

(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
31. August 2006 (31.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/089661 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/001321

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Februar 2006 (14.02.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 008 949.6
26. Februar 2005 (26.02.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BAYER CROPSCIENCE AG** [DE/DE]; Alfred-No-
bel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DAVIES, Lorna,**
Elizabeth [GB/DE]; Kleinsacker 18, 40489 Düsseldorf
(DE). **THIELERT, Wolfgang** [DE/DE]; Buschweg 69,
51519 Odenthal (DE). **THOMZIK, Jürgen** [DE/DE];
Sauerbruchstr. 13a, 40764 Langenfeld (DE). **HUNGEN-**
BERG, Heike [DE/DE]; Louveciennesstr. 2a, 40764
Langenfeld (DE). **BAUR, Peter** [DE/DE]; Schulstr. 5,
86938 Schondorf (DE). **GIEBNER, Roland** [DE/DE];
Robert-Koch-Str. 16, 40789 Monheim (DE). **JÖRGES,**
Karin [DE/DE]; Kuckucksweg 3, 51519 Odenthal (DE).

(74) Anwalt: **BAYER CROPSCIENCE AG**; Business Plan-
ning 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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, 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, LV, 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: AGROCHEMICAL FORMULATION OF PLANT PROTECTION ACTIVE INGREDIENTS FOR IMPROVING THE
ACTION AND PLANT TOLERANCE

(54) Bezeichnung: AGROCHEMISCHE FORMULIERUNG VON PFLANZENSCHUTZWIRKSTOFFEN ZUR VERBESSE-
RUNG DER WIRKUNG UND PFLANZENVERTRÄGLICHKEIT

(57) Abstract: The invention relates to novel agrochemical formulations for treating plants, said formulations containing propylene
carbonate and optionally other additives as cosolvents. The invention also relates to a method for producing said formulations, and
to the use thereof for treating plants and/or the habitat thereof, and for increasing the efficacy and plant tolerance of plant protection
active ingredients.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft neue agrochemische Formulierungen für die Behandlung von Pflan-
zen, welche als Cosolvens Propylencarbonat und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten, ein Verfahren zur Herstellung dieser
Formulierungen und deren Verwendung zur Behandlung von Pflanzen und/oder deren Lebensraum und zur Erhöhung der Wirksam-
keit und Pflanzenverträglichkeit von Pflanzenschutzwirkstoffen.

WO 2006/089661 A1

AGROCHEMISCHE FORMULIERUNG VON PFLANZENSCHUTZWIRKSTOFFEN ZUR VERBESSERUNG DER WIRKUNG UND PFLANZENVERTRÄGLICHKEIT

Die vorliegende Erfindung betrifft neue agrochemische Formulierungen für die Behandlung von Pflanzen, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Behandlung von Pflanzen und/oder deren Lebensraum.

Es sind bereits agrochemische Formulierungen bekannt, die einen gegebenen Pflanzenschutzwirkstoff in Form eines Wasserlöslichen Konzentrats („Soluble Liquid“, SL) zur Verfügung stellen, so z.B. Confidor® SL 200 (Bayer CropScience AG, Monheim, Deutschland). Diese so genannten SL-Formulierungen enthalten z.B. Emulgatoren und/oder Dispergiermittel, Lösungsmittel und zusätzlich das Cosolvens N-Methylpyrrolidon (NMP). Die Wirksamkeit dieser agrochemischen Wirkstoffformulierungen ist im Allgemeinen sehr gut.

Im Rahmen der Suche nach neuen agrochemischen Hilfsmitteln, die die Umwelteigenschaften solcher Formulierungen verbessern, wurden Alternativen zum Lösungsmittel NMP (N-Methylpyrrolidon) untersucht. Die Qualität der Formulierungen soll durch den Ersatz des NMP jedoch nicht beeinträchtigt werden. So soll weiterhin eine möglichst geringe Menge des Pflanzenschutzwirkstoffes selbst ausgebracht werden können, und die Wirkung des Pflanzenschutzmittels soll nicht vermindert sein. Gleichzeitig soll die gute Anwendbarkeit der Formulierungen auf dem Feld z.B. mittels üblicher Maschinen gewährleistet bleiben.

Es wurden nun neue agrochemische SL-Formulierungen hergestellt, die eine deutlich verbesserte Aufnahme des formulierten Wirkstoffs bzw. der formulierten Wirkstoffkombinationen über das Blatt ermöglichen und eine in der Folge deutlich verbesserte biologische Wirkung zeigen.

Diese erfindungsgemäßen NMP-freien Formulierungen enthalten neben dem bzw. den jeweiligen Pflanzenschutzwirkstoffen vorzugsweise zumindest einen Emulgator, gegebenenfalls zumindest ein Dispergiermittel, zumindest ein Lösemittel und, anstelle des Cosolvens NMP, Propylencarbonat.

Die Konzentration der einzelnen Komponenten kann in den erfindungsgemäßen Formulierungen innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden.

So liegt der Gehalt an Pflanzenschutzwirkstoff bzw. Pflanzenschutzwirkstoffkombination zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 25 Gew.-%, der Gehalt an Emulgator zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, der Gehalt an Dispergiermittel im Allgemeinen zwischen 0 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 2 Gew.-%, der Gehalt an Lösemittel im Allgemeinen zwischen 30 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 50

und 70 Gew.-%, und der Gehalt an Propylencarbonat im Allgemeinen zwischen 10 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 25 Gew.-%. Die Summe der einzelnen Komponenten und möglicher weiterer Bestandteile der Formulierung summieren sich immer auf 100%.

