlorphenyl steht
 R^2 für ---CH--- 
 ---CH_3
steht

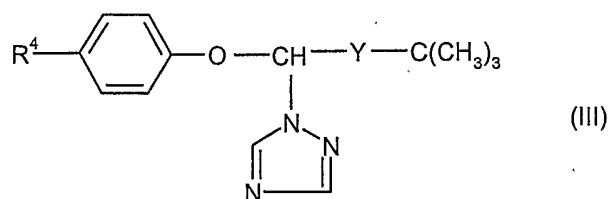
und

- R^3 für Hydroxy steht,

und/oder

45

ein Azol-Derivat der Formel (III),



in welcher

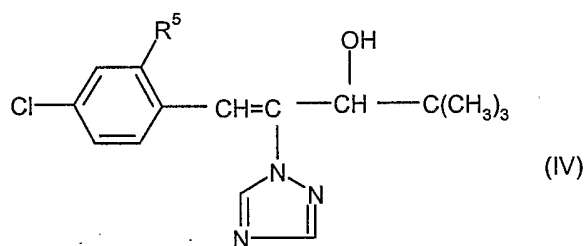
- a) Y für $-\text{CH}(\text{OH})$ steht und
 R^4 für Chlor oder Phenyl steht,

oder

- b) Y für CO steht und
 R^4 für Chlor steht,

und/oder

ein Azol-Derivat der Formel (IV),

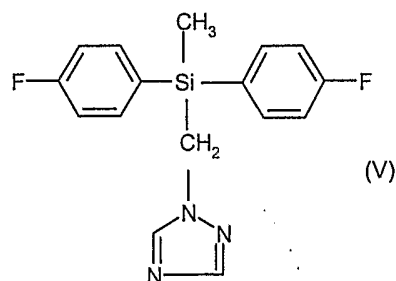


in welcher

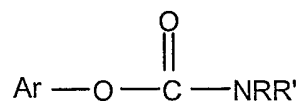
- R^5 für Wasserstoff oder Chlor steht,

und/oder

1-[Bis-(4-fluorphenyl)-methyl-silyl]-1H-(1,2,4-triazol) der Formel (V),



B. ein Carbamat der Formel (VI),



wobei

Ar für eine jeweils gegebenenfalls substituierte Aryl- oder heterocyclische Gruppe steht

und

R, R' für H oder Methyl stehen; und

5

C. Thiadiazuron.

13. Pflanzenschutzmittel, enthaltend

a) 1 bis 30% an einem oder mehreren Säureamiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1,

10

b) 1 bis 90% an einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen und

c) 0 bis 98% an Zusatzstoffen,

wobei Tebuconazole und Triadimenol als agrochemische Wirkstoffe ausgenommen sind.

14. Pflanzenschutzmittel gemäß Anspruch 12 oder 13, enthaltend als agrochemischen Wirkstoff Prothioconazole und/oder N-(3'4'-Dichlor-5-fluorbiphenyl-2-yl)-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid.

15

International Application No
PCT/EP2005/004342

IPC 7 A01N37/18 A01N25/30 A01N47/36 A01N43/653 A01N43/56
A01N43/30

/(A01N47/36,37:18,25:30,25:02),(A01N43/653,37:18,25:30,25:02)

B. FIELDS SEARCHED

TPC 7 A01N

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

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

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

X WO 94/13140 A (BUCKMAN LABORATORIES
INTERNATIONAL, INC)
23 June 1994 (1994-06-23)
page 1, paragraph 2
page 1, paragraph 4 - page 2, paragraph 2
page 4, paragraph 4 - page 5, paragraph 4
page 6, paragraph 6 - page 7, paragraph 3
page 8, paragraph 2
page 9, paragraph 1

