

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 25/34, 25/10, 47/30, 37/50	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/21419 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Mai 1999 (06.05.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06682 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 1998 (21.10.98) (30) Prioritätsdaten: 197 47 787.9 29. Oktober 1997 (29.10.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ERNST, Andreas [DE/DE]; Hahnstrasse 19, D-67551 Worms (DE). BRATZ, Matthias [DE/DE]; Sachsenweg 10, D-67117 Limburgerhof (DE). KLEINKE, Andreas [DE/DE]; Beuthener Strasse 6, D-67063 Ludwigshafen (DE). KESSLER, Thomas [DE/DE]; Mutterstadter Strasse 113, D-67105 Schifferstadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: SOLID FORMULATION OF A PLANT PROTECTION AGENT (54) Bezeichnung: FESTE ZUBEREITUNG EINES PFLANZENSCHUTZMITTELS (57) Abstract The invention relates to a solid formulation of a plant protection agent. Said formulation is obtained by producing a melt containing 1–80 wt. % of an active agent or a combination of active agents which can be used for plant protection; 20–99 wt. % of at least one thermoplastic binder with a melting or glass transition temperature of more than 70° C, and 0–20 wt. % additives, the sum of all of these constituents equalling 100 wt. %, and then pelleting said melt by reducing it to drops in a first stage and setting the drops by means of cooling in a second stage. (57) Zusammenfassung Feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels erhältlich durch Herstellung einer Schmelze enthaltend 1–80 Gew.-% eines im Pflanzenschutz verwendbaren Wirkstoffs oder einer Kombination solcher Wirkstoffe, 20–99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Bindemittels mit einer Schmelz- oder Glasktemperatur von mehr als 70 °C, 0–20 Gew.-% Additive, wobei die Summe aller Inhaltsstoffe gleich 100 Gew.-% ist und anschließender Pastillierung, indem man in einem ersten Schritt die Schmelze zu Tropfen zerteilt und diese in einem zweiten Schritt durch Abkühlen verfestigt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels erhältlich durch Herstellung einer Schmelze enthaltend

- 10 1-80 Gew.-% eines im Pflanzenschutz verwendbaren Wirkstoffs oder einer Kombination solcher Wirkstoffe
20-99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Bindemittels mit einer Schmelz- oder Glasatemperatur von mehr als 70°C
0-20 Gew.-% Additive,

15

wobei die Summe aller Inhaltsstoffe gleich 100 Gew.-% ist und anschließender Pastillierung, indem man in einem ersten Schritt die thermoplastische Schmelze zu Tropfen zerteilt und diese in einem zweiten Schritt durch Abkühlen verfestigt.

20

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer festen Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Wirkstoff, mindestens ein thermoplastisches Bindemittel mit einer Schmelz- oder

- 25 Glasatemperatur von mehr als 70°C und gegebenenfalls übliche Additive zu einem thermoplastischen Gemisch aufschmilzt, die Schmelze zu Tropfen zerteilt und diese in einem zweiten Schritt durch Abkühlen verfestigt.

- 30 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man eine feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, unerwünschtem Pflanzenwuchs, unerwünschtem Insekten- oder Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen in fester
35 oder gelöster Form verwendet und auf Pflanzen, deren Lebensraum oder auf Saatgut einwirken läßt.

Wirkstoffhaltige Zubereitungen, die durch Schmelzextrusion hergestellt werden, sind allgemein bekannt. Das Extrudieren von wirk-

- 40 stoffhaltigen Schmelzen wasserlöslicher Polymere, vorzugsweise von Copolymeren des Vinylpyrrolidons, ist in der EP-A 240 904 und der EP-A 240 906 beschrieben. In EP-A 596 203 werden feste Zubereitungen von Pflanzenschutzmitteln mit verzögerter Wirkstoffabgabe erwähnt.