Die Komponenten der erfindungsgemäßen Formulierung sind im Allgemeinen zumindest in den
5 folgenden Mengen und Formen enthalten (soweit nicht anders angegeben, handelt es sich bei allen Angaben um Gewichtsprozent):

- a) Pflanzenschutzwirkstoff: 0,1 - 40 Gew.-%
- b) Emulgator: 0,5 -30 Gew.-%
- c) Dispergiermittel: 0-10 Gew.-%
- 10 d) Lösungsmittel: 30 - 90 Gew.-%
- e) Propylencarbonat: 10 – 50 Gew.-%.

Die einzelnen für eine Formulierung von Pflanzenschutzwirkstoffen zu verwendenden Bestandteile sind dem Fachmann im Allgemeinen bekannt und sind kommerziell erhältlich.

Die erfindungsgemäße Formulierung eignet sich besonders gut zur Formulierung von insektiziden
15 Wirkstoffen.

Die erfindungsgemäße Formulierung eignet sich insbesondere zur Formulierung von Wirkstoffen aus der Klasse der Neonicotinoide, wie z.B. der Wirkstoffe Imidacloprid (CAS RN 138261-41-3), Clothianidin (CAS RN 210880-92-5), Thiacloprid (CAS RN 111988-49-9), Thiamethoxam (CAS RN 153719-23-4), Nitenpyram (CAS RN 150824-47-8), Acetamiprid (CAS RN 135410-20-7) oder
20 Dinotefuran (CAS RN 165252-70-0). Die erfindungsgemäßen Formulierungen eignen sich in gleicher, bevorzugter Weise zur Formulierung von Kombinationen der vorstehend genannten Wirkstoffe Imidacloprid, Clothianidin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Nitenpyram, Acetamiprid, und Dinotefuran mit weiteren Wirkstoffen, wie z.B. weiteren Insektiziden, Fungiziden, die Pflanzenverträglichkeit verbessernden Wirkstoffen („Safenern“) oder wachstumsfördernden Substanzen
25 etc., sowie von Kombinationen von zwei oder mehr der genannten Neonicotinoide untereinander, wie z.B. der Kombination Imidacloprid und Clothianidin.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen eignen sich insbesondere gut zur Formulierung des Wirkstoffs Imidacloprid. Imidacloprid (CAS RN 138261-41-3) ist bekannt aus EP-A1 0 192 060. Imidacloprid ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ein besonders bevorzugter Wirkstoff her-

vorzuheben, der mit der erfindungsgemäßen Formulierung, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Pflanzenschutzwirkstoffen, insbesondere vorteilhaft zubereitet werden kann.

Als Emulgatoren kommen alle üblichen nichtionogenen, anionischen, kationischen und zwitterionischen Stoffe mit oberflächenaktiven Eigenschaften in Frage, die üblicherweise in agrochemischen Mitteln eingesetzt werden. Zu diesen Stoffen gehören Umsetzungsprodukte von Fettsäuren, 5 Fettsäureestern, Fettalkoholen, Fettaminen, Alkylphenolen oder Alkylarylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid, sowie deren Schwefelsäureester, Phosphorsäure-mono-ester und Phosphorsäure-di-ester, ferner Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit Propylenoxid, weiterhin Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfate, Tetra-alkyl-ammoniumhalogenide, 10 Trialkylaryl-ammoniumhalogenide und Alkylamin-sulfonate. Die Emulgatoren können einzeln oder auch in Mischung eingesetzt werden. Vorzugsweise genannt seien Umsetzungsprodukte von Rizinusöl mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1:20 bis 1:60, Umsetzungsprodukte von C₆-C₂₀-Alkoholen mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1:5 bis 1:50, Umsetzungsprodukte von Fettaminen mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1:2 bis 1:25, Umsetzungsprodukte von 1 Mol Phenol mit 2 bis 3 15 Mol Styrol und 10 bis 50 Mol Ethylenoxid, Umsetzungsprodukte von C₈-C₁₂-Alkylphenolen mit Ethylenoxid im Molverhältnis 1:5 bis 1:30, Alkylglykoside, C₈-C₁₆-Alkylbenzol-sulfonsäuresalze, wie z.B. Calcium-, Monoethanolammonium-, Di-ethanolammonium- und Tri-ethanolammonium-Salze.

Als Beispiele für nicht-ionische Emulgatoren seien die unter den Bezeichnungen Sapogenat T180(20 = tri-sec-butylphenol ethoxylate, Fa Clariant), Alkamuls OR36 (= castor oil ethoxylate, Fa Rhodia) und Emulsogen TS54 (= Tristyryl phenol ethoxylate, Clariant) bekannten Produkte genannt. Diese Tristyryl-phenol-ethoxylate (Emulsogen TS54) werden bevorzugt in den erfindungsgemäßen Formulierungen eingesetzt. Als Beispiele für anionische Emulgatoren seien das unter der Bezeichnung Baykanol SL (= Kondensationsprodukt von sulfoniertem Ditolylderivat mit Formaldehyd) 25 im Handel befindliche Produkt der Bayer AG genannt sowie phosphatierte oder sulfatierte Tristyryl-phenol-ethoxylate, wobei Soprophor FLK und Soprophor 4D 384 (Fa. Rhodia) speziell genannt seien.