1, 2, 5-9,
11-13

3, 4, 9,
10, 14

Y Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 September 2005

Date of mailing of the international search report

10/10/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/004342

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 757 891 A (BAYER AG) 12 February 1997 (1997-02-12) page 2, line 17 - line 54	12
Y	page 3, line 43 - page 4, line 43 page 5, line 4 - line 5 page 5, line 34 - line 36 page 11; table A	1-11
Y	US 5 741 502 A (ROBERTS ET AL) 21 April 1998 (1998-04-21) column 2, line 57 - column 3, line 6 column 3, line 24 - line 25 column 3, line 33 - line 36 column 3, line 54 - line 56 column 4, line 40 - line 46	3,4
X	column 9, line 24 - line 41 column 9, line 54 - line 66	12,13
Y	WO 03/099005 A (BAYER CROPSCIENCE AG; WOLF, HILMAR; BAUR, PETER; ZIMMERMANN, MANFRED) 4 December 2003 (2003-12-04) page 4, line 5 - line 22 page 11, line 30 - page 16, line 4	9
Y	WO 03/070705 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; DUNKEL, RALF; RIECK, HEIKO; ELBE) 28 August 2003 (2003-08-28) page 1, line 13 - line 22 page 37; example 11	9,14
Y	WO 96/16048 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; JAUTELAT, MANFRED; TIEMANN, RALF; DUTZMANN,) 30 May 1996 (1996-05-30) page 1, line 3 - page 2, line 4 page 48; example 1	9,10,14
Y	WO 03/101197 A (CJB INDUSTRIES, INC; MILES, DAVID) 11 December 2003 (2003-12-11) page 1, paragraph 2 - paragraph 3 page 4, paragraph 5 - paragraph 8 page 5, paragraph 3 page 7, paragraph 1 - page 10, paragraph 2	3,4
X	page 26, paragraph 2 - page 40, paragraph 3	12,13
Y	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; W.J.IRWIN ET AL.: "Percutaneous absorption of ibuprofen and naxopren: effect of amide enhancers on transport through rat skin" XP002346787 retrieved from STN-INTERNATIONAL Database accession no. 114:68991 abstract	3,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/004342

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	& INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMACEUTICS, vol. 66, no. 1-3, 1990, pages 243-252, ----- WO 88/02216 A (NELSON RESEARCH AND DEVELOPMENT COMPANY) 7 April 1988 (1988-04-07) page 1, paragraph 2 - paragraph 3 page 4, paragraph 5 - paragraph 8 page 7, paragraph 1 - page 10, paragraph 2 page 26, paragraph 2 - page 40, paragraph 3	1-11
X	-----	12,13
X	WO 02/098230 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; ROSENFELDT, FRANK; BAUR, PETER; BAYER CROPSC) 12 December 2002 (2002-12-12) page 13; examples B,C page 17; table I -----	1-8, 11-13
X	WO 91/15119 A (DOWELANCO) 17 October 1991 (1991-10-17) page 63; table III -----	12,13
X	US 5 354 726 A (NARAYANAN ET AL) 11 October 1994 (1994-10-11) column 3, line 13 - line 29 column 4, line 23 - line 46 column 5, line 25 - column 19, line 30 -----	12,13
X	EP 0 453 899 A (BAYER AG) 30 October 1991 (1991-10-30) cited in the application the whole document -----	12,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/004342

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9413140	A	23-06-1994	AT 204126 T	15-09-2001
			AU 692755 B2	18-06-1998
			AU 5743294 A	04-07-1994
			BR 9307869 A	30-07-1996
			CA 2151600 A1	23-06-1994
			CZ 9501527 A3	13-12-1995
			DE 69330610 D1	20-09-2001
			DE 69330610 T2	29-11-2001
			EP 0673197 A1	27-09-1995
			ES 2161753 T3	16-12-2001
			FI 952899 A	11-07-1995
			JP 8507493 T	13-08-1996
			NO 952330 A	11-08-1995
			NZ 259208 A	24-03-1997
			PT 673197 T	28-12-2001
			SG 63534 A1	30-03-1999
			SK 78295 A3	06-12-1995
			US 5489569 A	06-02-1996
EP 0757891	A	12-02-1997	NONE	
US 5741502	A	21-04-1998	US RE37313 E1	07-08-2001
WO 03099005	A	04-12-2003	AU 2003240663 A1	12-12-2003
			BR 0311566 A	26-04-2005
			CA 2487439 A1	04-12-2003
			DE 10223916 A1	11-12-2003
			EP 1513400 A1	16-03-2005
WO 03070705	A	28-08-2003	AU 2003246698 A1	09-09-2003
			BR 0307787 A	28-12-2004
			CA 2476462 A1	28-08-2003
			CN 1646494 A	27-07-2005
			EP 1490342 A1	29-12-2004
WO 9616048	A	30-05-1996	AT 192441 T	15-05-2000
			AT 232853 T	15-03-2003
			AU 697137 B2	24-09-1998
			AU 3982595 A	17-06-1996
			AU 4000997 A	29-01-1998
			BG 63600 B1	28-06-2002
			BG 101430 A	28-11-1997
			BG 101970 A	30-04-1998
			BR 9509805 A	30-09-1997
			CA 2205509 A1	30-05-1996
			CN 1164229 A	05-11-1997
			CN 1174193 A	25-02-1998
			CZ 9701455 A3	13-08-1997
			DK 793657 T3	18-09-2000
			EP 0793657 A1	10-09-1997
			ES 2146779 T3	16-08-2000
			ES 2189302 T3	01-07-2003
			FI 972130 A	19-05-1997
			GR 3033774 T3	31-10-2000
			HU 77333 A2	30-03-1998
			IL 116045 A	22-09-1999
			JP 10508863 T	02-09-1998
			JP 2004099623 A	02-04-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/004342