45

- WO 92/15197 beschreibt die Herstellung wasserdispergierbarer, schnell freisetzender Pflanzenschutzgranulate. Der Pflanzenschutzwirkstoff wird zusammen mit wasserlöslichen Füllmitteln z.B. Harnstoff, Zuckeralkoholen, sogenannten "heat-activated-binders" (ethoxylierte Alkylphenole oder Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere) und verschiedenen Hilfsstoffen (anionische Tenside, Sprengmittel, Füllstoffe etc.) zur Formgebung bei 50-130°C beispielsweise durch ein Sieb extrudiert.
- 10 In WO 93/25074 werden wasserdispergierbare Pflanzenschutzgranulate offenbart, die neben der Aktivkomponente und verschiedenen Additiven insbesondere Polyethylenglykole und Ethylenoxidgruppenenthaltende Tenside aufweisen.
- 15 In WO 94/08455 wird die Co-Extrusion von Pflanzenschutzmitteln mit Polyvinylpyrrolidon, anschließendem Kühlen, Brechen und Mahlen beschrieben. Das gemahlene Extrudat wird gesiebt und ggf. tablettiert.
- 20 WO 94/23579 beschreibt die Verwendung derartiger fester Konzentrate zur Herstellung wässriger Dispersionen von Pyrethroid-Insektiziden.
- WO 94/08455 beschreibt die Schmelzextrusion von Pflanzenschutz-
25 wirkstoffen mit Polyvinylpyrrolidon als Bindemittel, allerdings wird die austretende Schmelze keinem anschließenden Formgebungsschritt unterworfen. Die erkaltete Schmelze wird gebrochen, gemahlen und gesiebt. Dieser Prozeß ist aufwendig, kostenintensiv, führt zur Staubentwicklung und ergibt ein nicht abriebfestes, uneinheitliches Bruchgranulat.
- 30 WO 93/25074 erwähnt die Möglichkeit einer Konfektionierung mittels Rotoformer®. Als Bindemittel wird in allen Beispielen Polyethylenglykol verwendet. Die Nachstellungen der Rezepturen mit den Wirkstoffen Diuron - analog zu WO 93/25074, Seite 26, Beispiel 14, - und Kresoxim-methyl (IUPAC name: methyl methoxyimino- α -(o-tolyloxy)-o-tolylacetate) ergaben prinzipiell keine "festen Lösungen", d.h. enthielten den Wirkstoff nicht molekular-dispers in der Matrix verteilt. Die nachgestellten Formulierungen
40 sind trübe, zumeist weiche Pulveragglomerate, die sich im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Formulierungen nur langsam und unvollständig in Wasser dispergieren lassen.
- Weiterhin ist bekannt, daß durch Schmelzextrusion pharmazeutische
45 Wirkstoffe in Verbindung mit Polymeren zu verschiedenartigen festen Formen verarbeitet werden können (EP-A 0358 105, EP-A 0240 904). Beschrieben ist die kontinuierliche Formgebung mittels Ka-

- lander und Heißabschlag. Niedrigviskose Schmelzen, wie sie zum Beispiel bei hochwirkstoffhaltigen Formulierungen oder Formulierungen mit preiswerten Zuckern etc. erhalten werden können, lassen sich mit den bekannten Verfahren nur schwierig verarbeiten, da es zu Verklebungen kommt. Weiterhin steht bei den bekannten Verfahren nur eine beschränkte Wärmeübertragungsfläche pro Produktmenge zur Verfügung, was beim scale up Probleme bereiten kann.
- 10 Bekannt ist die Pastillierung hochviskoser Schmelzen mit Hilfe eines Rotoformers[®]. Pastillen sind feste Formkörper, die dadurch entstehen können, daß eine hochviskose Masse beim Durchtritt durch eine oder mehrere Öffnungen in tropfenartige Teilmengen aufgeteilt wird, die anschließend z.B. auf einer bewegten Trans-
15 portfläche zu festen Formkörpern abgekühlt werden. Dieses Verfahren ist Stand der Technik und wird z.B. von der Firma Sandvik Process Systems GmbH, Stuttgart als Rotoformer[®] verkauft (US 4,279,579).
- 20 Ein Problem stellt die Pastillierung von hochwirkstoffhaltigen, niedrigviskosen Schmelzen dar, da diese bei der Formgebung zu festen Zubereitungen von Pflanzenschutzmitteln nicht ausreichend erhärten.
- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung einer homogenen, nicht zur Verklebung neigenden, schnell und feinteilig dispergierenden Pflanzenschutzmittelfestformulierung, die eine hohe Lagerstabilität aufweisen sollte.
- 30 Die Aufgabe wurde gelöst durch die eingangs beschriebene Zusammensetzung.
- Generell kommen Wirkstoffe in Betracht, die sich unter den Verarbeitungsbedingungen bei der Herstellung der Schmelze nicht zer-
35 setzen.
- Die Menge der Wirkstoffkomponenten in der Gesamtzubereitung kann je nach Wirksamkeit, Freisetzungsgeschwindigkeit und Dispergierbarkeit in weiten Grenzen variieren. So kann der Wirkstoffgehalt
40 im Bereich von 1-80 Gew.-%, vorzugsweise von 20-80 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, liegen. Die einzige Bedingung ist, daß die Zubereitung noch thermoplastisch verarbeitbar ist.