Als Dispergiermittel, die in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln vorhanden sein können, kommen alle üblicherweise für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren 30 Stoffe in Frage. In den erfindungsgemäßen Formulierungen werden vorzugsweise Copolymere von Polyvinylpyrrolidone und Polyvinylacetat eingesetzt, die in der Regel in einem Verhältnis von 60 zu 40 vorliegen. Ein Beispiel für ein solches Copolymer, das käuflich zu erwerben ist, ist Luvitec VA 64 (BASF). Vinylpyrrolidone-Vinylacetat-Copolymere 60:40 sind zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierung besonders geeignet.

Als Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln vorhanden sein können, kommen alle üblicherweise für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Dimethylsulfoxid, $\text{H}_3\text{C-SO-CH}_3$, hat z.B. ausgesprochen gute Lösemitteleigenschaften und wird häufig für die Herstellung von SL Formulierungen verwendet, bevorzugt auch in
5 den erfindungsgemäßen Formulierungen.

Propylencarbonat (CAS Nr. 108-32-7) ist eine klare, farblose, fast geruchlose Flüssigkeit, die unter den meisten Bedingungen stabil und nicht ätzend ist. Als Lösemittel findet Propylencarbonat bereits in verschiedensten Gegenständen Anwendung, so z.B. in Tinten, Farben, Entfernen von Beschichtungen und Anstrichen, Universalreinigern, Materialien zur Entfettung, Metall- und Maschinenreinigern, Teerentferner. Überraschend zeigte sich im Rahmen der vorliegenden Arbeiten, dass
10 Propylencarbonat sich nicht nur als adäquater Ersatz für NMP eignet, sondern überraschenderweise zusätzlich die Blattpenetration eines erfindungsgemäß formulierten Wirkstoffs alleine aber auch in Tankmischungen mit für solche Mischungen üblichen Zusätzen verbessert. In der vorliegenden Erfindung wird zum ersten Mal gezeigt, dass Propylencarbonat als Basis für hervorragend wirksame und leicht anwendbare Formulierungen von Pflanzenschutzmitteln genutzt werden kann.
15

Als weitere Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein können, kommen weitere agrochemische Wirkstoffe sowie Kristallisationsinhibitoren, Netzmittel und auch Wasser in Frage.

Als agrochemische Wirkstoffe kommen vorzugsweise Substanzen mit insektiziden, akariziden und/oder fungiziden Eigenschaften in Betracht.
20

Beispielhaft genannt seien Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, natürliches Pyrethrum, Fenpropathrin, Cyfluthrin, β -Cyfluthrin, Methiocarb, Thiodicarb, Aldicarb sowie aus der Gruppe der Ketoenol-Derivate 3-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(1,1-dimethyl-propyl-carbonyloxy)-5-spiro-cyclohexyl-3-dihydrofuranon-2, 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4-(2,2-dimethyl-propyl-carbonyloxy)-
25 5-spiro-cyclopentyl-3-dihydrofuranon-2 und Cis-4-(ethoxycarbonyloxy)-8-methoxy-3-(2,5-xylyl)-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-2-on. Als Fungizide kommen vorzugsweise Wirkstoffe aus der Gruppe der Azole, der Strobilurin-Derivate und der Aminosäure-Derivate in Betracht. Beispielhaft genannt seien Tebuconazol, Prothioconazol, Cyproconazol, Triticonazol, Triadimenol, Myclobutanil, Fluoxastrobin, Fluquinconazole, Trifloxystrobin, Azoxystrobin, Kresoxim-methyl, Pyraclostrobin, 3-
30 [1-(2-[4-(2-chlorphenoxy)-5-fluorpyrimid-6-yloxy]-phenyl)-1-(methoximino)-methyl]-5,6-dihydro-1,4,2-dioxazin, Carpropamid und Iprovalicarb.

Als Kristallisationsinhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln vorhanden sein können, kommen alle üblicherweise für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln

einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise genannt seien Co-Polymerisate von Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol, wie zum Beispiel das unter der Bezeichnung Luvitec VA 64 (Fa. BASF) bekannte Polyvinylpyrrolidon / Polyvinylalkohol-Copolymerisat, weiterhin Alkylcarbonsäure-dimethylamide, wie Decansäure-dimethylamid oder das unter der Bezeichnung Hallcomid®
5 (Fa. Hall Comp.) bekannte C6-12-Alkylcarbonsäure-dimethylamid-Gemische, und außerdem Co-Polymerisate von Ethylendiamin mit Ethylenoxid und Propylenoxid, wie zum Beispiel das unter der Bezeichnung Synperonic T 304 (Fa. Uniqema) bekannte Produkt.

Als Netzmittel kommen alle üblichen für derartige Zwecke in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe in Betracht. Vorzugsweise genannt seien Alkylphenolethoxylate, Dialkylsulfosuccinate, wie Dioctylsulfosuccinat-Natrium, Laurylethersulfate und Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester.
10

Im Allgemeinen geht man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen so vor, dass man die flüssigen Komponenten der Formulierung in beliebiger Reihenfolge unter Rühren bei Raumtemperatur miteinander vermischt. Feste Komponenten können in der erhaltenen Mischung
15 gelöst werden (siehe auch Bsp. 1).

Vorzugsweise stellt man die erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen her, indem man

- a) den Wirkstoff bzw. die Wirkstoffe im Lösungsmittel bzw. in der Lösungsmittel-Col-solvens-Mischung löst,
- b) den Emulgator und das Dispergiermittel unter Rühren zugibt, und
20 c) die Komponenten so lange miteinander verrührt, bis sich eine klare, homogene Lösung gebildet hat.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmittel kommen übliche Geräte in Betracht, die zur Zubereitung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln kann innerhalb eines
25 größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweils enthaltenen Wirkstoffen und nach deren Konzentration in den Formulierungen.

