(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
24. Dezember 2020 (24.12.2020)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/254230 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
A01N 47/14 (2006.01) *A01P 3/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/066443

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juni 2020 (15.06.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19180415.2 15. Juni 2019 (15.06.2019) EP

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

(72) Erfinder: **STUKE, Sven**; Marderstr. 36, 40789 Monheim am Rhein (DE). **WIRKNER, Helmut**; Bergstrasse 3, 51645 Gummersbach-Hunstig (DE). **SAFFERLING, Markus**; Von-Reuschenberg-Str. 11A, 52428 Jülich (DE). **GÖRGÜLÜ, Nuran**; Feldstr. 58, 40764 Langenfeld (DE). **ZUPANC, Christian**; Laupendahler Höhe 77b, 45219 Essen (DE). **ERTZ, Kathrin**; Heinrich-Lübke-Str. 42a, 51375 Leverkusen (DE). **STEINBECK, Martin**; Herbert-Lewin-Str. 7, 50931 Köln (DE). **HAACK, Karl-Josef**; Carl-Sonnenschein-Weg 19, 40764 Langenfeld (DE). **JASAK, Julia**; Thessaloniki-Allee 11, 51103 Köln (DE). **DIOT, Regine**; 65 B rue de St Cyr, 69009 LYON (FR).

(74) Anwalt: **BIP PATENTS**; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim am Rhein NRW (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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title:** STABILIZED DITHIOCARBAMATE FORMULATIONS

(54) **Bezeichnung:** STABILISIERTE FORMULIERUNGEN VON DITHIOCARBAMATEN

(57) **Abstract:** The invention relates to stabilized dithiocarbamate formulations, in particular stabilized formulations of active ingredients that contain dithiocarbamates as functional groups, such as for example propineb, maneb and mancozeb.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Formulierungen von Dithiocarbamaten, insbesondere von Wirkstoffen, die Dithiocarbamate als Funktionsgruppen enthalten, wie beispielsweise Propineb, Maneb und Mancozeb.

WO 2020/254230 A1

Stabilisierte Formulierungen von Dithiocarbamaten

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Formulierungen von Dithiocarbamaten, insbesondere von Wirkstoffen, die Dithiocarbamate als Funktionsgruppen enthalten, wie beispielsweise Propineb, Maneb und Mancozeb.

Im Besonderen ist die vorliegende Erfindung auf Formulierungen mit Dithiocarbamt-Wirkstoffen gerichtet, die bei und nach der Formulierung und anwendungsfertigen Verdünnung einen besonders niedrigem Gehalt der entsprechenden Oxidations-Umlagerungsprodukte enthalten.

Ferner ist die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung der oben genannten Formulierungen, ein Verfahren zur Bekämpfung phytopathogener Pilze im Pflanzenschutz, sowie deren Verwendung als Pflanzenschutzmittel gerichtet.

Darüber hinaus ist die vorliegende Erfindung auf bestimmte Antioxidantien enthaltende Formulierungen, insbesondere Vitamin C (Ascorbinsäure) und/oder Natriumsulfit-haltige Formulierungen, von Dithiocarbamaten gerichtet, insbesondere von agrochemischen Wirkstoffen mit Dithiocarbamat-Gruppen, gerichtet, sowie die Verwendung bestimmter Antioxidantien, inbesondere Vitamin C (Ascorbinsäure) und Natriumsulfit zur Stabilisierung von Dithiocarbamat-Verbindungen, insbesondere von agrochemischen Wirkstoffen mit Dithiocarbamat-Gruppen.

Schließlich ist die vorliegende Erfindung auf Formulierungen gerichtet, die die oben genannten Antioxidantien in der Formulierung direkt oder auch als "Kit of Parts" als einzeln zuzugebenden Wirkstoff enthalten. Die größten Vorteile eines Kit of Parts liegen beispielsweise darin, dass die Antioxidantien das Wasser bereits vor der Wirkstoff- / Formulierungszugabe entoxygnieren, keine Veränderung der Formulierung erfolgen muss, sich die erforderlichen Antioxidantien leicht zudosieren lassen und sich das Kit of Parts nicht negativ auf Lagerstabilität oder chemische Stabilität von fertigen stabilen Formulierungen auswirkt.

Darüber hinaus ist die vorliegende Erfindung auf die Verwendung von Antioxidantien, insbesondere von Vitamin C (Ascorbinsäure) und/oder Natriumsulfit, zur Stabilisierung von agrochemischen Wirkstoffen mit Dithiocarbamat-Gruppen, insbesondere Propineb und Mancozeb, in agrochemischen Formulierungen gerichtet.

Dithiocarbamat-Wirkstoffe wie Propineb (The Pesticide Manual, 15th Edition 2009, Seiten 954-955 und GB Patent 935,981, Cas Nr. 12071-83-9) Maneb (Manganethylen-1,2-bis-dithiocarbamat / Cas Nr. 12427-38-2) und Mancozeb (Mangan-Zink-Ethylenbis(dithiocarbamat) / Cas Nr. 8018-01-7) sind seit langem als Pflanzenschutzmittel bei Pilzerkrankungen bekannt.

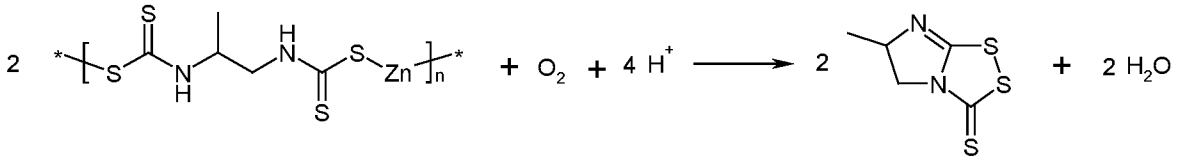
So werden sie beispielsweise beim Anbau von Obst, Gemüse und Wein zur Bekämpfung von Mehltau und Schorf sowie Kraut- und Braunfäule bei Kartoffeln und Tomaten eingesetzt.

Der Breitbandfungizidwirkstoff Propineb wird zum Beispiel weltweit im Pflanzenschutz angewendet. Die Hauptanwendungsbereiche sind der Reisanbau, Kartoffelanbau, Tomaten, Weinbau und viele weitere Nebenkulturen. Die Hauptdarreichungsformen sind die Formulierungen wie Antracol WP70 und WG70 (BAYER), aber auch Mischungen mit z.B. Iprovalicarb und Trifloxystrobin sind im Markt platziert.

Zur Applikation des Wirkstoffes wird die Produktformulierung in Wasser angerührt und in verschiedenen Aufwand- und Wassermengen pro Hektar landwirtschaftlicher Fläche ausgesprüht.

Aufgrund des in Wasser gelösten Luftsauerstoffs (c(O_2 gesättigt) @ 20°C = 9 mg/L) kann jedoch ein Teil des Dithiocarbamat-enthaltenden Wirkstoffes abgebaut werden.

Im Nachfolgenden ist dieses Beispielhaft für Propineb gezeigt (Schema 1).



(Schema 1)

Auf Grund dieser in üblichen Spritzbrühen möglichen und bis zum vollständigen Verbrauch des anwesenden gelösten Luftsauerstoffs ablaufenden chemischen Reaktion wird zum einen die Wirksamkeit des Wirkstoffes unter Umständen reduziert, zum anderen kann in manchen Fällen ein Oxidationsprodukt entstehen, in diesem Fall Methyl-dihydro-imidazo-dithiazol-thion (Iupac-Nomenklatur: 6-methyl-5,6-dihydro-imidazo(2,1-c)(1,2,4)dithiazole-3-thion), im folgenden DIDT.

Bedingt durch die Stöchiometrie der oben gezeigten Umsetzung – ein Sauerstoffmolekül O_2 (32 mg/mmol) bildet theoretisch zwei Oxidationsproduktmoleküle (190 mg/mmol x2) – können so pro 100 L Spritzbrühe theoretisch 10.7 g Oxidationsprodukt gebildet werden. Hierbei ist zu beachten, dass mit steigender Verdünnung des Wirkstoffs in der Spritzbrühe der Wirkstoffverlust durch diese Reaktion steigt, da in einer größeren Wassermenge mehr Sauerstoff gelöst werden kann.

Neben dem Wirkstoffverlust ist, wie oben erwähnt, das Oxidationsprodukt DIDT gegebenenfalls für Zulassung und Registrierung relevant.

Demnach ist es ist von großer Bedeutung, diese chemische Reaktion in der Spritzbrühe von Anfang an durch Entfernen des gelösten Luftsauerstoffs zu unterbinden. Aufgrund der großen erforderlichen

Wassermengen (im m^3 Bereich) ist hier jedoch eine Entgasung des Wassers vor Zugabe des Formulierungskonzentrats nicht praktikabel.

Somit wird nicht nur der Verlust an Wirkstoff verhindert, sondern auch die Bildung eines Oxidationsproduktes. Darüber hinaus sind Natriumsulfit und Ascorbinsäure übliche Lebensmittelzusatzstoffe (E221 und E300), die hinsichtlich Toxikologie und Registrierung keine Hürden darstellen.

Es bestand somit Bedarf an stabilen Dithiocarbamat-haltigen Wirkstoff-Formulierungen, die beim Kontakt mit Sauerstoff, auch in wassergelöster Form, keinen Abbau der Wirkstoffe zeigen, wobei die Stabilisierungsmittel / Antioxidantien für den agrochemischen Einsatz unbedenklich oder ohne Zulassungshürden sein sollten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit in der Bereitstellung von neuen, verbesserten Dithiocarbamat-haltigen Wirkstoff-Formulierungen, die über eine hohe Oxidationsstabilität, sowohl bei Lagerung, insbesondere aber beim Anrühren der Spritzbrühen aufweisen, sowie die Verwendung von spezifischen Antioxidantien zur Stabilisierung von Dithiocarbamat-haltigen Wirkstoff-Formulierungen..

Ferner war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Stabilisatoren und/oder Stabilisatorsysteme für Dithiocarbamat-haltigen Wirkstoff-Formulierungen bereitzustellen, die in agrochemischen Formulierungen einsetzbar und schon in geringer Menge hochwirksam sind.

Darüber hinaus war es eine Aufgabe ein Verfahren zur Herstellung von Dithiocarbamat-haltigen Wirkstoff-Formulierungen sowie den daraus erzeugten Spritzbrühen zur Verfügung zu stellen, wobei die Antioxidantien entweder in der fertigen Formulierung bereits vor dem Verdünnen vorliegen oder als Tank-Mix zugesetzt werden (Kit of Parts).

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Zugabe von Antioxidantien wie Natriumsulfit (Na_2SO_3 / E221), Ascorbinsäure (Vitamin C/ E300) oder auch Natriumdisulfit ($Na_2S_2O_5$) schon in geringer Konzentration die Oxidation der Dithiocarbamate und somit die Entstehung des Oxidationsproduktes signifikant verringert werden kann.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Formulierungen mit Dithiocarbamat-haltigen Wirkstoffen, enthaltend:

a) mindestens einen Dithiocarbamat-haltigen Wirkstoff, und

b) mindestens ein Antioxidans, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die Natriumsulfit (Na_2SO_3 / E221), Ascorbinsäure (Vitamin C / E300) und Natriumdisulfit ($Na_2S_2O_5$ / E223) umfasst.

Vorzugsweise ist der Wirkstoff a) ausgewählt aus der Gruppe, die Propineb, Maneb und Mancozeb sowie deren Mischungen umfasst.