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9616048	A		KR 244525 B1	02-03-2000
			NO 972215 A	14-05-1997
			NZ 296107 A	25-03-1998
			PL 320215 A1	15-09-1997
			PT 793657 T	31-10-2000
			RO 119364 B1	30-08-2004
			SK 63897 A3	08-10-1997
			SK 137798 A3	11-06-1999
			TR 960484 A2	21-07-1996
			US 5789430 A	04-08-1998
WO 03101197	A	11-12-2003	US 2003224939 A1	04-12-2003
WO 8802216	A	07-04-1988	AU 599433 B2	19-07-1990
			AU 8102787 A	21-04-1988
			CA 1293193 C	17-12-1991
			EP 0329669 A1	30-08-1989
			JP 2500436 T	15-02-1990
			US 4902676 A	20-02-1990
WO 02098230	A	12-12-2002	BR 0208776 A	22-06-2004
			CA 2443741 A1	12-12-2002
			CN 1516551 A	28-07-2004
			DE 10118076 A1	17-10-2002
			EG 23260 A	31-10-2004
			EP 1379137 A2	14-01-2004
			HU 0303879 A2	29-03-2004
			JP 2004527582 T	09-09-2004
			MA 26312 A1	01-10-2004
			MX PA03009191 A	17-02-2004
			NZ 528728 A	24-03-2005
			PL 363174 A1	15-11-2004
			US 2004157743 A1	12-08-2004
			ZA 200307848 A	08-10-2004
WO 9115119	A	17-10-1991	AR 246850 A1	31-10-1994
			BR 9105666 A	26-05-1992
			CA 2053850 A1	01-10-1991
			DE 69102802 D1	18-08-1994
			DE 69102802 T2	10-11-1994
			EP 0450711 A1	09-10-1991
			ES 2056562 T3	01-10-1994
			JP 5500519 T	04-02-1993
			US 5006159 A	09-04-1991
US 5354726	A	11-10-1994	US 5283229 A	01-02-1994
EP 0453899	A	30-10-1991	AU 638327 B2	24-06-1993
			AU 7596691 A	07-11-1991
			BR 9101691 A	26-11-1991
			CA 2041168 A1	28-10-1991
			DE 4013522 A1	31-10-1991
			DK 453899 T3	07-03-1994
			ES 2062597 T3	16-12-1994
			HU 58454 A2	30-03-1992
			JP 2963233 B2	18-10-1999
			JP 4225901 A	14-08-1992
			US 5206225 A	27-04-1993

Information on patent family members

PCT/EP2005/004342

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2004)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/004342

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N37/18 A01N25/30 A01N47/36 A01N43/653 A01N43/56 A01N43/30 //(A01N47/36, 37:18, 25:30, 25:02), (A01N43/653, 37:18, 25:30, 25:02)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94/13140 A (BUCKMAN LABORATORIES INTERNATIONAL, INC) 23. Juni 1994 (1994-06-23) Seite 1, Absatz 2 Seite 1, Absatz 4 - Seite 2, Absatz 2 Seite 4, Absatz 4 - Seite 5, Absatz 4 Seite 6, Absatz 6 - Seite 7, Absatz 3 Seite 8, Absatz 2 Seite 9, Absatz 1	1, 2, 5-9, 11-13
Y	----- -/--	3, 4, 9, 10, 14
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. September 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 10/10/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lamers, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004342