Es wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen agrochemischen Formulierungen sehr gut zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe auf Pflanzen, umfassend Keimlinge, Blätter, Blüten, Stengel/Stamm und den Lebensraum von Pflanzen, also den Boden, aber auch bodenfreie Substrate,
30 eignen.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass durch den Einsatz von Propylencarbonat die biologische Wirksamkeit einer Wirkstoffformulierung deutlich erhöht wird (siehe Beispiele 2 bis 5).

Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten vorzugsweise als Wirkstoff ein Insektizid aus der Klasse der Neonicotinoide, insbesondere bevorzugt Imidacloprid, sowie Propylencarbonat und die vorstehend genannten Zusatzstoffe.

Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäßen Formulierungen zur Behandlung von Baumwolle, Citrusfrüchten, Tomaten, Gurken, Zucchini, Auberginen, Melonen, Kohllarten, Kartoffel, Raps, Kernobst, Steinobst, Beerenobst, Reben, Tabak, Mais, Soja, Zuckerrohr, Zierpflanzen sowie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer und Triticale verwenden, ferner für Reis, Erbsen, Ackerbohnen, Sonnenblumen und Rüben oder auch von Gemüse verschiedenster Art. Dazu gehören unter anderem Artischocken, Blumenkohl, Broccoli, grüne Bohnen, Fenchel, Chicorée, Kohlrabi, Kopfsalat, Kresse, Lauchgemüse, Mangold, Möhren, Paprika, Rhabarber, Rote Beete, Rotkohl, Rosenkohl, Sellerie, Wirsing, Kastanien, Schnittbohnen, Schwarzwurzeln, Spargel, Speiserüben, Spinat, Weißkohl, Zwiebeln.

Die Formulierungen können auch zur Behandlung transgener Pflanzen eingesetzt werden. Dabei können im Zusammenwirken mit den durch Expression gebildeten Substanzen auch synergistische Effekte mit dem formulierten Wirkstoff, wie z.B. Imidacloprid, auftreten.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen sowie die daraus durch weiteres Vermengen mit Formulierungshilfsstoffen und/oder Pflanzenbehandlungsmitteln herstellbaren Formulierungen eignen sich hervorragend zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum. Sie gewährleisten die Freisetzung der aktiven Komponenten in der jeweils gewünschten Menge über einen längeren Zeitraum.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb auch Verfahren zum Schutz von Pflanzen vor Schädlingen, indem man die Pflanzen und/oder ihre Umgebung mit einer erfindungsgemäßen Formulierung behandelt. Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierung zum Schutz von Pflanzen vor Schädlingen.

Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*. Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*. Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Gnathoporus carpophagus*, *Scutigera* spp.. Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*. Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*. Aus der Ordnung der Collembola z.B.

- Onychiurus armatus*. Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp.,
Locusta migratoria migratorioides, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*. Aus der Ordnung der
 Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.
 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*. Aus der Ordnung der Isoptera z.B.
 5 *Reticulitermes* spp.. Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haema-*
topinus spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp.. Aus der Ordnung der Thysa-
 noptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*. Aus
 der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Ci-*
mex lectularius, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp. Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes*
 10 *brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*,
Cryptomyzus ribis, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phyllo-*
xera vastatrix, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopa-*
losiphum padi, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saisse-*
tia oleae, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*,
 15 *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp. Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*,
Bupalus piniarius, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella*
xylostella, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*,
Phyllocnistis citrella, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mame-*
stra brassicae, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris*
 20 spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*,
Tinea pellionella, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristo-*
neura fumiferana, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp.,
Oulema oryzae. Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*,
Bruchidius obtectus, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa*
 25 *decehlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varive-*
stis, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus*
sulcatus, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Tro-*
goderma spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus*
hololeucus, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp.,
 30 *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophi-*
lus. Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Mono-*
morium pharaonis, *Vespa* spp. Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Cu-*
lex spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia*
 spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp.,
 35 *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia*

spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp. Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

Aus der Klasse der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Choriop-*
5 *tes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Brevipalpus* spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp.,
10 *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann die erfindungsgemäße Formulierung auf oder in den Boden bzw. alternative Kultursubstrate wie z.B. Torf, Einheitserde, Steinwolle, Nährlösungen, Bewässerungswasser etc., auf die Pflanzen (z.B. Blattapplikation) bzw. Pflanzenteile (z.B. Stammapplikation) oder auch auf das Saatgut der vorstehend genannten Pflanzen bzw. das entsprechende
15 Pflanzgut aufgebracht werden.

Im Allgemeinen muss bei der Behandlung der Pflanzen darauf geachtet werden, dass die Menge des aufgetragenen erfindungsgemäßen Mittels und/oder weiterer Zusatzstoffe so gewählt wird, dass die Pflanze nicht geschädigt wird. Dies ist vor allem bei Wirkstoffen zu beachten, die in bestimmten Aufwandmengen phytotoxische Effekte zeigen können.

20 Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Formulierungen sowie an den daraus durch weiteres Vermengen mit Formulierungsmitteln herstellbaren Zubereitungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen des Wirkstoffs im Allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1 000 g/ha.

25 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiele**Beispiel 1****Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung basierend auf Imidacloprid und Propylencarbonat**

- 5 Die in der folgenden Tabelle I angegebenen flüssigen Komponenten werden in beliebiger Reihenfolge unter Rühren bei Raumtemperatur miteinander vermischt, bis sich eine homogene Flüssigkeit ergibt. Feste Komponenten werden in der erhaltenen Mischung gelöst.