Der Wirkstoff liegt vorteilhaft in Form einer "festen Lösung" , d.h. molekulardispers verteilt in der Matrix des Bindemittels vor.

- 5 Als Bindemittel kommen grundsätzlich polymere oder niedermolekulare Bindemittel in Betracht, die sich thermoplastisch zersetzungsfrei verarbeiten lassen und zusammen mit dem Wirkstoff und anderen Zusätzen nicht zu kaltem Fluß neigende feste Formen ergeben. Erfahrungsgemäß sind dies Substanzen, die eine Schmelz-
 10 (mp) oder Glasatemperatur (Tg) von mehr als 70°C, beispielsweise 80°C bis etwa 200°C (bei weichmachenden Wirkstoffen oder Zusätzen auch höher) besitzen.

Im folgenden sind die Glasatemperaturen (Tg) ausgewählter Bindemittel zusammengestellt:

	thermoplastische Bindemittel	Tg (°C)
	Polyvinylpyrrolidon mit dem K-Wert 30 Luviskol® K 30, BASF	175, Zers.
20	Polyvinylpyrrolidon mit dem K-Wert 12 Kollidon® 12 PF, BASF	96, Zers.
	Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat im Massenverhältnis VP/VA = 60/40 mit dem K-Wert 30	100-105, Zers.
25	Luviskol® VA 64, BASF	

- Um bei Raumtemperatur feste, lagerstabile Formen zu erhalten, sollte in der Regel der Schmelzpunkt bzw. die Glasatemperatur des thermoplastischen Bindemittels oberhalb von 70°C, bevorzugt $\geq 80^{\circ}\text{C}$
 30 und besonders bevorzugt $\geq 90^{\circ}\text{C}$ liegen. Vor allen Dingen dann, wenn Wirkstoff und Bindemittel teilweise oder vollständig eine feste Lösung bilden, denn in diesen Fällen wird die Glasatemperatur bzw. der Schmelzpunkt deutlich erniedrigt. Dieses Verhalten wird bei niedrigschmelzenden Wirkstoffen besonders deutlich.

- 35 Vorteilhafterweise sollte das Bindemittel bei wasserdispergierbaren instant-release-Granulaten wasserlöslich oder wasserdispergierbar sein. Außerdem sollten sich Wirkstoff und Bindemittel üblicherweise homogen verarbeiten lassen, d.h. es sollte keine
 40 Phasentrennung im flüssigen Zustand auftreten. Im Idealfall gilt dies auch für die erkaltete feste Phase (feste Lösung). Das Bindemittel sollte also zum einen wasserlöslich oder in wässriger, neutraler Lösung quellbar sein und zum anderen auch die Fähigkeit besitzen, hydrophobe Wirkstoffe zu lösen.

- 45 Beispiele für geeignete Bindemittel sind:

Polyvinylpyrrolidon (PVP), Copolymere von N-Vinylpyrrolidon (NVP) und Vinylestern, insbesondere Vinylacetat, Copolymerisate von Vinylacetat und Crotonsäure, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyhydroxyalkylacrylate (z.B. C₁- oder C₂-Alkyl), Polyhydroxyalkylmethacrylate (z.B. C₁- oder C₂-Alkyl), Polyacrylate und Polymethacrylate (Eudragit-Typen), Copolymere von Methylmethacrylat und Acrylsäure, Celluloseester, Celluloseether, insbesondere Methylcellulose und Ethylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen, insbesondere Hydroxypropylcellulose, Hydroxyalkyl-Alkylcellulosen, insbesondere Hydroxypropyl-Ethylcellulose, Cellulosephthalate, insbesondere Celluloseacetatphthalat und Hydroxypropylmethylcellulosephthalat, und Mannane, insbesondere Galactomannane. Die K-Werte (nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie 13 (1932), Seiten 58 bis 64 und 71 und 74) der Polymere liegen im Bereich von 10 bis 100, vorzugsweise 12 bis 70, insbesondere 12 bis 35, für PVP > 17, insbesondere 20 bis 35.