Weiter bevorzugt ist das Antioxidans ausgewählt aus der Gruppe, die Natriumsulfit und Ascorbinsäure sowie deren Mischungen umfasst.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Wirkstoff a) Propineb und das Antioxidanz ausgewählt aus der Gruppe, die die Natriumsulfit und Ascorbinsäure umfasst.

Der Wirkstoff a) liegt vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Formulierungen in einer Menge von 10 – 99,5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 25 – 99 Gew.%, noch weiter bevorzugt von 40 – 98 Gew.-%, weiter bevorzugt von 50 – 97 Gew.-%, sowie bevorzugt von 40 – 95 Gew.-%, weiter bevorzugt in einer Menge von 50 – 90 Gew.-%, noch weiter bevorzugt in einer Menge von 65 – 90 Gew.-%, und besonders bevorzugt in einer Menge von 70 – 86 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung vor.

Das Antioxidans b) liegt vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Formulierungen in einer Menge von 0,5 – 90 Gew.-%, weiter bevorzugt in einer Menge von 1,0 - 75 Gew.-%, noch weiter bevorzugt in einer Menge von 2,0 - 60 Gew.-%, und besonders bevorzugt in einer Menge von 3,0 - 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung vor.

In einer alternativen Ausführungsform liegt die erfindungsgemäße Formulierung als "Kit of Parts", im folgenden Baukasten, vor. In dieser Ausführungsform ist das Antioxidans b) nicht in der fertigen Formulierung enthalten, sondern als Beipack beispielsweise in Tablettenform oder als wasserlöslicher Beutel oder Aufreißbeutel oder in einer anderen geeigneten Verpackung Bestandteil der Formulierung. Das Antioxidans wird in diesem Fall vor dem Anmischen der Formulierung in das Wasser gegeben.

Überraschenderweise zeigte sich, dass auch eine unmittelbar vor dem Anmischen des Wirkstoffs erfolgende Zugabe des Antioxidans in das Wasser einen ausreichenden Schutz vor oxidativem Abbau des Wirkstoffs liefert.

Im Falle eines Baukastens wird das Antioxidans so dosiert, dass es vorzugsweise in einer Menge von 0,1 g – 15 g / L Wasser/Spritzbrühe, weiter bevorzugt von 0,5 g – 12 g / L Wasser und besonders bevorzugt von 2 g – 8 g / L Wasser zugesetzt wird, wobei diese Bereiche auch für die durch Verdünnung der Formulierung hergestellten Spritzbrühe gelten.

In einer alternativen Ausführungsform wird im Falle eines Baukastens oder für die durch Verdünnung hergestellten Spritzbrühe das Antioxidans so dosiert, dass es vorzugsweise in einer Menge von 0,3 g – 10 g / L Spritzbrühe/Wasser vorliegt.

In jedem Fall wird das Antioxidans aber in einem stöchiometrischen Überschuss von vorzugsweise 1,1 bis 50 Equivalenten, weiter bevorzugt von 1,5 bis 25 Equivalenten, noch weiter bevorzugt von 1,8 bis 15 Equivalenten und besonders bevorzugt von 2- 12 Equivalenten bezogen auf den im Wasser gelösten Sauerstoff eingesetzt, um eine schnelle Entfernung des gelösten Luftsauerstoffs zu gewährleisten (Reaktionskinetik)

Dem Fachmann ist hierbei geläufig, wie die Menge des gelösten Sauerstoff in Abhängigkeit von Temperatur und anderen Faktoren oder aber mit einfachen Schnelltests zu bestimmen ist.

Vorzugsweise sind die Formulierungen agrochemische Formulierungen.

Weiterhin können die Formulierungen gemäß der vorliegenden Erfindung, wie sie vorangehend beschrieben worden sind, noch weitere Inhaltsstoffe andere von a) verschiedene agrochemische Wirkstoffe enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ferner Formulierungen mit Dithiocarbamat-haltigen Wirkstoffen, enthaltend:

a) mindestens einen Dithiocarbamat-haltigen Wirkstoff,

b) mindestens ein Antioxidans ausgewählt aus der Gruppe, die Natriumsulfit (Na_2SO_3 / E221), Ascorbinsäure (Vitamin C/ E300) und Natriumdisulfit ($Na_2S_2O_5$ / E223) umfaßt,

c) optional übliche weitere Formulierungshilfsstoffe, und

d) weitere agrochemische Wirkstoffe.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Wirkstoff a) Propineb und das Antioxidanz ausgewählt aus der Gruppe, die die Natriumsulfit und Ascorbinsäure umfasst.

Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Formulierung ausgewählt aus der Gruppe, die WP und WG umfaßt.

Weiter bevorzugt ist der pH-Wert der Formulierung sowie der daraus resultierenden Spritzbrühen im schwach sauren Bereich bis neutralem Bereich, d.h. pH 3-7.

Hierzu können den Formulierungen und „Kit of parts“ pH-adjustierende Stoffe zugegeben werden. Hierzu zählen auch Puffersysteme, die dem Fachmann bekannt sind.

Besonders bevorzugt besteht der Puffer aus Ascorbinsäure und Natriumsulfit.

Ferner sind 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.

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.

Vorzugsweise handelt es sich um Formulierungen oder Anwendungsformen, welche Formulierungshilfsstoffe c) wie beispielsweise Streckmittel, Lösemittel, Spontanitätsförderer, Trägerstoffe, Emulgiermittel, Dispergiermittel, Frostschutzmittel, Biozide, Verdicker und/oder weitere Hilfsstoffe wie beispielsweise Adjuvantien enthalten. Ein Adjuvant in diesem Kontext ist eine Komponente, die die biologische Wirkung der Formulierung verbessert, ohne dass die Komponente selbst eine biologische Wirkung hat. Beispiele für Adjuvantien sind Mittel, die die Retention, das Spreitverhalten, das Anhaften an der Blattoberfläche oder die Penetration fördern.

Die hier mit ihrem "Common Name" spezifizierten Wirkstoffe sind bekannt und beispielsweise im "Pesticide Manual" (16. Aufl. British Crop Protection Council) oder im Internet recherchierbar (beispielsweise: http://www.alanwood.net/pesticides) beschrieben.

Weitere agrochemische Wirkstoffe d) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind fungizide, insektizide oder herbizide Wirkstoffe. In einer alternativen Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Formulierung ein oder mehrere weitere insektizide oder fungizide Wirkstoffe d), besonders bevorzugt ein oder mehrere fungizide Wirkstoffe d). Bevorzugt sind die eingesetzten Wirkstoffe wasserunlöslich.

Eine Übersicht typischer Pflanzenschutzwirkstoffe findet sich im Pesticide manual.

Bevorzugte insektizide Komponenten d) sind beispielsweise Imidacloprid, Nitenpyram, Acetamiprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Clothianidin, Cyantraniliprole, Chlorantraniliprole, Flubendiamide, Tetraniliprole, Cyclaniliprole, Spirodiclofen, Spiromesifen, Spirotetramat, Abamectin, Acrinathrin, Chlorfenapyr, Emamectin, Ethiprole, Fipronil, Flonicamid, Flupyradifurone, Indoxacarb, Metaflumizone, Methoxyfenozid, Milbemycin, Pyridaben, Pyridalyl, Silafluofen, Spinosad, Sulfoxaflor, Triflumuron, die Verbindung aus WO-A 2006/089633 als Beispiel I-1-a-4, die Verbindung offenbart in WO-A 2008/067911 als Beispiel I-1-a-4, die Verbindung offenbart in WO 2013/092350 als Beispiel Ib-14, die Verbindung offenbart in WO 2010/51926 als Beispiel Ik-84.

Bevorzugte fungizide Komponenten d) sind beispielsweise im Folgenden genannt.

Alle genannten Mischungspartner der Klassen (1) bis (15) können, wenn sie auf Grund ihrer funktionellen Gruppen dazu imstande sind, gegebenenfalls mit geeigneten Basen oder Säuren Salze bilden. Alle genannten fungiziden Mischungspartner der Klassen (1) bis (15) können gegebenenfalls tautomere Formen einschließen.

1) Inhibitoren der Ergosterol-Biosynthese, beispielsweise (1.001) Cyproconazol, (1.002) Difenoconazol, (1.003) Epoxiconazol, (1.004) Fenhexamid, (1.005) Fenpropidin, (1.006) Fenpropimorph, (1.007) Fenpyrazamin, (1.008) Fluquinconazol, (1.009) Flutriafol, (1.010) Imazalil, (1.011) Imazalil Sulfat, (1.012) Ipconazol, (1.013) Metconazol, (1.014) Myclobutanil, (1.015) Paclobutrazol, (1.016) Prochloraz, (1.017) Propiconazol, (1.018) Prothioconazol, (1.019) Pyrisoxazol, (1.020) Spiroxamin, (1.021) Tebuconazol, (1.022) Tetraconazol, (1.023) Triadimenol, (1.024) Tridemorph, (1.025) Triticonazol, (1.026) (1R,2S,5S)-5-(4-Chlorbenzyl)-2-(chlormethyl)-2-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol, (1.027) (1S,2R,5R)-5-(4-Chlorbenzyl)-2-(chlormethyl)-2-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol, (1.028) (2R)-2-(1-Chlorcyclopropyl)-4-[(1R)-2,2-dichlorcyclopropyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol (1.029) (2R)-2-(1-Chlorcyclopropyl)-4-[(1S)-2,2-dichlorcyclopropyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol, (1.030) (2R)-2-[4-(4-Chlorphenoxy)-2-(trifluormethyl)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol, (1.031) (2S)-2-(1-Chlorcyclopropyl)-4-[(1R)-2,2-dichlorcyclopropyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol, (1.032) (2S)-2-(1-Chlorcyclopropyl)-4-[(1S)-2,2-dichlorcyclopropyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol, (1.033) (2S)-2-[4-(4-Chlorphenoxy)-2-(trifluormethyl)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol, (1.034) (R)-[3-(4-Chlor-2-fluorphenyl)-5-(2,4-difluorphenyl)-1,2-oxazol-4-yl](pyridin-3-yl)methanol, (1.035) (S)-[3-(4-Chlor-2-fluorphenyl)-5-(2,4-difluorphenyl)-1,2-oxazol-4-yl](pyridin-3-yl)methanol, (1.036) [3-(4-Chlor-2-fluorphenyl)-5-(2,4-difluorphenyl)-1,2-oxazol-4-yl](pyridin-3-yl)methanol, (1.037) 1-({(2R,4S)-2-[2-Chlor-4-(4-chlorphenoxy)phenyl]-4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl}methyl)-1H-1,2,4-triazol, (1.038) 1-({(2S,4S)-2-[2-Chlor-4-(4-chlorphenoxy)phenyl]-4-methyl-1,3-dioxolan-2-yl}methyl)-1H-1,2,4-triazol, (1.039) 1-{[3-(2-Chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-1H-1,2,4-triazol-5-yl-thiocyanat, (1.040) 1-{[rel(2R,3R)-3-(2-Chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-1H-1,2,4-triazol-5-yl-thiocyanat, (1.041) 1-{[rel(2R,3S)-3-(2-Chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-1H-1,2,4-triazol-5-yl-thiocyanat, (1.042) 2-[(2R,4R,5R)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.043) 2-[(2R,4R,5S)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.044) 2-[(2R,4S,5R)-1-(2,4-Dichlorophenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.045) 2-[(2R,4S,5S)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.046) 2-[(2S,4R,5R)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.047) 2-[(2S,4R,5S)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.048) 2-