Man erhält so eine Formulierung der folgenden Zusammensetzung:

Tabelle I

Gew.-%	Komponente	Gehalt Wirkstoff in Gramm/Liter
17,1	Imidacloprid	200
2,5	Tristyrylphenol 54M Ethoxylate (Emulsogen TS54)	
1	VP/VA-Copolymer (Luvitec VA 64 der Fa. BASF)	
20	Propylencarbonat S (BASF)	
(auf 100 %)	Dimethylsulfoxid (DMSO)	

Beispiel 2**Bestimmung der Bioverfügbarkeit (Penetration der Kutikula) des formulierten Wirkstoffs in Confidor SL200 (NMP-haltig) und einer analogen, erfindungsgemäßen Formulierung (enthaltend Propylencarbonat anstelle von NMP)**

- 5 Die bekannte Formulierung „Confidor SL200“ enthaltend den Wirkstoff Imidacloprid und NMP wurde erfindungsgemäß dahingehend abgeändert, dass NMP durch Propylencarbonat ersetzt wurde (zur Zusammensetzung siehe Beispiel 1). Die beiden Formulierungen wurden miteinander verglichen. Betrachtet wurde die Penetration von Apfelblattkutikeln (Tabelle A).

Verwendet wurden Blätter, die in voll entwickeltem Zustand von Apfelbäumen der Sorte
10 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,
15
- 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.
20

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 gewaschen. Die erhaltenen sauberen Kutikel wurden schließlich auf Teflonplättchen aufgezogen und mit einem schwachen Luftstrahl geglättet und getrocknet.
25

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 Diffusionszellen plaziert 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
30

dem Inneren der Diffusionszelle zugewandt war. Die Diffusionszellen waren mit Wasser bzw. mit einem Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel gefüllt. In den Spritzbrühen wurde jeweils CIPAC-Wasser verwendet.

- 5 Nach dem Auftragen der Spritzbrühen ließ man jeweils das Wasser verdunsten, drehte dann jeweils die Kammern um und stellte sie in thermostatisierte Wannen. Die einsetzende Penetration fand bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % und einer eingestellten Temperatur von 20°C statt. In regelmäßigen Abständen wurden mit einer Spritze Proben entnommen und mittels HPLC auf den Gehalt an penetriertem Wirkstoff hin untersucht.

10

Die Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

Tabelle A

Formulierung	Imidacloprid Konzentration (g/l)	Penetration ^{a*} nach 1 Tag (± SE)	Penetration ^{a*} nach 2 Tagen (± SE)	Penetration ^{a**} nach 5 Tagen (± SE)
Confidor SL200 <i>(bekannt)</i>	0.2	3.8 % (± 0.5)	6.0 % (± 0.8)	12.3 % (± 1.5)
Confidor SL200 <i>(erfindungs- gemäß)</i>	0.2	5.9 % (± 0.8)	9.2 % (± 1.0)	16.9 % (± 1.6)

^a Mittelwerte aus 18-20 Wiederholungen für die Penetration durch Apfelblattkutikeln;

* bei 20°C, 60% Luftfeuchtigkeit; **nach 96 Std. Temperaturerhöhung auf 30°C (bei 60% Luft-
15 feuchtigkeit)

Der Einfluss von Additiven (seed oil derivatives) wie z.B. „Trend ® 90“ (DuPont de Nemours, Bad Homburg) und „Mero ®“ (Bayer CropScience, Langenfeld) wurde ebenfalls betrachtet (Tabelle B) und die bekannte mit der erfindungsgemäßen Formulierung von Imidacloprid verglichen.

Tabelle B

Adjuvant	Imidacloprid-Konzentration (g/l)	Additiv-Konzentration (g/l)	Penetration ^{a,*} nach 20 Std.	Penetration ^{a,**} nach 2 Tagen
Confidor SL200 <i>(bekannt)</i>	0.2	Trend ® 90 0.1	27 %	44 %
Confidor SL200 <i>(erfindungsgemäß)</i>	0.2	Trend ® 90 0.1	33 %	58 %
Confidor SL200 <i>(bekannt)</i>	0.2	Mero ® 1	70 %	85 %
Confidor SL200 <i>(erfindungsgemäß)</i>	0.2	Mero ® 1	76 %	96 %

^a Mittelwerte aus 4-6 Wiederholungen für die Penetration durch Apfelblattkutikeln;

* bei 20°C, 60%; **nach 27 Std. Temperaturerhöhung auf 30°C (bei 60%)

Beispiel 3

Wirkung einer erfindungsgemäßen Formulierung auf Basis von Imidacloprid und Propylencarbonat (zur Zusammensetzung siehe Beispiel 1)

Myzus persicae -Test

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Anwendungslösung vermischt man 1 Gewichtsteil formulierte Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Chinakohlblattscheiben (*Brassica pekinensis*), die von allen Stadien der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden mit einer Anwendungslösung der gewünschten Konzentration gespritzt.

- 10 Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Formulierung des Erfindungsbeispiels überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik (Tabelle C):

Tabelle C

15

Myzus persicae – Test

	Wirkstoff/Produkt	Konzentration in ppm	Abtötung in % nach 5d
20	Confidor SL 200		
	Propylencarbonat - haltig (erfindungsgemäß)	8	33
25	Confidor SL 200 NMP – haltig (bekannt)	8	10

Beispiel 4

Wirkung einer erfindungsgemäßen Formulierung auf Basis von Imidacloprid und Propylencarbonat (zur Zusammensetzung siehe Beispiel 1)

Plutella xylostella -Test (normal sensibel)

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Anwendungslösung vermischt man 1 Gewichtsteil formulierte Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Chinakohlblattscheiben (*Brassica pekinensis*) werden mit einer Anwendungslösung der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Larven der Kohlmotte (*Plutella xylostella*) besetzt.