Bevorzugte polymere Bindemittel sind Polyvinylpyrrolidon (PVP), Copolymere von N-Vinylpyrrolidon (NVP) und Vinylestern, insbesondere Vinylacetat, Copolymere von Vinylacetat und Crotonsäure, teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyhydroxyalkylacrylate (C₁- oder C₂-Alkyl), Polyhydroxyalkyl-methacrylate (C₁- oder C₂-Alkyl), Polyacrylate und Polymethacrylate (Eudragit-Typen), Copolymerisate von Methylmethacrylat und Acrylsäure.

Besonders bevorzugte polymere Bindemittel sind ein oder mehrere Polyvinylpyrrolidone und/oder ein oder mehrere Copolymere von N-Vinylpyrrolidon.

Das polymere Bindemittel sollte in der Regel in der Gesamtmischung aller Komponenten im Bereich von 20⁰ bis 180⁰ C, vorzugsweise 60⁰ bis 130⁰ C erweichen oder schmelzen. Die Glasübergangstemperatur der Mischung wird daher üblicherweise unter 180⁰ C, vorzugsweise unter 130⁰ C liegen.

Erforderlichenfalls wird sie durch übliche, weichmachende Hilfsstoffe herabgesetzt. Die Menge an Weichmacher beträgt höchstens 20, im allgemeinen 0,5 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, damit lagerstabile Pflanzenschutzmittelfestformulierungen gebildet werden, die keinen kalten Fluß zeigen. Beispiele für derartige Weichmacher sind: langkettige Alkohole, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Triethylenglykol, Butandiole, Pentanole, wie Pentaerythrit, Hexanole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polyethylen-propylenglykole, Silicone, aromatische Carbonsäureester (z.B. Dialkylphthalate, Trimellithsäureester, Benzoessäure-

ester, Terephthalsäureester) oder aliphatische Dicarbonsäureester (z.B. Dialkyladipate, Sebacinsäureester, Azelainsäureester, Zitronen- und Weinsäureester), Fettsäureester, wie Glycerinmono-, Glycerindi- oder Glycerintriacetat, Fettsäureglyceride oder
5 Natriumdiethylsulfosuccinat.

Vorzugsweise aber enthält das Gemisch keinen Weichmacher.

Für eine effiziente biologische Wirkung der erfindungsgemäßen Zubereitung ist teilweise der Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen angebracht. Als oberflächenaktive Stoffe kommen die
10 Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalin-sulfonsäure, sowie von Fettsäure, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten,
15 Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Form-
20 aldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol oder Tributylphenyl-polyglycolether, Alkylaryl-polyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycol-
25 etheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen, Methylcellulose, Fettalkoholethoxylate, Oxoalkoholethoxylate, Fettsäureamidethoxylate, Fettaminethoxylate, Alkylpolyglykoside, Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymerisate, Fettsäureethoxylate, Polycarboxylate auf der Basis Maleinsäure und/oder Acrylsäure, Ethyl-
30 lendiaminethoxylate und -propoxylate, aminierte Fettalkoholethoxylate, Fettalkoholethoxylatsulfate und gemischte Ethylendiaminethoxylatepropoxylate in Betracht.

Als Zusätze kommen Füll- oder Hilfsstoffe in Betracht, die die
35 Freisetzung beschleunigen (Sprengmittel, Dochtsubstanzen), Substanzen, die die Dispergierfähigkeit verbessern oder die Dispersion stabilisieren (z.B. anionische Tenside) oder auch extrusionstechnische Hilfsmittel, wie Schmiermittel oder Fließregulierungsmittel. Farbstoffe, wie Azofarbstoffe, organische oder anor-
40 ganische Pigmente oder Farbstoffe natürlicher Herkunft, wobei anorganische Pigmente in einer Konzentration von 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung eingesetzt werden, können dem Gemisch zur Herstellung der Formulierung hinzugefügt werden, ebenso Stabilisatoren,
45 wie Antioxidanzien, Lichtstabilisatoren, Hydroperoxid-Vernichter, Radikalfänger.