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 757 891 A (BAYER AG) 12. Februar 1997 (1997-02-12) Seite 2, Zeile 17 - Zeile 54	12
Y	Seite 3, Zeile 43 - Seite 4, Zeile 43 Seite 5, Zeile 4 - Zeile 5 Seite 5, Zeile 34 - Zeile 36 Seite 11; Tabelle A	1-11
Y	----- US 5 741 502 A (ROBERTS ET AL) 21. April 1998 (1998-04-21) Spalte 2, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 6 Spalte 3, Zeile 24 - Zeile 25 Spalte 3, Zeile 33 - Zeile 36 Spalte 3, Zeile 54 - Zeile 56 Spalte 4, Zeile 40 - Zeile 46	3,4
X	Spalte 9, Zeile 24 - Zeile 41 Spalte 9, Zeile 54 - Zeile 66	12,13
Y	----- WO 03/099005 A (BAYER CROPSCIENCE AG; WOLF, HILMAR; BAUR, PETER; ZIMMERMANN, MANFRED) 4. Dezember 2003 (2003-12-04) Seite 4, Zeile 5 - Zeile 22 Seite 11, Zeile 30 - Seite 16, Zeile 4	9
Y	----- WO 03/070705 A (BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; DUNKEL, RALF; RIECK, HEIKO; ELBE) 28. August 2003 (2003-08-28) Seite 1, Zeile 13 - Zeile 22 Seite 37; Beispiel 11	9,14
Y	----- WO 96/16048 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; JAUTELAT, MANFRED; TIEMANN, RALF; DUTZMANN,) 30. Mai 1996 (1996-05-30) Seite 1, Zeile 3 - Seite 2, Zeile 4 Seite 48; Beispiel 1	9,10,14
Y	----- WO 03/101197 A (CJB INDUSTRIES, INC; MILES, DAVID) 11. Dezember 2003 (2003-12-11) Seite 1, Absatz 2 - Absatz 3 Seite 4, Absatz 5 - Absatz 8 Seite 5, Absatz 3 Seite 7, Absatz 1 - Seite 10, Absatz 2 Seite 26, Absatz 2 - Seite 40, Absatz 3	3,4
X	-----	12,13
Y	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; W.J.IRWIN ET AL.: "Percutaneous absorption of ibuprofen and naxopren: effect of amide enhancers on transport through rat skin" XP002346787 gefunden im STN-INTERNATIONAL Database accession no. 114:68991 Zusammenfassung	3,4
	-/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004342

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	& INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMACEUTICS, Bd. 66, Nr. 1-3, 1990, Seiten 243-252, ----- WO 88/02216 A (NELSON RESEARCH AND DEVELOPMENT COMPANY) 7. April 1988 (1988-04-07) Seite 1, Absatz 2 - Absatz 3 Seite 4, Absatz 5 - Absatz 8 Seite 7, Absatz 1 - Seite 10, Absatz 2 Seite 26, Absatz 2 - Seite 40, Absatz 3	1-11
X	-----	12,13
X	WO 02/098230 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; ROSENFELDT, FRANK; BAUR, PETER; BAYER CROPS) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Seite 13; Beispiele B,C Seite 17; Tabelle I -----	1-8, 11-13
X	WO 91/15119 A (DOWELANCO) 17. Oktober 1991 (1991-10-17) Seite 63; Tabelle III -----	12,13
X	US 5 354 726 A (NARAYANAN ET AL) 11. Oktober 1994 (1994-10-11) Spalte 3, Zeile 13 - Zeile 29 Spalte 4, Zeile 23 - Zeile 46 Spalte 5, Zeile 25 - Spalte 19, Zeile 30 -----	12,13
X	EP 0 453 899 A (BAYER AG) 30. Oktober 1991 (1991-10-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	12,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004342