- 10 Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupe abgetötet wurde.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Formulierung des Erfindungsbeispiels überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik (Tabelle D):

Tabelle D

15

Plutella xylostella – Test (Sensibler Stamm)

20

Wirkstoff/Produkt	Konzentration in ppm	Abtötung in % nach 3d
Confidor SL 200		
Propylencarbonat - haltig		
(erfindungsgemäß)	120	93
Confidor SL 200		
NMP – haltig		
(bekannt)	120	57

25

Beispiel 5

Wirkung einer erfindungsgemäßen Formulierung auf Basis von Imidacloprid und Propylen-carbonat (zur Zusammensetzung siehe Beispiel 1)

Pflanzenverträglichkeit - Sojabohne

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Anwendungslösung vermischt man 1 Gewichtsteil formulier-te Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojabohnenpflanzen (*Glycine max*) werden mit einer Anwendungslösung der gewünschten Kon-zentration tropfnass gespritzt.

- 10 Nach der gewünschten Zeit wird die Schädigung der Pflanze in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass die ganze Pflanze geschädigt wurde; 0 % bedeutet, dass keine Schäden sichtbar sind.

Bei diesem Test zeigt z. B. die folgende Formulierung des Erfindungsbeispiels überlegene Wirk-samkeit gegenüber dem Stand der Technik (Tabelle E):

Tabelle E15 **Sojabohne**

	Wirkstoff/Produkt	Konzentration in ppm	Schädigung in % nach 7 ^d
20	Confidor SL 200		
	Propylencarbonat - haltig		
	(erfindungsgemäß)	1000	0
	Confidor SL 200		
25	NMP – haltig		
	(bekannt)	1000	10

Patentansprüche

1. Eine Wirkstoffformulierung zur Verwendung im Pflanzenschutz, umfassend zumindest
 - a) einen Pflanzenschutzwirkstoff,
 - b) ein Lösungsmittel,
 - 5 c) Propylencarbonat.
2. Eine Wirkstoffformulierung gemäß Anspruch 1, umfassend zumindest
 - a) einen Pflanzenschutzwirkstoff,
 - b) ein Lösungsmittel,
 - c) Propylencarbonat,
 - 10 d) einen Emulgator,
 - e) ein Dispergiermittel, und
 - f) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.
3. Eine Wirkstoffformulierung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an
 - 15 a) Pflanzenschutzwirkstoff zwischen 0,1 und 40 Gew.-%,
 - b) Emulgator zwischen 0,5 und 30 Gew.-%,
 - c) Lösungsmittel zwischen 30 und 90 Gew.-%,
 - d) Propylencarbonat zwischen 10 und 50 Gew.-%, und
 - e) Dispergiermittel zwischen 0 und 10 Gew.-% liegt,
- 20 wobei die Summe der Komponenten a) bis e) und gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe sich auf 100% summiert.
4. Eine Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pflanzenschutzwirkstoff die Verbindung Imidacloprid, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Pflanzenschutzwirkstoffen, enthält..

5. Eine Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Pflanzenschutzwirkstoff zumindest eine der Verbindungen Clothianidin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Nitenpyram, Acetamiprid und Dinotefuran, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Pflanzenschutzwirkstoffen, enthält.
- 5 6. Eine Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Dispergiermittel ein Copolymer von Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylacetat enthält.
7. Eine Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Lösungsmittel Dimethylsulfoxid enthält.
- 10 8. Ein Verfahren zum Herstellen von Wirkstoffformulierungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) einen Pflanzenschutzwirkstoff in einem Gemisch aus einem oder mehreren Lösungsmitteln und Propylencarbonat löst,
 - b) einen oder mehrere Emulgatoren und ein oder mehrere Dispergiermittel unter Rühren zugibt, und
 - 15 c) die Mischung so lange weiterrührt, bis sich eine klare und homogene Lösung gebildet hat.
9. Verwendung einer Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Behandlung von Pflanzen.
- 20 10. Verfahren zur Erhöhung der Wirksamkeit eines Pflanzenschutzwirkstoffs oder einer Kombination von Pflanzenschutzwirkstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man den Pflanzenschutzwirkstoff in einer Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 formuliert.
11. Verfahren zum Schutz von Pflanzen vor Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man
25 Pflanzen und/oder ihren Lebensraum mit einer Wirkstoffformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 behandelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/001321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N25/02 A01N51/00
 ADD. A01N25/10 A01N25/30 A01N25/04

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 practical, search terms used)

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/091828 A (ISP INVESTMENTS INC) 21 November 2002 (2002-11-21)	1-3, 6, 8-11
Y	page 1 - page 3, paragraph 1; examples 2-5; table 1	4, 5, 7
X	WO 96/17520 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; SIRINYAN, KIRKOR; DORN, HUBERT; KUJANEK, RIC) 13 June 1996 (1996-06-13)	1, 4, 5, 8
Y	page 1, line 13 - page 2, line 7 page 6, line 5 - page 9, line 20 page 10, line 5 - line 16; examples 1, 5-14	4, 5
	----- -/--	

☒ 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 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