[(2S,4S,5R)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.049) 2-[(2S,4S,5S)-1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.050) 2-[1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hydroxy-2,6,6-trimethylheptan-4-yl]-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.051) 2-[2-Chlor-4-(2,4-dichlorophenoxy)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol, (1.052) 2-[2-Chlor-4-(4-chlorphenoxy)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol, (1.053) 2-[4-(4-Chlorphenoxy)-2-(trifluormethyl)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol, (1.054) 2-[4-(4-Chlorphenoxy)-2-(trifluormethyl)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)pentan-2-ol, (1.055) 2-[4-(4-Chlorphenoxy)-2-(trifluormethyl)phenyl]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol, (1.056) 2-{[3-(2-Chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.057) 2-{[rel(2R,3R)-3-(2-Chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.058) 2-{[rel(2R,3S)-3-(2-Chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion, (1.059) 5-(4-Chlorbenzyl)-2-(chlormethyl)-2-methyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol, (1.060) 5-(Allylsulfanyl)-1-{[3-(2-chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-1H-1,2,4-triazol, (1.061) 5-(Allylsulfanyl)-1-{[rel(2R,3R)-3-(2-chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-1H-1,2,4-triazol, (1.062) 5-(Allylsulfanyl)-1-{[rel(2R,3S)-3-(2-chlorphenyl)-2-(2,4-difluorphenyl)oxiran-2-yl]methyl}-1H-1,2,4-triazol, (1.063) N'-(2,5-Dimethyl-4-{[3-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl]sulfanyl}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.064) N'-(2,5-Dimethyl-4-{[3-(2,2,2-trifluorethoxy)phenyl]sulfanyl}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.065) N'-(2,5-Dimethyl-4-{[3-(2,2,3,3-tetrafluorpropoxy)phenyl]sulfanyl}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.066) N'-(2,5-Dimethyl-4-{[3-(pentafluorethoxy)phenyl]sulfanyl}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.067) N'-(2,5-Dimethyl-4-{3-[(1,1,2,2-tetrafluorethyl)sulfanyl]phenoxy}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.068) N'-(2,5-Dimethyl-4-{3-[(2,2,2-trifluorethyl)sulfanyl]phenoxy}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.069) N'-(2,5-Dimethyl-4-{3-[(2,2,3,3-tetrafluorpropyl)sulfanyl]phenoxy}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.070) N'-(2,5-Dimethyl-4-{3-[(pentafluorethyl)sulfanyl]phenoxy}phenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.071) N'-(2,5-Dimethyl-4-phenoxyphenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.072) N'-(4-{[3-(Difluormethoxy)phenyl]sulfanyl}-2,5-dimethylphenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.073) N'-(4-{3-[(Difluormethyl)sulfanyl]phenoxy}-2,5-dimethylphenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.074) N'-[5-Brom-6-(2,3-dihydro-1H-inden-2-yloxy)-2-methylpyridin-3-yl]-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.075) N'-{4-[(4,5-Dichlor-1,3-thiazol-2-yl)oxy]-2,5-dimethylphenyl}-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.076) N'-{5-Brom-6-[(1R)-1-(3,5-difluorophenyl)ethoxy]-2-methylpyridin-3-yl}-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.077) N'-{5-Brom-6-[(1S)-1-(3,5-difluorphenyl)ethoxy]-2-methylpyridin-3-yl}-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.078) N'-{5-Brom-6-[(cis-4-isopropylcyclohexyl)oxy]-2-methylpyridin-3-yl}-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.079) N'-{5-Brom-6-[(trans-4-isopropylcyclohexyl)oxy]-2-methylpyridin-3-yl}-N-ethyl-N-methylimidoformamid, (1.080) N'-{5-Bromo-6-[1-(3,5-difluorphenyl)ethoxy]-2-methylpyridin-3-yl}-N-ethyl-N-

methylimidoformamid, (1.081) Mefentrifluconazole, (1.082) Ipfentrifluconazole und (1.082) 2-[6-(4-Bromphenoxy)-2-(trifluormethyl)-3-pyridyl]-1-(1,2,4-triazol-1-yl)propan-2-ol.

2) Inhibitoren der Atmungskette am Komplex I oder II beispielsweise (2.001) Benzovindiflupyr, (2.002) Bixafen, (2.003) Boscalid, (2.004) Carboxin, (2.005) Fluopyram, (2.006) Flutolanil, (2.007) Fluxapyroxad, (2.008) Furametpyr, (2.009) Isofetamid, (2.010) Isopyrazam (anti-epimeres Enantiomer 1R,4S,9S), (2.011) Isopyrazam (anti-epimeres Enantiomer 1S,4R,9R), (2.012) Isopyrazam (anti-epimeres Racemat 1RS,4SR,9SR), (2.013) Isopyrazam (Mischung des syn-epimeren Razemates 1RS,4SR,9RS und des anti-epimeren Razemates 1RS,4SR,9SR), (2.014) Isopyrazam (syn-epimeres Enantiomer 1R,4S,9R), (2.015) Isopyrazam (syn-epimeres Enantiomer 1S,4R,9S), (2.016) Isopyrazam (syn-epimeres Racemat 1RS,4SR,9RS), (2.017) Penflufen, (2.018) Penthiopyrad, (2.019) Pydiflumetofen, (2.020) Pyraziflumid, (2.021) Sedaxane, (2.022) 1,3-Dimethyl-N-(1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.023) 1,3-Dimethyl-N-[(3R)-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.024) 1,3-Dimethyl-N-[(3S)-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.025) 1-Methyl-3-(trifluormethyl)-N-[2'-(trifluormethyl)biphenyl-2-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.026) 2-Fluor-6-(trifluoromethyl)-N-(1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)benzamid, (2.027) 3-(Difluormethyl)-1-methyl-N-(1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.028) 3-(Difluormethyl)-1-methyl-N-[(3R)-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.029) 3-(Difluormethyl)-1-methyl-N-[(3S)-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.030) 3-(Difluormethyl)-N-(7-fluor-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.031) 3-(Difluormethyl)-N-[(3R)-7-fluor-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.032) 3-(Difluoromethyl)-N-[(3S)-7-fluor-1,1,3-trimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-4-yl]-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.033) 5,8-Difluor-N-[2-(2-fluor-4-{[4-(trifluormethyl)pyridin-2-yl]oxy}phenyl)ethyl]quinazolin-4-amin, (2.034) N-(2-Cyclopentyl-5-fluorbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.035) N-(2-tert-Butyl-5-methylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.036) N-(2-tert-Butylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.037) N-(5-Chlor-2-ethylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.038) N-(5-Chlor-2-isopropylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.039) N-[(1R,4S)-9-(Dichlormethylen)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaphthalen-5-yl]-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.040) N-[(1S,4R)-9-(Dichlormethylen)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaphthalen-5-yl]-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.041) N-[1-(2,4-Dichlorphenyl)-1-methoxypropan-2-yl]-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.042) N-[2-Chlor-6-(trifluormethyl)benzyl]-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.043) N-[3-Chlor-2-fluor-6-(trifluormethyl)benzyl]-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.044) N-[5-Chlor-2-(trifluormethyl)benzyl]-N-cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid,

(2.045) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-N-[5-methyl-2-(trifluormethyl)benzyl]-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.046) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-N-(2-fluor-6-isopropylbenzyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.047) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-N-(2-isopropyl-5-methylbenzyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.048) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-N-(2-isopropylbenzyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carbothioamid, (2.049) N-Cyclopropyl-3-(difluoromethyl)-5-fluor-N-(2-isopropylbenzyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.050) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-5-fluor-N-(5-fluor-2-isopropylbenzyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.051) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-N-(2-ethyl-4,5-dimethylbenzyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.052) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-N-(2-ethyl-5-fluorbenzyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, (2.053) N-Cyclopropyl-3-(difluormethyl)-N-(2-ethyl-5-methylbenzyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid, (2.054) N-Cyclopropyl-N-(2-cyclopropyl-5-fluorbenzyl)-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid, (2.055) N-Cyclopropyl-N-(2-cyclopropyl-5-methylbenzyl)-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid, (2.056) N-Cyclopropyl-N-(2-cyclopropylbenzyl)-3-(difluormethyl)-5-fluor-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid, (2.057) Pyrapropoyne, Isoflucypram (2.058).

3) Inhibitoren der Atmungskette am Komplex III, beispielsweise (3.001) Ametoctradin, (3.002) Amisulbrom, (3.003) Azoxystrobin, (3.004) Coumethoxystrobin, (3.005) Coumoxystrobin, (3.006) Cyazofamid, (3.007) Dimoxystrobin, (3.008) Enoxastrobin, (3.009) Famoxadon, (3.010) Fenamidon, (3.011) Flufenoxystrobin, (3.012) Fluoxastrobin, (3.013) Kresoxim-Methyl, (3.014) Metominostrobin, (3.015) Orysastrobin, (3.016) Picoxystrobin, (3.017) Pyraclostrobin, (3.018) Pyrametostrobin, (3.019) Pyraoxystrobin, (3.020) Trifloxystrobin (3.021) (2E)-2-{2-[({[(1E)-1-(3-{[(E)-1-Fluor-2-phenylvinyl]oxy}phenyl)ethyliden]amino}oxy)methyl]phenyl}-2-(methoxyimino)-N-methylacetamid, (3.022) (2E,3Z)-5-{[1-(4-Chlorphenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxy}-2-(methoxyimino)-N,3-dimethylpent-3-enamid, (3.023) (2R)-2-{2-[(2,5-Dimethylphenoxy)methyl]phenyl}-2-methoxy-N-methylacetamid, (3.024) (2S)-2-{2-[(2,5-Dimethylphenoxy)methyl]phenyl}-2-methoxy-N-methylacetamid, (3.025) (3S,6S,7R,8R)-8-Benzyl-3-[({3-[(isobutyryloxy)methoxy]-4-methoxypyridin-2-yl}carbonyl)amino]-6-methyl-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-yl-2-methylpropanoat, (3.026) 2-{2-[(2,5-Dimethylphenoxy)methyl]phenyl}-2-methoxy-N-methylacetamid, (3.027) N-(3-Ethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl)-3-formamido-2-hydroxybenzamid, (3.028) (2E,3Z)-5-{[1-(4-Chlor-2-fluorphenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxy}-2-(methoxyimino)-N,3-dimethylpent-3-enamid, (3.029) Methyl {5-[3-(2,4-dimethylphenyl)-1H-pyrazol-1-yl]-2-methylbenzyl}carbamate, (3.030) Metyltetraprole, (3.031) Florylpicoxamid.

4) Inhibitoren der Mitose und Zellteilung, beispielsweise (4.001) Carbendazim, (4.002) Diethofencarb, (4.003) Ethaboxam, (4.004) Fluopicolid, (4.005) Pencycuron, (4.006) Thiabendazol, (4.007) Thiophanat-Methyl, (4.008) Zoxamid, , (4.009) 3-Chlor-4-(2,6-difluorphenyl)-6-methyl-5-phenylpyridazin, (4.010) 3-Chlor-5-(4-chlorphenyl)-4-(2,6-difluorphenyl)-6-methylpyridazin, (4.011) 3-Chlor-5-(6-chlorpyridin-3-

yl)-6-methyl-4-(2,4,6-trifluorphenyl)pyridazin, (4.012) 4-(2-Brom-4-fluorphenyl)-N-(2,6-difluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (4.013) 4-(2-Brom-4-fluorphenyl)-N-(2-brom-6-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (4.014) 4-(2-Brom-4-fluorphenyl)-N-(2-bromphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (4.015) 4-(2-Brom-4-fluorphenyl)-N-(2-chlor-6-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (4.016) 4-(2-Brom-4-fluorphenyl)-N-(2-chlorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (4.017) 4-(2-Brom-4-fluorphenyl)-N-(2-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (4.018) 4-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-N-(2,6-difluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (4.019) 4-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-N-(2-chlor-6-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (4.020) 4-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-N-(2-chlorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (4.021) 4-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-N-(2-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (4.022) 4-(4-Chlorphenyl)-5-(2,6-difluorphenyl)-3,6-dimethylpyridazin, (4.023) N-(2-Brom-6-fluorphenyl)-4-(2-chlor-4-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (4.024) N-(2-Bromphenyl)-4-(2-chlor-4-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin, (4.025) N-(4-Chlor-2,6-difluorphenyl)-4-(2-chlor-4-fluorphenyl)-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-5-amin.