Ferner können Netz-, Konservierungs-, Adsorptions-, Formentrenn- und Treibmittel zugesetzt werden (vgl. z.B. R.Voigt, Lehrbuch der Pharmazeutischen Technologie, VCH-Verlag, Weinheim, S.178-185, 1987).

5

Einzige Voraussetzung für die Eignung von Hilfsstoffen ist eine ausreichende Temperaturstabilität.

Die Erfindung umfaßt auch ein Verfahren zur Herstellung einer fe-
10 sten Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man mindestens einen Wirkstoff, mindestens ein thermoplastisches Bindemittel mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von 70°C und gegebenenfalls übliche Additive zu einem plastischen Gemisch aufschmilzt und die Schmelze pastilliert, in-
15 dem man in einem ersten Schritt die Schmelze zu Tropfen zerteilt und diese in einem zweiten Schritt durch Abkühlen verfestigt.

Als Bindemittel kommen die vorstehend genannten, insbesondere Polyvinylpyrrolidone und/oder Copolymere des N-Vinylpyrrolidons
20 in Betracht.

Vorteilhaft wird die thermoplastische Schmelze mit Hilfe einer rotierenden Siebwalze zu Tropfen zerteilt, die durch ein sich bewegendes Förderband von der Siebwalze abgenommen und anschlie-
25 ßend verfestigt werden.

Die Erfindung umfaßt besonders bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung einer festen Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels, dadurch gekennzeichnet, daß die Pastillierung mit Hilfe eines Ro-
30 toformers® erfolgt.

Niedrigviskose Schmelzen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie beim Austritt aus dem Extruder besonders schnell erhärten oder nur wenig klebrig sind, können alternativ durch rotierende
35 Messer zu Tropfen zerschlagen und anschließend vollständig abgekühlt und ausgehärtet werden.

Die Verfahrensschritte des Mischens und Aufschmelzens können auf bekannte Art und Weise durchgeführt werden, wie beispielsweise in
40 EP-A-240 904, EP-A-337 256 und EP-A-358 105 beschrieben.

Die Komponenten können zuerst vermischt und dann aufgeschmolzen und homogenisiert werden. Insbesondere bei Verwendung von empfindlichen Wirkstoffen hat es sich aber als bevorzugt erwiesen,
45 zuerst das polymere Bindemittel, gegebenenfalls zusammen mit üblichen Additiven, aufzuschmelzen und vorzuvermischen, wobei die Rührkessel, Rührwerke, Feststoffmischer etc. gegebenenfalls im

Wechsel betrieben werden, und dann den (die) empfindlichen Wirkstoff(e) in "Intensivmischern" in plastischer Phase bei sehr kleinen Verweilzeiten homogen einzumischen. Wirkstoff(e), Bindemittel und ggf. Additive können in fester Form, als Harz, als
5 Lösung oder Dispersion eingesetzt werden.

Das Aufschmelzen und Vermischen erfolgt in einer für diesen Zweck üblichen Vorrichtung. Besonders geeignet sind Extruder oder beheizbare Behälter mit Rührwerk, z.B. Kneter. Je nach Bedarf kann
10 die Drehzahl im Kneter temperaturgeregelt eingestellt werden, d.h. man kann mit niedriger Drehzahl in der Mischstufe arbeiten und die Drehzahl dann beim Aufschmelzen erhöhen.