20 June 2006

Date of mailing of the international search report

29/06/2006

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

Mue11ners, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/001321

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/098230 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; ROSENFELDT, FRANK; BAUR, PETER; BAYER CROPSC) 12 December 2002 (2002-12-12) page 2, line 4 - page 3, line 1; claims 3,6,7; example 1 page 4, line 6 - page 5, line 10 page 7, line 1 - page 8, line 14	7
X	WO 02/17722 A (HUNTSMAN PETROCHEMICAL CORPORATION) 7 March 2002 (2002-03-07) page 1, line 8 - line 23 page 3, line 21 - line 29 page 4, line 16 - line 23 page 5, line 9 - page 6, line 2 page 7, line 10 - page 8, line 10	1-3,7-11
X	WO 02/078441 A (HUNTSMAN PETROCHEMICAL CORPORATION; STRIDDE, HOWARD, M; ELSIK, CURTIS,) 10 October 2002 (2002-10-10) page 1, line 25 - page 4, line 8; claims 1,2,4,8; examples 1,2	1-3,8-11
X	WO 01/26461 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; SIRINYAN, KIRKOR; POSPISCHIL, REINER; SONNEC) 19 April 2001 (2001-04-19) page 1, line 6 - page 2, line 12; examples 1,5,7	1-3,8-11
X	EP 0 189 588 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. AKTIENGESELLSCHAFT; F. HOFFMANN-LA ROCHE AG) 6 August 1986 (1986-08-06) column 1, line 1 - line 43; examples	1-3,8-11
X	WO 98/16102 A (ISP INVESTMENTS INC) 23 April 1998 (1998-04-23) page 1 - page 2; tables 1,3	1-3,8-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 February 2000 (2000-02-29) & JP 11 322516 A (CHUGAI PHARMACEUT CO LTD), 24 November 1999 (1999-11-24) abstract	1-3,8-11
X	WO 99/39581 A (HUNTSMAN PETROCHEMICAL CORPORATION) 12 August 1999 (1999-08-12) page 1 - page 3, line 6; tables	1,9-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 05, 30 May 1997 (1997-05-30) & JP 09 002904 A (CHUGAI PHARMACEUT CO LTD), 7 January 1997 (1997-01-07) abstract	1,9-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/001321

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02091828	A	21-11-2002	EP 1395115 A1 US 6355675 B1	10-03-2004 12-03-2002
WO 9617520	A	13-06-1996	AT 176383 T AU 701461 B2 AU 4256996 A BR 9509873 A CA 2207212 A1 CN 1175188 A CZ 9701727 A3 DE 4443888 A1 DK 796042 T3 EP 0796042 A1 ES 2126958 T3 FI 972387 A GR 3029907 T3 HU 77235 A2 JP 3257679 B2 JP 10510252 T NO 972592 A NZ 297416 A PL 320674 A1 SK 71797 A3 TW 520271 B US 6372765 B1 US 6001858 A ZA 9510433 A	15-02-1999 28-01-1999 26-06-1996 25-11-1997 13-06-1996 04-03-1998 15-10-1997 13-06-1996 20-09-1999 24-09-1997 01-04-1999 05-06-1997 30-07-1999 02-03-1998 18-02-2002 06-10-1998 04-08-1997 24-09-1998 27-10-1997 08-10-1997 11-02-2003 16-04-2002 14-12-1999 18-06-1996
WO 02098230	A	12-12-2002	BR 0208776 A CA 2443741 A1 CN 1516551 A DE 10118076 A1 EG 23260 A EP 1379137 A2 HU 0303879 A2 JP 2004527582 T MA 26312 A1 MX PA03009191 A NZ 528728 A PL 363174 A1 US 2004157743 A1 ZA 200307848 A	22-06-2004 12-12-2002 28-07-2004 17-10-2002 31-10-2004 14-01-2004 29-03-2004 09-09-2004 01-10-2004 17-02-2004 24-03-2005 15-11-2004 12-08-2004 08-10-2004
WO 0217722	A	07-03-2002	AT 305722 T AU 9054101 A BR 0113464 A CA 2417881 A1 EP 1313371 A2 MX PA03001447 A US 6503891 B1	15-10-2005 13-03-2002 15-07-2003 07-03-2002 28-05-2003 04-05-2004 07-01-2003
WO 02078441	A	10-10-2002	NONE	
WO 0126461	A	19-04-2001	AT 264056 T AU 7782800 A DE 19948589 A1 DK 1221837 T3 EP 1221837 A1	15-04-2004 23-04-2001 12-04-2001 09-08-2004 17-07-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/001321

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0126461	A		ES 2219403 T3 PT 1221837 T	01-12-2004 30-09-2004
EP 0189588	A	06-08-1986	CS 253735 B2 DD 246914 A5 DE 3574330 D1 GR 860240 A1 HU 39719 A2 IE 860239 L PL 257690 A1	17-12-1987 24-06-1987 28-12-1989 28-05-1986 29-10-1986 29-07-1986 09-03-1987
WO 9816102	A	23-04-1998	AU 4673897 A US 5731264 A	11-05-1998 24-03-1998
JP 11322516	A	24-11-1999	NONE	
WO 9939581	A	12-08-1999	CA 2317127 A1 EP 1052902 A1	12-08-1999 22-11-2000
JP 09002904	A	07-01-1997	JP 2959995 B2	06-10-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/001321

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. A01N25/02 A01N51/00
ADD. A01N25/10 A01N25/30 A01N25/04