5) Verbindungen mit Befähigung zu Multisite-Aktivität, beispielsweise (5.001) Bordeauxmischung, (5.002) Captafol, (5.003) Captan, (5.004) Chlorthalonil, (5.005) Kupferhydroxid, (5.006) Kupfernaphthenat, (5.007) Kupferoxid, (5.008) Kupferoxychlorid, (5.009) Kupfer(2+)-sulfat, (5.010) Dithianon, (5.011) Dodin, (5.012) Folpet, (5.013) Mancozeb, (5.014) Maneb, (5.015) Metiram, (5.016) Zinkmetiram, (5.017) Kupfer-Oxin, (5.018) Propineb, (5.019) Schwefel und Schwefelzubereitungen einschließlich Calciumpolysulfid, (5.020) Thiram, (5.021) Zineb, (5.022) Ziram, (5.023) 6-Ethyl-5,7-dioxo-6,7-dihydro-5H-pyrrolo[3',4':5,6][1,4]dithiino[2,3-c][1,2]thiazole-3-carbonitrile.

6) Verbindungen, die zum Auslösen einer Wirtsabwehr befähigt sind, beispielsweise (6.001) Acibenzolar-S-Methyl, (6.002) Isotianil, (6.003) Probenazol, (6.004) Tiadinil.

7) Inhibitoren der Aminosäure- und/oder Protein-Biosynthese, beispielsweise (7.001) Cyprodinil, (7.002) Kasugamycin, (7.003) Kasugamycinhydrochlorid-hydrat, (7.004) Oxytetracyclin (7.005) Pyrimethanil, (7.006) 3-(5-Fluor-3,3,4,4-tetramethyl-3,4-dihydroisochinolin-1-yl)chinolin.

(8) Inhibitoren der ATP-Produktion, beispielsweise (8.001) Silthiofam.

9) Inhibitoren der Zellwandsynthese, beispielsweise (9.001) Benthiavalicarb, (9.002) Dimethomorph, (9.003) Flumorph, (9.004) Iprovalicarb, (9.005) Mandipropamid, (9.006) Pyrimorph, (9.007) Valifenalat, (9.008) (2E)-3-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(2-chlorpyridin-4-yl)-1-(morpholin-4-yl)prop-2-en-1-on, (9.009) (2Z)-3-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(2-chlorpyridin-4-yl)-1-(morpholin-4-yl)prop-2-en-1-on.

10) Inhibitoren der Lipid- und Membran-Synthese, beispielsweise (10.001) Propamocarb, (10.002) Propamocarbhydrochlorid, (10.003) Tolclofos-Methyl.

11) Inhibitoren der Melanin-Biosynthese, beispielsweise (11.001) Tricyclazol, (11.002) 2,2,2-Trifluorethyl-{3-methyl-1-[(4-methylbenzoyl)amino]butan-2-yl}carbamat.

12) Inhibitoren der Nukleinsäuresynthese, beispielsweise (12.001) Benalaxyl, (12.002) Benalaxyl-M (Kiralaxyl), (12.003) Metalaxyl, (12.004) Metalaxyl-M (Mefenoxam).

13) Inhibitoren der Signaltransduktion, beispielsweise (13.001) Fludioxonil, (13.002) Iprodion, (13.003) Procymidon, (13.004) Proquinazid, (13.005) Quinoxyfen, (13.006) Vinclozolin.

14) Verbindungen, die als Entkoppler wirken können, beispielsweise (14.001) Fluazinam, (14.002) Meptyldinocap.

15) Weitere Verbindungen, beispielsweise (15.001) Abscisinsäure, (15.002) Benthiazol, (15.003) Bethoxazin, (15.004) Capsimycin, (15.005) Carvon, (15.006) Chinomethionat, (15.007) Cufraneb, (15.008) Cyflufenamid, (15.009) Cymoxanil, (15.010) Cyprosulfamid, (15.011) Flutianil, (15.012) Fosetyl-Aluminium, (15.013) Fosetyl-Calcium, (15.014) Fosetyl-Natrium, (15.015) Methylisothiocyanat, (15.016) Metrafenon, (15.017) Mildiomycin, (15.018) Natamycin, (15.019) Nickel-Dimethyldithiocarbamat, (15.020) Nitrothal-Isopropyl, (15.021) Oxamocarb, (15.022) Oxathiapiprolin, (15.023) Oxyfenthiin, (15.024) Pentachlorphenol und Salze, (15.025) Phosphonsäure und deren Salze, (15.026) Propamocarb-fosetylat, (15.027) Pyriofenone (Chlazafenone) (15.028) Tebufloquin, (15.029) Tecloftalam, (15.030) Tolnifanide, (15.031) 1-(4-{4-[(5R)-5-(2,6-Difluorphenyl)-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl]-1,3-thiazol-2-yl}piperidin-1-yl)-2-[5-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]ethanon, (15.032) 1-(4-{4-[(5S)-5-(2,6-Difluorphenyl)-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl]-1,3-thiazol-2-yl}piperidin-1-yl)-2-[5-methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]ethanon, (15.033) 2-(6-Benzylpyridin-2-yl)quinazolin, (15.034) 2,6-Dimethyl-1H,5H-[1,4]dithiino[2,3-c:5,6-c']dipyrrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetron, (15.035) 2-[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-[4-(4-{5-[2-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl}-1,3-thiazol-2-yl)piperidin-1-yl]ethanon, (15.036) 2-[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-[4-(4-{5-[2-chlor-6-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl}-1,3-thiazol-2-yl)piperidin-1-yl]ethanon, (15.037) 2-[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]-1-[4-(4-{5-[2-fluor-6-(prop-2-in-1-yloxy)phenyl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-3-yl}-1,3-thiazol-2-yl)piperidin-1-yl]ethanon, (15.038) 2-[6-(3-Fluor-4-methoxyphenyl)-5-methylpyridin-2-yl]quinazolin, (15.039) 2-{(5R)-3-[2-(1-{[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-1,3-thiazol-4-yl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-yl}-3-chlorphenyl methanesulfonat, (15.040) 2-{(5S)-3-[2-(1-{[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-1,3-thiazol-4-yl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-yl}-3-chlorphenyl methanesulfonat, (15.041) 2-{2-[(7,8-Difluor-2-methylchinolin-3-yl)oxy]-6-fluorphenyl}propan-2-ol, (15.042) 2-{2-Fluor-6-[(8-fluor-2-methylchinolin-3-yl)oxy]phenyl}propan-2-ol, (15.043) 2-{3-[2-(1-{[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-1,3-thiazol-4-yl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-yl}-3-chlorphenyl-methansulfonat, (15.044) 2-{3-[2-(1-{[3,5-Bis(difluormethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-1,3-thiazol-4-yl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-

yl}phenyl methanesulfonat, (15.045) 2-Phenylphenol und deren Salze, (15.046) 3-(4,4,5-Trifluor-3,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin-1-yl)chinolin, (15.047) 3-(4,4-Difluor-3,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin-1-yl)chinolin, (15.048) 4-Amino-5-fluorpyrimidin-2-ol (Tautomere Form: 4-Amino-5-fluorpyrimidin-2(1H)-on), (15.049) 4-Oxo-4-[(2-phenylethyl)amino]buttersäure, (15.050) 5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol, (15.051) 5-Chlor-N'-phenyl-N'-(prop-2-yn-1-yl)thiophen-2-sulfonohydrazid, (15.052) 5-Fluor-2-[(4-fluorbenzyl)oxy]pyrimidin-4-amin, (15.053) 5-Fluor-2-[(4-methylbenzyl)oxy]pyrimidin-4-amin, (15.054) 9-Fluor-2,2-dimethyl-5-(chinolin-3-yl)-2,3-dihydro-1,4-benzoxazepin, (15.055) But-3-yn-1-yl {6-[({[(Z)-(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)(phenyl)methylen]amino}oxy)methyl]pyridin-2-yl}carbamat, (15.056) Ethyl (2Z)-3-amino-2-cyano-3-phenylacrylat, (15.057) Phenazin-1-carbonsäure, (15.058) Propyl 3,4,5-trihydroxybenzoat, (15.059) Chinolin-8-ol, (15.060) Chinolin-8-ol sulfat (2:1), (15.061) tert-Butyl {6-[({[(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)(phenyl)methylene]amino}oxy)methyl]pyridin-2-yl}carbamat, (15.062) 5-Fluor-4-imino-3-methyl-1-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one(15.063) Aminopyrifen, (15.064) (N'-[2-Chlor-4-(2-fluorphenoxy)-5-methylphenyl]-N-ethyl-N-methylimidoformamid), (15.065) (N'-(2-Chlor-5-methyl-4-phenoxyphenyl)-N-ethyl-N-methylimidoformamid), (15.066) (2-{2-[(7,8-Difluor-2-methylchinolin-3-yl)oxy]-6-fluorphenyl}propan-2-ol), (15.067) (5-Brom-1-(5,6-dimethylpyridin-3-yl)-3,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin), (15.068) (3-(4,4-Difluor-5,5-dimethyl-4,5-dihydrothieno[2,3-c]pyridin-7-yl)chinolin), (15.069) (1-(4,5-Dimethyl-1H-benzimidazol-1-yl)-4,4-difluor-3,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin), (15.070) 8-Fluor-3-(5-Fluor-3,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin-1-yl)chinolon, (15.071) 8-Fluor-3-(5-fluor-3,3,4,4-tetramethyl-3,4-dihydroisochinolin-1-yl)chinolon, (15.072) 3-(4,4-Difluor-3,3-dimethyl-3,4-dihydroisochinolin-1-yl)-8-fluorchinolin, (15.073) (N-Methyl-N-phenyl-4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]benzamid), (15.074) (Methyl{4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl}carbamat), (15.075) (N-{4-[5-(Trifluoromethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]benzyl}-cyclopropancarboxamid), (15.076) N-Methyl-4-(5-(trifluoromethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]benzamid, (15.077) N-[(E)-Methoxyiminomethyl]-4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]benzamid, (15.078) N-[(Z)-Methoxyiminomethyl]-4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]benzamid, (15.079) N-[4-[5-(Trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]cyclopropancarboxamid, (15.080) N-(2-Fluorphenyl)-4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]benzamid, (15.081) 2,2-Difluor-N-methyl-2-[4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]acetamid, (15.082) N-allyl-N-[[4-[5-(Trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl)phenyl]methyl]acetamid, (15.083) N-[(E)-N-Methoxy-C-methyl-carbonimidoyl]-4-(5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]benzamid, (15.084) N-[(Z)-N-Methoxy-C-methyl-carbonimidoyl]-4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]benzamide, (15.085) N-allyl-N-[[4-[5-(Trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]propanamid, (15.086) 4,4-Dimethyl-1-[[4-[5-(Trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]pyrrolidin-2-on, (15.087) N-Methyl-4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]benzolcarbothioamid, (15.088) 5-Methyl-1-[[4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]pyrrolidin-2-on, (15.089) N-((2,3-Difluor-4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]-3,3,3-trifluor-propanamid, (15.090) 1-Methoxy-1-methyl-3-[[4-[5-(trifluormetyhl}-