Als Mischapparat sind auch solche Vorrichtungen brauchbar, die in
15 der Kunststofftechnologie zum Mischen eingesetzt werden. Geeignete Vorrichtungen sind beispielsweise beschrieben in "Mixing and Compounding of Polymers" edited by Ica Manas-Zloczower, Zehev Tadmor, Carl Hanser-Verlag, München ISBN-Nr.: 1 - 56990-156-2. Besonders geeignete Mischapparaturen sind Extruder und dynamische
20 und statische Mischer, sowie Rührkessel, einwellige Rührwerke mit Abstreifvorrichtungen, insbesondere sogenannte Pastenrührwerke, mehrwellige Rührwerke, insbesondere PDSM-Mischer, Feststoffmischer sowie vorzugsweise Misch-Knetreaktoren (z.B. ORP, CRP, AP, DTB der Firma List oder Reactotherm® der Firma Krauss-Maffei oder
25 Ko-Kneter® der Fa. Buss), Doppelmuldenkneter (Trogmischer) und Stempelkneter (Innenmischer) oder Rotor/Stator-Systeme (z.B. Dispax® der Firma IKA).

Das Beschicken der Mischvorrichtung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in üblicher Weise erfolgen. Pulverförmige Komponenten können im freien Zulauf, z.B. über eine Differentialdosierwaage eingeführt werden. Plastische Massen können direkt aus einem Extruder eingespeist oder über eine Zahnradpumpe, die insbesondere bei hohen Viskositäten und hohen Drücken von Vorteil
30 ist, zugespeist werden. Flüssige Medien können über ein geeignetes Pumpenaggregat zudosiert werden.

Das Mischen und/oder Aufschmelzen kann auch in zwei oder mehreren diskontinuierlich arbeitenden Vorrichtungen parallel oder im
40 Wechsel erfolgen, um die nachgeschaltete Ausformvorrichtung kontinuierlich betreiben zu können.

Das durch Vermischen und Aufschmelzen des Bindemittels, des Wirkstoffes und gegebenenfalls des Additivs oder der Additive
45 erhaltene Gemisch ist teigig bis zähflüssig (thermoplastisch) und daher auch extrudierbar. Die Glasübergangstemperatur des Gemi-

sches liegt unter der Zersetzungstemperatur aller in dem Gemisch enthaltenen Komponenten.

- Erfindungsgemäß wird das plastische Gemisch zunächst unter
- 5 Verwendung beispielsweise eines geeigneten Extrusionswerkzeuges zu einem fortlaufenden Strang extrudiert. Dabei können gegebenenfalls vorhandene Lösungsmittel und Restfeuchte mittels Vakuumpumpe während der Extrusion abgezogen werden. Der Extruder kann je nach Bedarf Misch-, Knet- und Rückführelemente enthalten. Die
- 10 Form des Extrusionswerkzeuges richtet sich nach der gewünschten Form. Beispielsweise sind Rundlochwerkzeuge oder Coextrusionswerkzeuge, wie Werkzeuge mit kreisring-spaltförmigem Austrittsquerschnitt geeignet. Coextrusionswerkzeuge dienen zur Herstellung mindestens zweischichtiger, offener oder geschlossener For-
- 15 men. Eine der Schichten enthält dabei einen Wirkstoff, die andere Schicht kann wirkstofffrei sein oder gegebenenfalls einen anderen Wirkstoff enthalten. Weitere Angaben sind der WO-A 97/15293 zu entnehmen.
- 20 Vorzugsweise werden jedoch Rundlochdüsen verwendet, wobei das plastische Gemisch als Strang mit kreisförmigem Querschnitt ausgeformt und in den Rotoformer® oder in eine analoge, zur Herstellung von Pastillen geeignete Apparatur ausgetragen wird.
- 25 Die Viskosität der im Rotoformer® zu verarbeitenden Schmelze liegt üblicherweise bei der verwendeten Verarbeitungstemperatur von 100-200° C zwischen 20 - 20000 mPas x sec, vorteilhafterweise zwischen 20 - 5000 mPas x sec. Die in der Schmelze enthaltene Wärme wird beispielsweise über ein Kühlband mittels Direktkühlung
- 30 abgeführt. Das derart abgekühlte Extrudat ist bei Raumtemperatur i.a. klebfrei und fest.