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, PAJ, WPI Data, 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 02/091828 A (ISP INVESTMENTS INC) 21. November 2002 (2002-11-21)	1-3,6, 8-11
Y	Seite 1 - Seite 3, Absatz 1; Beispiele 2-5; Tabelle 1	4,5,7
X	WO 96/17520 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; SIRINYAN, KIRKOR; DORN, HUBERT; KUJANEK, RIC) 13. Juni 1996 (1996-06-13)	1,4,5,8
Y	Seite 1, Zeile 13 - Seite 2, Zeile 7 Seite 6, Zeile 5 - Seite 9, Zeile 20 Seite 10, Zeile 5 - Zeile 16; Beispiele 1,5-14	4,5
	----- -/--	



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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juni 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/06/2006

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

Muellners, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/001321

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/098230 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; ROSENFELDT, FRANK; BAUR, PETER; BAYER CROPSC) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Seite 2, Zeile 4 - Seite 3, Zeile 1; Ansprüche 3,6,7; Beispiel 1 Seite 4, Zeile 6 - Seite 5, Zeile 10 Seite 7, Zeile 1 - Seite 8, Zeile 14	7
X	WO 02/17722 A (HUNTSMAN PETROCHEMICAL CORPORATION) 7. März 2002 (2002-03-07) Seite 1, Zeile 8 - Zeile 23 Seite 3, Zeile 21 - Zeile 29 Seite 4, Zeile 16 - Zeile 23 Seite 5, Zeile 9 - Seite 6, Zeile 2 Seite 7, Zeile 10 - Seite 8, Zeile 10	1-3,7-11
X	WO 02/078441 A (HUNTSMAN PETROCHEMICAL CORPORATION; STRIDDE, HOWARD, M; ELSIK, CURTIS,) 10. Oktober 2002 (2002-10-10) Seite 1, Zeile 25 - Seite 4, Zeile 8; Ansprüche 1,2,4,8; Beispiele 1,2	1-3,8-11
X	WO 01/26461 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; SIRINYAN, KIRKOR; POSPISCHIL, REINER; SONNEC) 19. April 2001 (2001-04-19) Seite 1, Zeile 6 - Seite 2, Zeile 12; Beispiele 1,5,7	1-3,8-11
X	EP 0 189 588 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO. AKTIENGESELLSCHAFT; F. HOFFMANN-LA ROCHE AG) 6. August 1986 (1986-08-06) Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 43; Beispiele	1-3,8-11
X	WO 98/16102 A (ISP INVESTMENTS INC) 23. April 1998 (1998-04-23) Seite 1 - Seite 2; Tabellen 1,3	1-3,8-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 02, 29. Februar 2000 (2000-02-29) & JP 11 322516 A (CHUGAI PHARMACEUT CO LTD), 24. November 1999 (1999-11-24) Zusammenfassung	1-3,8-11
X	WO 99/39581 A (HUNTSMAN PETROCHEMICAL CORPORATION) 12. August 1999 (1999-08-12) Seite 1 - Seite 3, Zeile 6; Tabellen	1,9-11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 05, 30. Mai 1997 (1997-05-30) & JP 09 002904 A (CHUGAI PHARMACEUT CO LTD), 7. Januar 1997 (1997-01-07) Zusammenfassung	1,9-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001321

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02091828	A	21-11-2002	EP	1395115 A1	10-03-2004
			US	6355675 B1	12-03-2002
WO 9617520	A	13-06-1996	AT	176383 T	15-02-1999
			AU	701461 B2	28-01-1999
			AU	4256996 A	26-06-1996
			BR	9509873 A	25-11-1997
			CA	2207212 A1	13-06-1996
			CN	1175188 A	04-03-1998
			CZ	9701727 A3	15-10-1997
			DE	4443888 A1	13-06-1996
			DK	796042 T3	20-09-1999
			EP	0796042 A1	24-09-1997
			ES	2126958 T3	01-04-1999
			FI	972387 A	05-06-1997
			GR	3029907 T3	30-07-1999
			HU	77235 A2	02-03-1998
			JP	3257679 B2	18-02-2002
			JP	10510252 T	06-10-1998
			NO	972592 A	04-08-1997
			NZ	297416 A	24-09-1998
			PL	320674 A1	27-10-1997
			SK	71797 A3	08-10-1997
			TW	520271 B	11-02-2003
			US	6372765 B1	16-04-2002
			US	6001858 A	14-12-1999
			ZA	9510433 A	18-06-1996
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 0217722	A	07-03-2002	AT	305722 T	15-10-2005
			AU	9054101 A	13-03-2002
			BR	0113464 A	15-07-2003
			CA	2417881 A1	07-03-2002
			EP	1313371 A2	28-05-2003
			MX	PA03001447 A	04-05-2004
			US	6503891 B1	07-01-2003
WO 02078441	A	10-10-2002	KEINE		
WO 0126461	A	19-04-2001	AT	264056 T	15-04-2004
			AU	7782800 A	23-04-2001
			DE	19948589 A1	12-04-2001
			DK	1221837 T3	09-08-2004
			EP	1221837 A1	17-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001321

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0126461	A		ES PT	2219403 T3 1221837 T	01-12-2004 30-09-2004
EP 0189588	A	06-08-1986	CS DD DE GR HU IE PL	253735 B2 246914 A5 3574330 D1 860240 A1 39719 A2 860239 L 257690 A1	17-12-1987 24-06-1987 28-12-1989 28-05-1986 29-10-1986 29-07-1986 09-03-1987
WO 9816102	A	23-04-1998	AU US	4673897 A 5731264 A	11-05-1998 24-03-1998
JP 11322516	A	24-11-1999	KEINE		
WO 9939581	A	12-08-1999	CA EP	2317127 A1 1052902 A1	12-08-1999 22-11-2000
JP 09002904	A	07-01-1997	JP	2959995 B2	06-10-1999