1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]harnstoff, (15.091) 1,1-Diethyl-3-[[4-[5-(trifluormethyl}-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]harnstoff, (15.092) N-[[4-[5-(Trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl)methyl)propanamid, (15.093) N-Methoxy-N-[[4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]cyclopropancarboxamid, (15.094) 1-Methoxy-3-methyl-1-[[4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]harnstoff, (15.095) N-Methoxy-N-[[4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methly)cyclopropancarboxamid, (15.096) N,2-Dimethoxy-N-[[4-[5-(trifluormethyl}-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]propanamid, (15.097) N-Ethyl-2-methyl-N-[[4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl)phenyl]melhyl]propanamid, (15.098) 1-Methoxy-3-methyl-1-[[4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]harnstoff, (15.099) 1,3-Dimethoxy-1-[[4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]harnstoff, (15.100) 3-Ethyl-1-methoxy-1-[[4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]harnstoff, (15.101) 1-[[4-[5-(Trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]piperidin-2-on, (15.102) 4,4-Dimethyl-2-[[4-(5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]isooxazolidin-3-on, (15.103) 5,5-Dimethyl-2-[[4-[5-(Trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]isoxazolidin-3-on, (15.104) 3,3-Dimethyl-1-[[4-[5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]piperidin-2-on, (15.105) 1-[[3-Fluor-4-(5-(trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]azepan-2-on, (15.106) 4,4-Dimethyl-2-[[4-(5-(Trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]isoxazolidin-3-on und (15.107) 5,5-Dimethyl-2-[[4-[5-(Trifluormethyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl]phenyl]methyl]isoxazolidin-3-on.

Weiter bevorzugte fungizide Komponenten d) sind beispielsweise Bixafen, Fenamidone, Fenhexamid, Fluopicolide, Fluopyram, Fluoxastrobin, Iprovalicarb, Isotianil, Isopyrazam, Pencycuron, Penflufen, Propineb, Tebuconazole, Trifloxystrobin, Ametoctradin, Amisulbrom, Azoxystrobin, Benthiavalicarb-isopropyl, Benzovindiflupyr, Boscalid, Carbendazim, Chlorothanonil, Cyazofamid, Cyflufenamid, Cymoxanil, Cyproconazole, Difenoconazole, Ethaboxam, Epoxiconazole, Famoxadone, Fluazinam, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutianil, Fluxapyroxad, Isopyrazam, Kresoxim-methyl, Lyserphenvalpyr, Mancozeb, Mandipropamid, Metconazol, Pyriofenone, Folpet, Metaminostrobin, Oxathiapiprolin, Penthiopyrad, Picoxystrobin, Probenazole, Proquinazid, Pydiflumetofen, Pyraclostrobin, Sedaxane, Spiroxamin, Tebufloquin, Tetraconazole, Valiphenalate, Zoxamide, Ziram, N-(5-chloro-2-isopropylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, N-(5-chloro-2-isopropylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, 2-{3-[2-(1-{[3,5-bis(difluoromethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-1,3-thiazol-4-yl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-yl}phenyl methanesulfonate, 2-{3-[2-(1-{[3,5-bis(difluoromethyl)-1H-pyrazol-1-yl]acetyl}piperidin-4-yl)-1,3-thiazol-4-yl]-4,5-dihydro-1,2-oxazol-5-yl}-3-chlorophenylmethane-sulfonate, (3S,6S,7R,8R)-8-Benzyl-3-[({3-[(isobutyryloxy)methoxy]-4-methoxypyridin-2-yl}carbonyl)amino]-6-methyl-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-yl 2-methylpropanoat (Lyserphenvalpyr), Isoflucypram.

Besonders bevorzugte fungizide Mischungspartner sind beispielsweise: Cymoxanil, Tebuconazol, Spiroxamin, Bixafen, Fluoxastrobin, Iprovalicarb, Trifloxystrobin, N-(5-chloro-2-isopropylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide, (3S,6S,7R,8R)-8-Benzyl-3-[({3-[(isobutyryloxy)methoxy]-4-methoxypyridin-2-yl}carbonyl)amino]-6-methyl-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-yl 2-methylpropanoat (Lyserphenvalpyr), Isoflucypram, Fluoxapiprolin, Fluopicolide sowie Fluopyram.

Ganz besonders bevorzugt sind die Mischungen mit ein oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen d):

a) + d) Tebuconazole;
a) + d) Trifloxystrobin;
a) + d) Fluoxastrobin;
a) + d) Cymoxanil;
a) + d) Iprovalicarb;
a) + d) Fluoxapiproline;
a) + d) Fluopicolide;
a) + d) Bixafen;
a) + d) Fluopyram
a) + d) Spiroxamine;
b) a) + d) Isoflucypram
a) + d) Fluoxastrobin + Trifloxystrobin;
a) +d) Trifloxystrobin+Spiroxamin;
a) + d) Bixafen + Tebuconazole;
a) + d) Bixafen + Fluoxastrobin;
a) + d) Bixafen + Trifloxystrobin;
a) + d) Bixafen + Spiroxamin;
a) + d) Bixafen + Fluopyram;
a) + d) Tebuconazole + Spiroxamin;
a) + d) Tebuconazole + Fluopyram;
a) +d) N-(5-chloro-2-isopropylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide
a) +d) N-(5-chloro-2-isopropylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide + Tebuconazole
a) +d) N-(5-chloro-2-isopropylbenzyl)-N-cyclopropyl-3-(difluoromethyl)-5-fluoro-1-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamide + Flupyram

a) +d) Bixafen + (3S,6S,7R,8R)-8-Benzyl-3-[({3-[(isobutyryloxy)methoxy]-4-methoxypyridin-2-yl}carbonyl)amino]-6-methyl-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-yl 2-methylpropanoat (Lyserphenvalpyr)

Der Anteil der Komponente d) in den erfindungsgemäßen Formulierungen beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, weiter bevorzugt 3 Gew.-% bis 35 Gew.-%.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Verbindungen der Formel (I) mit Hilfsstoffen wie beispielsweise Streckmitteln, Lösemitteln und/oder festen Trägerstoffen und/oder weiteren Hilfsstoffen wie beispielsweise oberflächenaktiven Stoffen. Die Herstellung der Formulierungen erfolgt entweder in geeigneten Anlagen oder auch vor oder während der Anwendung.

Applikation

Als Applikationsformen können alle, dem Fachmann als gebräuchlich bekannten Verfahren verwendet werden; beispielsweise genannt seien: Spritzen, Tauchen, Nebeln sowie eine Reihe 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 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 wenige Liter Öl pro Hektar bei der 'Ultra Low Volume'-Flugzeugapplikation bis hin zu wenigen 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.%, 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.

In Abhängigkeit von der Art des neben Propineb möglicherweise zusätzlich vorliegenden Wirkstoffs sind die erfindungsgemäßen Formulierungen zur Bekämpfung einer großen Zahl von Schädlingen nützlich und

können sowohl zur Behandlung von Pflanzenkulturen, aber auch von unbelebter Materie und im Haushalt eingesetzt werden.

Unter "Schädlingen" oder "schädlichen Organismen" werden hier alle Arten von Schädlingen verstanden, die mit organischen Pflanzenschutzwirkstoffen, d.h. Pflanzenschutzmitteln, insbesondere Fungiziden und Mischungen von Fungiziden mit anderen Pflanzenschutzmitteln, bekämpft bzw. unter Kontrolle behalten werden können. Der Begriff Schädling umfasst daher pflanzenschädigende Organismen, insbesondere Schadpilze und deren Sporen, aber auch schädliche Insekten, Arachniden, Nematoden und Schadpflanzen. Der Begriff "Kontrolle" umfasst sowohl die kurative Behandlung, d.h. die Behandlung von befallenen Pflanzen mit einer erfindungsgemäßen Formulierung, als auch die protektive Behandlung, d.h. die Behandlung von Pflanzen zum Schutz vor einem Schädlingsbefall.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung von hierin beschriebenen Formulierungen zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere Pflanzenschädlingen; und ein Verfahren zur Bekämpfung von schädlichen Organismen, insbesondere von pflanzenschädigenden Organismen, umfassend das in Kontakt Bringen der schädlichen Organismen, ihres Habitats, ihrer Wirte, wie Pflanzen und Saatgut, sowie des Erdreichs, des Gebiets und der Umgebung in denen sie wachsen oder wachsen könnten, aber auch von Materialien, Pflanzen, Saatgut, Erdreich, Oberflächen oder Räumen, die vor dem Angriff oder dem Befall durch pflanzenschädigende Organismen geschützt werden sollen, mit einer wirksamen Menge der erfindungsgemäßen Formulierungen.

Ein weiterer Gesichtspunkt der Erfindung betrifft die Verwendung der hierin beschriebenen Formulierungen zum Schutz von Pflanzen einschließlich Saatgut, insbesondere um Nutzpflanzen vor dem Befall durch schädliche Organismen, insbesondere Schadpilzen, zu schützen. Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der Formulierungen zur Bekämpfung pflanzenschädlicher Organismen wie beispielsweise Schadpilzen, Insekten, Arachniden, Nematoden und Schadpflanzen, insbesondere zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Die Formulierungen der Erfindung können im Pflanzenschutz vor allem als Blatt-, Beiz- und Bodenfungizide in an sich bekannter Weise zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen eingesetzt werden.

Als Pflanzen, welche mit den erfindungsgemäßen Formulierungen behandelt werden können, seien folgende erwähnt: Baumwolle, Flachs, Weinrebe, Obst, Gemüse, wie *Rosaceae sp.* (beispielsweise Kernfrüchte wie Apfel und Birne, aber auch Steinfrüchte wie Aprikosen, Kirschen, Mandeln und Pfirsiche und Beerenfrüchte wie Erdbeeren), *Ribesioidae sp.*, *Juglandaceae sp.*, *Betulaceae sp.*, *Anacardiaceae sp.*, *Fagaceae sp.*, *Moraceae sp.*, *Oleaceae sp.*, *Actinidaceae sp.*, *Lauraceae sp.*, *Musaceae sp.* (beispielsweise Bananenbäume und -plantagen), *Rubiaceae sp.* (beispielsweise Kaffee), *Theaceae sp.*, *Sterculiceae sp.*, *Rutaceae sp.* (beispielsweise Zitronen, Organen und Grapefruit); *Solanaceae sp.* (beispielsweise

Tomaten), *Liliaceae sp.*, *Asteraceae sp.* (beispielsweise Salat), *Umbelliferae sp.*, *Cruciferae sp.*, *Chenopodiaceae sp.*, *Cucurbitaceae sp.* (beispielsweise Gurke), *Alliaceae sp.* (beispielsweise Lauch, Zwiebel), *Papilionaceae sp.* (beispielsweise Erbsen); Hauptnutzpflanzen, wie *Gramineae sp.* (beispielsweise Mais, Rasen, Getreide wie Weizen, Roggen, Reis, Gerste, Hafer, Hirse und Triticale), *Asteraceae sp.* (beispielsweise Sonnenblume), *Brassicaceae sp.* (beispielsweise Weißkohl, Rotkohl, Brokkoli, Blumenkohl, Rosenkohl, Pak Choi, Kohlrabi, Radieschen sowie Raps, Senf, Meerrettich und Kresse), *Fabacae sp.* (beispielsweise Bohne, Erdnüsse), *Papilionaceae sp.* (beispielsweise Sojabohne), *Solanaceae sp.* (beispielsweise Kartoffeln), *Chenopodiaceae sp.* (beispielsweise Zuckerrübe, Futterrübe, Mangold, Rote Rübe); Zuckerrohr, Mohn, Olive, Kokosnuss, Kakao, Tabak und Nutzpflanzen und Zierpflanzen in Garten und Wald; sowie jeweils genetisch modifizierte Arten dieser Pflanzen, sowie die Samen dieser Pflanzen.
Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Formulierungen zur Behandlung von Weizen, Gerste, Roggen, Soja, Zwiebeln, Mais und Erdnüssen eingesetzt.