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9413140	A	23-06-1994	AT 204126 T	15-09-2001
			AU 692755 B2	18-06-1998
			AU 5743294 A	04-07-1994
			BR 9307869 A	30-07-1996
			CA 2151600 A1	23-06-1994
			CZ 9501527 A3	13-12-1995
			DE 69330610 D1	20-09-2001
			DE 69330610 T2	29-11-2001
			EP 0673197 A1	27-09-1995
			ES 2161753 T3	16-12-2001
			FI 952899 A	11-07-1995
			JP 8507493 T	13-08-1996
			NO 952330 A	11-08-1995
			NZ 259208 A	24-03-1997
			PT 673197 T	28-12-2001
			SG 63534 A1	30-03-1999
			SK 78295 A3	06-12-1995
			US 5489569 A	06-02-1996
EP 0757891	A	12-02-1997	KEINE	
US 5741502	A	21-04-1998	US RE37313 E1	07-08-2001
WO 03099005	A	04-12-2003	AU 2003240663 A1	12-12-2003
			BR 0311566 A	26-04-2005
			CA 2487439 A1	04-12-2003
			DE 10223916 A1	11-12-2003
			EP 1513400 A1	16-03-2005
WO 03070705	A	28-08-2003	AU 2003246698 A1	09-09-2003
			BR 0307787 A	28-12-2004
			CA 2476462 A1	28-08-2003
			CN 1646494 A	27-07-2005
			EP 1490342 A1	29-12-2004
WO 9616048	A	30-05-1996	AT 192441 T	15-05-2000
			AT 232853 T	15-03-2003
			AU 697137 B2	24-09-1998
			AU 3982595 A	17-06-1996
			AU 4000997 A	29-01-1998
			BG 63600 B1	28-06-2002
			BG 101430 A	28-11-1997
			BG 101970 A	30-04-1998
			BR 9509805 A	30-09-1997
			CA 2205509 A1	30-05-1996
			CN 1164229 A	05-11-1997
			CN 1174193 A	25-02-1998
			CZ 9701455 A3	13-08-1997
			DK 793657 T3	18-09-2000
			EP 0793657 A1	10-09-1997
			ES 2146779 T3	16-08-2000
			ES 2189302 T3	01-07-2003
			FI 972130 A	19-05-1997
			GR 3033774 T3	31-10-2000
			HU 77333 A2	30-03-1998
			IL 116045 A	22-09-1999
			JP 10508863 T	02-09-1998
			JP 2004099623 A	02-04-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/004342

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9616048 A		KR 244525 B1	02-03-2000
		NO 972215 A	14-05-1997
		NZ 296107 A	25-03-1998
		PL 320215 A1	15-09-1997
		PT 793657 T	31-10-2000
		RO 119364 B1	30-08-2004
		SK 63897 A3	08-10-1997
		SK 137798 A3	11-06-1999
		TR 960484 A2	21-07-1996
		US 5789430 A	04-08-1998
WO 03101197 A	11-12-2003	US 2003224939 A1	04-12-2003
WO 8802216 A	07-04-1988	AU 599433 B2	19-07-1990
		AU 8102787 A	21-04-1988
		CA 1293193 C	17-12-1991
		EP 0329669 A1	30-08-1989
		JP 2500436 T	15-02-1990
		US 4902676 A	20-02-1990
WO 02098230 A	12-12-2002	BR 0208776 A	22-06-2004
		CA 2443741 A1	12-12-2002
		CN 1516551 A	28-07-2004
		DE 10118076 A1	17-10-2002
		EG 23260 A	31-10-2004
		EP 1379137 A2	14-01-2004
		HU 0303879 A2	29-03-2004
		JP 2004527582 T	09-09-2004
		MA 26312 A1	01-10-2004
		MX PA03009191 A	17-02-2004
		NZ 528728 A	24-03-2005
		PL 363174 A1	15-11-2004
		US 2004157743 A1	12-08-2004
		ZA 200307848 A	08-10-2004
WO 9115119 A	17-10-1991	AR 246850 A1	31-10-1994
		BR 9105666 A	26-05-1992
		CA 2053850 A1	01-10-1991
		DE 69102802 D1	18-08-1994
		DE 69102802 T2	10-11-1994
		EP 0450711 A1	09-10-1991
		ES 2056562 T3	01-10-1994
		JP 5500519 T	04-02-1993
		US 5006159 A	09-04-1991
US 5354726 A	11-10-1994	US 5283229 A	01-02-1994
EP 0453899 A	30-10-1991	AU 638327 B2	24-06-1993
		AU 7596691 A	07-11-1991
		BR 9101691 A	26-11-1991
		CA 2041168 A1	28-10-1991
		DE 4013522 A1	31-10-1991
		DK 453899 T3	07-03-1994
		ES 2062597 T3	16-12-1994
		HU 58454 A2	30-03-1992
		JP 2963233 B2	18-10-1999
		JP 4225901 A	14-08-1992
		US 5206225 A	27-04-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP2005/004342

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0453899 A	ZA	9103161 A	29-01-1992