Insbesondere lassen sich mit den erfindungsmäßigen Formulierungen des Prothioconazols grundsätzlich alle Schadpilzerkrankungen bekämpfen, die auch mit den bekannten Formulierungen des Prothioconazols bekämpft werden können. Abhängig von dem jeweiligen, gegebenenfalls vorliegenden Mischungspartner handelt es sich beispielsweise um die folgenden Pflanzenerkrankungen:

Alternaria Arten an Gemüse, Raps, Zuckerrüben, Soja, Getreide, Baumwolle, Obst und Reis (z.B. *A. solani* oder *A. alternata* an Kartoffel und anderen Pflanzen), *Aphanomyces* Arten an Zuckerrüben und Gemüse, *Ascochyta sp.* an Baumwolle und Reis, *Bipalaris*- und *Drechslera* Arten an Mais, Getreide, Reis und Rasen (z.B. *teres* an Gerste, *D. tritci-repentis* an Weizen), *Blumeria graminis* (Echter Mehltau) an Getreide, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Blumen und Weinreben, *Botryodiplodia sp.* an Baumwolle, *Bremia lactucae* an Salat, *Cerospora* Arten an Mais, Sojabohnen, Reis und Zuckerrüben (z.B. *C. beticula* an Zuckerrüben), *Cochliobolus* Arten an Mais, Getreide, Reis (z.B. *Cochliobolus sativus* an Getreide, *Cochliobolus miyabeanus* an Reis), *Corynespora sp.* an Sojabohnen, Baumwolle und anderen Pflanzen, *Colletotrichum* Arten an Sojabohnen, Baumwolle und anderen Pflanzen (z.B. *C. acutatum* an verschiedenen Pflanzen), *Curvularia sp.* an Getreide und Reis, *Diplodia sp.* an Getreide und Reis, *Exserohilum* Arten an Mais, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Gurkengewächsen, *Fusarium* und *Verticillium* Arten (z.B. *V. dahliae*) an verschiedenen Pflanzen (z.B. *F. graminearum* an Weizen), *Gaeumanomyces graminis* an Getreide, *Gibberella* Arten an Getreide und Reis (z.B. *Gibberella fujikuroi* an Reis), *Grainstaining complex* an Reis, *Helminthosporium* Arten (z.B. *H. graminicola*) an Mais und Reis, *Macrophomina sp.* an Soja und Baumwolle, *Michrodochium sp.* (z.B. *M. nivale* an Getreide), *Mycosphaerella* Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen (*M. graminicola* an Weizen, *M. fijiesis* an Banane), *Phaeoisaripsis sp.* an Sojabohnen, *Phakopsara sp.* (z.B. *P. pachyrhizi* und *P. meibomiae* an Sojabohnen), *Phoma sp.* an Soja, *Phomopsis* Arten an Sojabohnen, Sonnenblumen und Weinreben (*P. viticola* an Weinreben, *P. helianthii* an

Sonnenblumen), *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Plasmopara viticola* an Weinreben, *Penecilium sp.* an Soja und Baumwolle, *Podosphaera leucotricha* an Apfel, *Pseudocercosporella herpotrichoides* an Getreide, *Pseudoperonospora* Arten an Hopfen und Gurkengewächsen (z.B. *P. cubenis* an Gurke), *Puccinia* Arten an Getreide, Mais und Spargel (*P. triticina* und *P. striformis* an Weizen, *P. asparagi* an Spargel), *Pyrenophora* Arten an Getreide, *Pyricularia oryzae, Corticium sasakii, Sarocladium oryzae*, *S. attenuatum*, *Entyloma oryzae* an Reis, *Pyricularia grisea* an Rasen und Getreide, *Pythium spp.* an Rasen, Reis, Mais, Baumwolle, Raps, Sonnenblumen, Zuckerrüben, Gemüse und anderen Pflanzen, *Rhizoctonia*-Arten (z.B. *R. solani*) an Baumwolle, Reis, Kartoffeln, Rasen, Mais, Raps, Kartoffeln, Zuckerrüben, Gemüse und anderen Pflanzen, *Rynchosporium sp.* (z.B. *R. secalis*) an Reis und Getreide, *Sclerotinia* Arten (z.B. *S. sclerotiorum*) an Raps, Sonnenblumen und anderen Pflanzen, *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen, *Erysiphe* (syn. *Uncinulanecator*) an Weinrebe, *Setospaeria* Arten an Mais und Rasen, *Sphacelotheca reilinia* an Mais, *Thievaliopsis* Arten an Sojabohnen und Baumwolle, *Tilletia* Arten an Getreide, *Ustilago* Arten an Getreide, Mais und Zuckerrübe, und *Venturia* Arten (Schorf) an Apfel und Birne (z.B. *V. inaequalis* an Apfel).

Die erfindungsgemäßen Formulierungen werden in der Regel mit wenigstens einem Teil Wasser, bevorzugt mit 10 Teilen Wasser und besonders bevorzugt mit wenigstens 100 Teilen Wasser, beispielsweise mit 1 bis 10.000, vorzugsweise 10 bis 5.000 und ganz besonders bevorzugt mit 50 bis 24000 Teilen Wasser bezüglich eines Teiles der Formulierung verdünnt.

Die Verdünnung wird erreicht, indem die erfindungsgemäßen Formulierungen zu dem Wasser gegossen werden. Zur raschen Vermischung der Formulierung mit Wasser wird üblicherweise Agitation, wie beispielsweise Rühren, eingesetzt. Allerdings ist eine Agitation in der Regel nicht notwendig. Obwohl die Temperatur für den Verdünnungsvorgang ein unkritischer Faktor ist, werden Verdünnungen üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 0°C bis 50°C, insbesondere bei 10°C bis 30°C oder bei Umgebungstemperatur durchgeführt.

Das zum Verdünnen eingesetzte Wasser ist in der Regel Leitungswasser oder Brunnenwasser oder Wasser aus anderen lokalen Quellen. Das Wasser kann aber bereits wasserlösliche oder feindispergierte Verbindungen beinhalten, die im Pflanzenschutz verwendet werden, wie etwa Nährstoffe, Düngemittel oder Pestizide.

Zu der erfindungsgemäßen Emulsion können als Vormischung oder gegebenenfalls erst kurz vor der Verwendung (Tank-Mix) verschiedene Arten von Ölen, Netzmitteln, Adjuvantien, Düngemitteln oder Mikronährstoffen sowie weitere Pestizide (z.B. Herbizide, Insektizide, Fungizide, Wachstumsregulatoren, Safener) hinzugefügt werden. Diese Mittel können den erfindungsgemäßen Formulierungen im Gewichtsverhältnis 1:100 bis 100:1,bevorzugt 1:10 bis 10:1,zugemischt werden.

Der Verwender appliziert die erfindungsgemäße Formulierung üblicherweise aus einem Vordosierungsgerät, einer Rückenspritze, einem Spritztank, einem Spritzflugzeug oder einem Bewässerungssystem. üblicherweise wird die erfindungsgemäße Formulierung mit Wasser, Puffer und/oder weiteren Hilfsstoffen auf die gewünschte Ausbringungskonzentration verdünnt, wodurch man die gebrauchsfertige Spritzflüssigkeit bzw. agrochemische Zusammensetzung der Erfindung erhält. Üblicherweise werden pro Hektar landwirtschaftlicher Nutzflache 20 bis 2000 Liter, bevorzugt 50 bis 400 Liter, der gebrauchsfertigen Spritzbrühe ausgebracht.

Die erforderlichen Aufwandmengen der reinen Wirkstoffe ohne Formulierungshilfsstoffe hängen von der Intensität des Schädlingsbefalls, von der Entwicklungsphase der Pflanzen, von den klimatischen Bedingungen des Einsatzortes und dem Applikationsverfahren ab. Im Allgemeinen liegt die Aufwandmenge im Bereich von 0,001 bis 10 kg, bevorzugt von 0,005 bis 8 kg, besonders bevorzugt von 0,01 bis 5 kg und ganz besonders bevorzugt von 0, 0,1 bis 4 Wirkstoff pro Hektar, wobei Wirkstoff hier Propineb zuzüglich möglicher weiterer Wirkstoffe bedeutet.

Die in der Regel verdünnten Formulierungen der Erfindung werden hauptsächlich durch Besprühen, insbesondere Besprühen der Blätter, appliziert. Die Applikation kann mit dem Fachmann bekannten Sprühtechniken, beispielsweise unter Verwendung von Wasser als Träger und Spritzbrühenmengen von etwa 50 bis 2 000 Litern pro Hektar, beispielsweise von 100 bis 1000 Litern pro Hektar, durchgeführt werden.

Die neuen Propineb-haltigen Formulierungen verfügen über vorteilhafte Eigenschaften für die Behandlung von Pflanzen, insbesondere zeichnen sie sich durch gute Anwendungseigenschaften, hohe Stabilität und hohe fungizide Aktivität aus.

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

Beispiele

Allgemeine Herstellung eines benetzbares Pulvers (wettable powder (WP))

Es werden die festen Bestandteile bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensivem Mischen werden alle Bestandteile homogen verteilt. Gegebenenfalls erfolgt eine Zerkleinerung in trockener Umgebung, z.B. mit einer Luftstrahlmühle, der gesamten Mischung. Als Endprodukt liegt das WP vor (z.B. wettable powder WP70).

Alternative Herstellverfahren eines WGs sind dem Fachmann bekannt und ebenso anwendbar.

Allgemeine Herstellung eines wasserdispergierbarben Granulates (water dispersible granules (WG))

Es wird zunächst Wasser bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter Rühren werden alle Bestandteile der Formulierung entsprechend der Rezeptur, einschließlich den Antioxidantien eingerührt. Falls notwendig wird diese wässrige Suspension einer Nasszerkleinerung zugeführt. Abschließend wird die wässrige Suspension in einem Granulationsverfahren, wie z.B. Sprühtrocknung, Wirbelschichtsprühgranulation, Tellergranulation, in eine feste Granulatform überführt. Als Endprodukt liegt das WG vor (z.B. water dispersible granules WG70).

Alternative Herstellverfahren eines WGs sind dem Fachmann bekannt und ebenso anwendbar.

Bestimmung von DIDT in der angerührten Spritzbrühe

Das unter Umständen in der Spritzbrühe durch den im Wasser gelösten Luftsauerstoff gebildete DIDT wird auf einer Umkehrphasensäule unter Verwendung eines Fliessmittelgradienten getrennt. Nach der UV oder MS/MS Detektion, wird die quantitative Auswertung durch Vergleich der Peakflächen mit denen des Referenzgegenstandes, unter Verwendung eines externen oder ggf. stabil isotopenmarkierten internen Standards (bei Bestimmung mittels LC-MS/MS) durchgeführt.

Hochdruckflüssigkeitschromatograph :	Agilent 1290
Probeninjektion:	Agilent 1290 oder CTC PAL
UV-Detektor:	Agilent 1290 DAD
Massenspektrometer :	Sciex API6500+
Integration und Auswertung:	Agilent ChemStation Open Lab oder Sciex Analyst®/Multiquant

Versuch 1: Abbau von Propineb
Ergebnisübersicht aus zwei Messreihen:

Trinkwasser Monheim ;jeweils 1 Liter ohne Antioxidans, mit Antioxidantien und Oxidans Kaliumpermanganat als Positiv-Probe.

		490 mg/L Propineb WG70 in				
		Trinkwasser	Trinkwasser + 2 g/L Ascorbinsäure	Trinkwasser + 2 g/L $Na_2S_2O_5$	Trinkwasser + 2 g/L Na_2SO_3	Trinkwasser + 1 g/L $KMnO_4$
Zeit	**Messreihe***	**Peakfläche**	**Peakfläche**	**Peakfläche**	**Peakfläche**	**Peakfläche**
[h]	**Nr.**	**[Counts]**	**[Counts]**	**[Counts]**	**[Counts]**	**[Counts]**
0	1 2	324 141	85 54	138 73	-- 39	11454 10755
1.5	1	557	57	100	--	13762
3	1	666	74	105	--	13055
3.5	2	651	46	27	13	13442
24	2	559	37	32	15	12020
72	1	709	69	50	--	20917

Wie der Tabelle klar zu entnehmen ist, ist der Abbau des Wirkstoffs (Propineb) bei Zugabe schon geringer Mengen Antioxidantien deutlich verringert.

Versuch 2:
Kinetische Untersuchung von Spritzbrühen ohne und mit Antioxidans

In kinetischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die unerwünschte Bildung des DIDT durch Zugabe von Antioxidantien signifikant reduziert wird. Besonders Ascorbinsäure (propineb WG70 + 10% Ascorbinsäure) zeigt dabei ab einer Konzentration > 5% Massenanteile eine sehr positive Wirkung.

Die Messung erfolgte in einer Lösung von 3 g Antracol WG 70 pro Liter, was einer Wirkstoffkonzentration von 2,1 g/L entspricht.

Figur 1 zeigt dabei den Anstieg der DIDT-Konzentration in einer wässrigen Spritzbrühe in mg pro L über die Zeit in Abhängigkeit von der Menge und Art des Antioxidans, wobei als Basis eine Antracol WG70 (Wirksstoff: Propineb) Formulierung diente.

Im Versuch zeigte sich, dass ein schwach saurer pH-Wert (pH 3-4; bedingt durch Ascorbinsäure) und gepufferte Systeme (pH 6-7; bedingt durch Mischung von Ascorbinsäure und Natriumsulfit) einen positiven Einfluss auf den Abbau haben.

Die Bestimmung des DIDT-Gehalts erfolgte analog zur Bestimmung des DIDT in Trinkwasser gegen Kalibrierstandards von DIDT

Versuch 3:
Gewächshausversuch an Tomaten mit/ohne Antioxidant-vorbehandeltem Spritzbrühenwasser

Auch in einem Gewächshausversuch mit Tomaten (Applikation mit 3 kg/ha Antracol WP70, 800-1000 L Spritzbrühe + mit/ohne Zusatz von Antioxidantien) konnte gezeigt werden, dass direkt nach der Applikation und Trocknen der Spritzbrühe die Rückstände an DIDT signifikant niedriger waren (6 Einzelanalysen der Proben mit/ohne Natriumsulfit von Zeitpunkt 0), wenn dem verwendeten Wasser zuvor Natriumsulfit zugegeben worden war. Die Rückstandsanalytik der Tomatenproben erfolgte analog zu den Versuchen 1 und 2 mittels LC-MS/MS gegen Kalibrierstandards von DIDT und zusätzlich isotopenmarkierte interne Standards von DIDT.

Figur 2 zeigt hierbei die signifikant niedrigere DIDT-Konzentration zum Zeitpunkt 0 Stunden nach der Applikation und den Anstieg der DIDT-Konzentration in den ersten 24 Stunden nach der Applikation.

Patentansprüche

1. Formulierungen enthaltend

a) Dithiocarbamat-haltigen Wirkstoff, und

b) mindestens ein Antioxidans ausgewählt aus der Gruppe, die Natriumsulfit (Na_2SO_3 / E221), Ascorbinsäure (Vitamin C/ E300) und Natriumdisulfit ($Na_2S_2O_5$ / E223) umfasst.

2. Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidans ausgewählt ist aus der Gruppe, die Natriumsulfit und Ascorbinsäure sowie deren Mischungen umfasst.

3. Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung eine wässrige Formulierung mit Ascorbinsäure als Antioxidans ist.

4. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff a) ausgewählt ist aus der Gruppe, die Propineb, Maneb und Mancozeb sowie deren Mischungen umfasst.

5. Formulierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff a) Propineb ist.

6. Formulierungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Komponente a) 10 Gew.-% bis 99,5 Gew.-% beträgt.

7. Formulierungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Komponente b) 0,5 Gew.-% bis 90 Gew.-% beträgt.

8. Formulierungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäße Formulierung als "Kit of Parts" mit dem Antioxidanz und der Wirkstofformulierung in getrennten Bausteinen vorliegt.

9. Formulierungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass diese weiterhin mindestens eine der folgenden Komponenten enthalten:

c) optional mindestens einen weiteren üblichen Formulierungshilfsstoff, und d) mindestens einen weiteren agrochemischen Wirkstoff verschieden von a).

10. Formulierungen gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass agrochemische Wirkstoffe d) ein oder mehrere insektizide oder fungizide Wirkstoffe sind.

11. Verfahren zur Herstellung der Formulierungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche durch Mischen der Komponenten a) und b) sowie den gegebenenfalls weiteren Additiven und Wirkstoffen.

12. Verfahren zur Herstellung einer Spritzbrühe dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt Komponente b) eines Kit of Parts in einer entsprechenden Menge Wasser gelöst wird und in einem zweiten Schritt die Komponente a) oder eine Formulierung der Komponente a) mit weiteren Bestandteilen c) und d) zur im Wasser gelösten Komponente b) gegeben wird.

13. Verfahren zur Bekämpfung von schädlichen Organismen umfassend das in Kontaktbringen der schädlichen Organismen, ihres Habitats, ihrer Wirte, wie Pflanzen und Saatgut, sowie des Erdreichs, des Gebiets und der Umgebung in denen sie wachsen oder wachsen könnten, aber auch von Materialien, Pflanzen, Saatgut, Erdreich, Oberflächen oder Räumen, die vor dem Angriff oder dem Befall durch pflanzenschädigende Organismen geschützt werden sollen, mit einer wirksamen Menge der Formulierungen gemäß Anspruch 1.

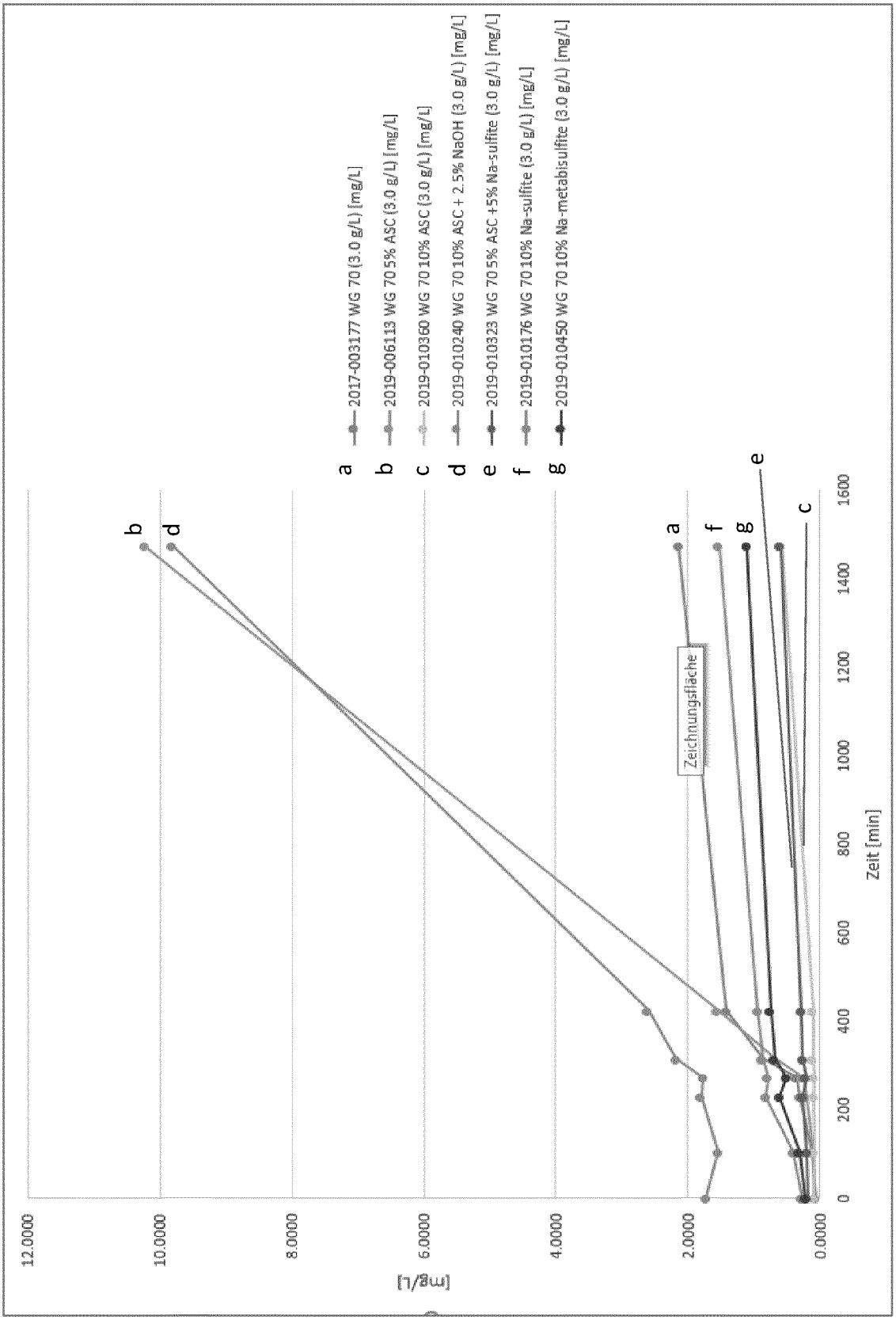
14. Verwendung der Formulierungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zum Schutz von Pflanzen einschließlich Saatgut, insbesondere um Nutzpflanzen vor dem Befall durch schädliche Organismen zu schützen.

15. Verwendung der Formulierungen gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Bekämpfung pflanzenschädlicher Organismen, wie beispielsweise phytopathogene Schadpilzen, Insekten, Arachniden, Nematoden und Schadpflanzen.

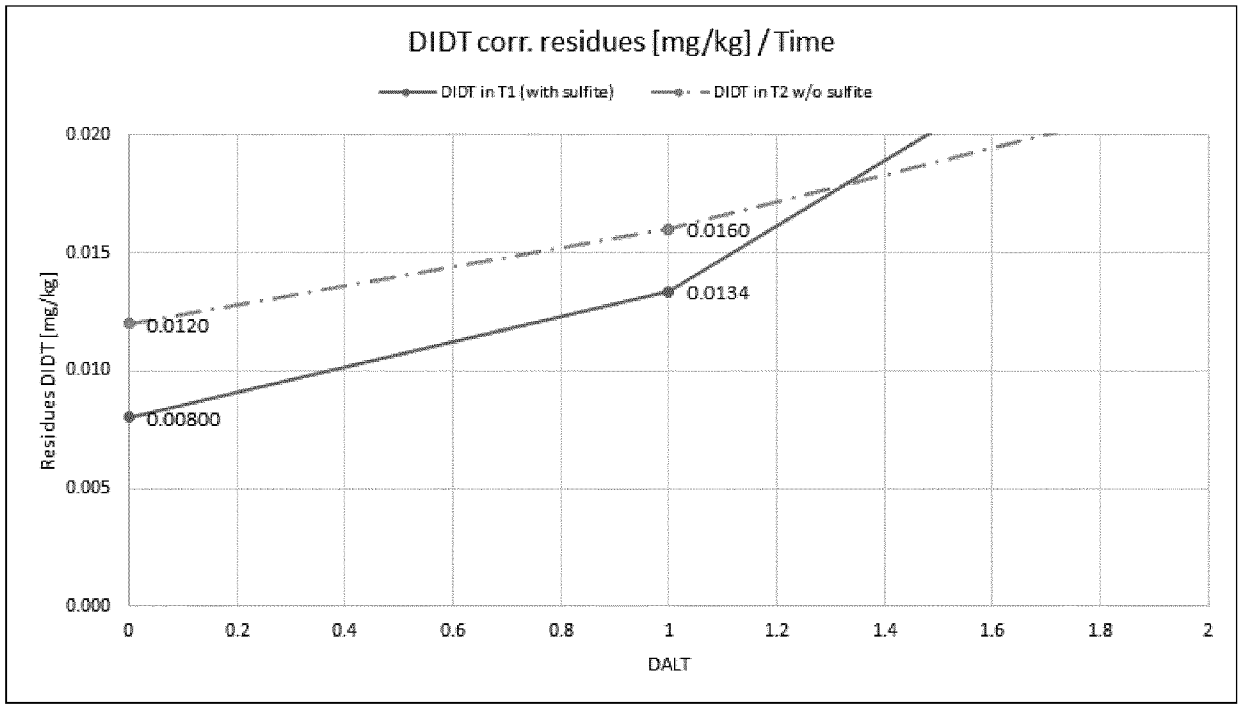
16. Adjuvant zur Stabilisierung von Dithiocarbamat-haltigen Wirkstoff-Formulierungen in Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass das Adjuvant ein Antioxidans ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die Natriumsulfit (Na_2SO_3 / E221), Ascorbinsäure (Vitamin C/ E300) und Natriumdisulfit ($Na_2S_2O_5$ / E223) umfasst.

17. Verwendung eines Antioxidans zur Stabilisierung von Dithiocarbamat-haltigen Wirkstoff-Formulierungen in Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass das Adjuvant ein Antioxidans ist, ausgewählt aus der Gruppe, die Natriumsulfit (Na_2SO_3 / E221), Ascorbinsäure (Vitamin C/ E300) und Natriumdisulfit ($Na_2S_2O_5$ / E223) umfasst.

Figur 1


a 2017-003177 WG 70 (3.0 g/L) [mg/L]
b 2019-006113 WG 70 5% ASC (3.0 g/L) [mg/L]
c 2019-010360 WG 70 10% ASC (3.0 g/L) [mg/L]
d 2019-010240 WG 70 10% ASC + 2.5% NaOH (3.0 g/L) [mg/L]
e 2019-010323 WG 70 5% ASC +5% Na-sulfite (3.0 g/L) [mg/L]
f 2019-010176 WG 70 10% Na-sulfite (3.0 g/L) [mg/L]
g 2019-010450 WG 70 10% Na-metabisulfite (3.0 g/L) [mg/L]
Zeichnungsfläche
[mg/L]
Zeit [min]
12.0000
10.0000
8.0000
6.0000
4.0000
2.0000
0.0000
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600

Figur 2


DIDT corr. residues [mg/kg] / Time
DIDT in T1 (with sulfite)
DIDT in T2 w/o sulfite
Residues DIDT [mg/kg]
DALT
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
1.8
2
0.0160
0.0134
0.0120
0.00800

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2020/066443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N 47/14(2006.01)i; ***A01P 3/00***(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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010240774 A1 (SUBKOWSKI THOMAS [DE] ET AL) 23 September 2010 (2010-09-23)	1-17
Y	paragraphs [0108], [0189] - [0197]; claims; examples	1-17
Y	US 2017112124 A1 (GÖTTSCHE REIMER [DE] ET AL) 27 April 2017 (2017-04-27) paragraphs [0041], [0048], [0124]; claims; examples	1-17
Y	DE 102016210164 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 14 December 2017 (2017-12-14) paragraphs [0047], [0071]; claims	1-17
X	EP 1140152 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]) 10 October 2001 (2001-10-10) claims	12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
28 July 2020	**06 August 2020**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands**	**Butkowskyj-Walkiw, T**
Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/066443

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2010240774 A1	23 September 2010	BR PI0816256 A2	17 March 2015
		CA 2698293 A1	26 March 2009
		CN 101842118 A	22 September 2010
		EP 2200651 A2	30 June 2010
		EP 2676680 A1	25 December 2013
		JP 2010539125 A	16 December 2010
		RU 2010114233 A	20 October 2011
		RU 2013122925 A	27 November 2014
		US 2010240774 A1	23 September 2010
		WO 2009037061 A2	26 March 2009
US 2017112124 A1	27 April 2017	AR 048711 A1	17 May 2006
		AU 2005235374 A1	03 November 2005
		BR PI0510188 A	02 October 2007
		CA 2562347 A1	03 November 2005
		CN 1946288 A	11 April 2007
		DK 1742531 T3	12 January 2015
		EA 200601954 A1	27 April 2007
		EP 1742531 A1	17 January 2007
		ES 2522578 T3	17 November 2014
		JP 4732442 B2	27 July 2011
		JP 2007534679 A	29 November 2007
		KR 20070007839 A	16 January 2007
		NZ 550722 A	26 February 2010
		PL 1742531 T3	31 March 2015
		PT 1742531 E	29 October 2014
		US 2008090886 A1	17 April 2008
		US 2010273897 A1	28 October 2010
		US 2014234425 A1	21 August 2014
		US 2017112124 A1	27 April 2017
		WO 2005102044 A1	03 November 2005
		ZA 200609798 B	27 August 2008
DE 102016210164 A1	14 December 2017	AU 2017277222 A1	17 January 2019
		BR 112018074876 A2	12 March 2019
		CN 109561676 A	02 April 2019
		DE 102016210164 A1	14 December 2017
		DK 3468363 T3	27 April 2020
		EP 3468363 A1	17 April 2019
		JP 2019525895 A	12 September 2019
		WO 2017211572 A1	14 December 2017
EP 1140152 A1	10 October 2001	AR 021948 A1	04 September 2002
		AT 246512 T	15 August 2003
		AU 775610 B2	05 August 2004
		BR 9916399 A	11 September 2001
		CA 2352563 A1	29 June 2000
		DE 69910253 T2	17 June 2004
		DK 1140152 T3	01 December 2003
		EP 1140152 A1	10 October 2001
		ES 2205926 T3	01 May 2004
		HU 0104881 A2	29 April 2002
		JP 2002532559 A	02 October 2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/066443

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
		KR	20010099871	A	09 November 2001
		NZ	512302	A	29 August 2003
		PT	1140152	E	28 November 2003
		TR	200101817	T2	21 December 2001
		TW	577746	B	01 March 2004
		US	6458363	B1	01 October 2002
		WO	0037101	A1	29 June 2000
		ZA	200104189	B	22 August 2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/066443

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. A01N47/14 A01P3/00
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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	US 2010/240774 A1 (SUBKOWSKI THOMAS [DE] ET AL) 23. September 2010 (2010-09-23) Absätze [0108], [0189] - [0197]; Ansprüche; Beispiele	1-17 1-17
Y	US 2017/112124 A1 (GÖTTSCHE REIMER [DE] ET AL) 27. April 2017 (2017-04-27) Absätze [0041], [0048], [0124]; Ansprüche; Beispiele	1-17
Y	DE 10 2016 210164 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 14. Dezember 2017 (2017-12-14) Absätze [0047], [0071]; Ansprüche	1-17
X	EP 1 140 152 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]) 10. Oktober 2001 (2001-10-10) Ansprüche	12

☐ 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
28. Juli 2020	06/08/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Butkowskyj-Walkiw, T

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/066443

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010240774 A1	23-09-2010	BR PI0816256 A2	17-03-2015
		CA 2698293 A1	26-03-2009
		CN 101842118 A	22-09-2010
		EP 2200651 A2	30-06-2010
		EP 2676680 A1	25-12-2013
		JP 2010539125 A	16-12-2010
		RU 2010114233 A	20-10-2011
		RU 2013122925 A	27-11-2014
		US 2010240774 A1	23-09-2010
		WO 2009037061 A2	26-03-2009
US 2017112124 A1	27-04-2017	AR 048711 A1	17-05-2006
		AU 2005235374 A1	03-11-2005
		BR PI0510188 A	02-10-2007
		CA 2562347 A1	03-11-2005
		CN 1946288 A	11-04-2007
		DK 1742531 T3	12-01-2015
		EA 200601954 A1	27-04-2007
		EP 1742531 A1	17-01-2007
		ES 2522578 T3	17-11-2014
		JP 4732442 B2	27-07-2011
		JP 2007534679 A	29-11-2007
		KR 20070007839 A	16-01-2007
		NZ 550722 A	26-02-2010
		PL 1742531 T3	31-03-2015
		PT 1742531 E	29-10-2014
		US 2008090886 A1	17-04-2008
		US 2010273897 A1	28-10-2010
		US 2014234425 A1	21-08-2014
		US 2017112124 A1	27-04-2017
		WO 2005102044 A1	03-11-2005
		ZA 200609798 B	27-08-2008
DE 102016210164 A1	14-12-2017	AU 2017277222 A1	17-01-2019
		BR 112018074876 A2	12-03-2019
		CN 109561676 A	02-04-2019
		DE 102016210164 A1	14-12-2017
		DK 3468363 T3	27-04-2020
		EP 3468363 A1	17-04-2019
		JP 2019525895 A	12-09-2019
		WO 2017211572 A1	14-12-2017
EP 1140152 A1	10-10-2001	AR 021948 A1	04-09-2002
		AT 246512 T	15-08-2003
		AU 775610 B2	05-08-2004
		BR 9916399 A	11-09-2001
		CA 2352563 A1	29-06-2000
		DE 69910253 T2	17-06-2004
		DK 1140152 T3	01-12-2003
		EP 1140152 A1	10-10-2001
		ES 2205926 T3	01-05-2004
		HU 0104881 A2	29-04-2002
		JP 2002532559 A	02-10-2002
		KR 20010099871 A	09-11-2001
		NZ 512302 A	29-08-2003
		PT 1140152 E	28-11-2003
		TR 200101817 T2	21-12-2001
		TW 577746 B	01-03-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		US 6458363 B1	01-10-2002
		WO 0037101 A1	29-06-2000
		ZA 200104189 B	22-08-2002