- PVP und NVP Copolymere besitzen relativ hohe Schmelzpunkte bzw. relativ hohe Glastemperaturen. Diese hochschmelzenden Polymere
- 35 werden durch die hohe Wirkstoffkonzentration überraschenderweise derart weich, daß sie als niedrigviskose Schmelze zu Tropfen zerteilt werden können, diese nach Abkühlung zu homogenen, lagerstabilen, nicht verklebenden Formkörpern (Pastillen) erstarren.
- 40 Mischungen aus Wirkstoff und PVP bzw. Copolymeren des N-Vinylpyrrolidons sind besonders bevorzugt. Es bilden sich zumindestens teilweise feste Lösungen aus, die Produkte sind fest, staubarm und zeigen eine gute Benetzbarkeit. Aufgrund der homogenen, zu-
- 45 meist molekulardispersen Verteilung des Wirkstoffs in der Polymermatrix wird der Wirkstoff bei der Auflösung der Formulie-

runge in Wasser schnell und fein verteilt, es resultiert zudem eine stabile Dispersion.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von
5 einem oder mehreren Bindemitteln aus der Gruppe der Polyvinylpyrrolidone oder der Copolymere des N-Vinylpyrrolidons oder einer Mischung eines oder mehrerer Polyvinylpyrrolidone mit einem oder mehreren Copolymeren des N-Vinylpyrrolidons zur Herstellung einer erfindungsgemäßen festen Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels.
10

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen festen Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, unerwünschtem Pflanzenwuchs, Insekten- oder Milbenbefall und/oder zur Regulation
15 des Wachstums von Pflanzen, wobei man die Zubereitung des Pflanzenschutzmittels in fester oder gelöster Form auf Pflanzen, deren Lebensraum oder auf Saatgut einwirken läßt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist beispielsweise zur Verarbeitung von Pflanzenschutzwirkstoffen mit herbizider, fungizider, insektizider, acarizider und wachstumsregulatorischer Wirkung geeignet.
20

Die folgende Liste von Herbiziden zeigt mögliche Wirkstoffe auf,
25 soll aber nicht auf diese beschränkt sein.

Herbizide aus der Klasse der 1,3,4-Thiadiazolen, wie Buthidazole, Cyprazole

30 Amide, wie Allidochlor (CDAA), Benzoylprop-ethyl, Bromobutide, Chlorthiamid, Dimepiperate, Dimethenamid, Diphenamid, Etobenzanid (Benzchlomet), Flamprop-methyl, Fosamin, Isoxaben, Monalide,

Naptalame, Pronamid (Propyzamid), Propanil

35 Aminophosphorsäuren, wie Bilanafos, (Bialaphos), Buminafos, Glufosinate-ammonium, Glyphosate, Sulfosate

Aminotriazolen, wie Amitrol

40 Anilide, wie Anilofos, Mefenacet

Aryloxyalkansäuren wie 2,4-D, 2,4-DB, Clomeprop, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Dichlorprop-P (2,4-DP-P), Fenoprop (2,4,5-TP),

45 Fluoroxypyr, MCPA, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Napropamide, Napropanilide, Triclopyr

Benzoessäuren, wie Chloramben, Dicamba

Benzothiadiazinonen, wie Bentazon

- 5 Bleacher, wie Clomazone (Dimethazone), Diflufenican, Fluorochloridone, Flupoxam, Fluridone, Pyrazolate, Sulcotrione (Chlor-mesulone)

Carbamaten, wie Asulam, Barban, Butylate, Carbetamid, Chlorbufam,

- 10 Chlorpropham, Cycloate, Desmedipham, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Orbencarb, Pebulate, Phenisopham, Phenmedipham, Pro-pham, Prosulfocarb, Pyributicarb, Sulfallate (CDEC), Terbutcarb, Thiobencarb (Benthiocarb), Thiocarbazil, Triallate, Vernolate

- 15 Chinolinsäuren, wie Quinclorac, Quinmerac

Chloracetaniliden, wie Acetochlor, Alachlor, Butachlor, Butenachlor, Diethatyl ethyl, Dimethachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor, Propachlor, Prynachlor, Terbutchlor, Thenylchlor,

- 20 Xylachlor

Cyclohexenonen, wie Alloxydim, Caloxydim, Clethodim, Cloproxydim, Cycloxydim, Sethoxydim, Tralkoxydim, 2-{1-[2-(4-Chlorphenoxy)propyloxyimino]butyl}'3-hydroxy-5-(2H-tetrahydrothiopyran-3-yl)-

- 25 2-cyclohexen-1-on

Dichlorpropionsäuren, wie Dalapon

Dihydrobenzofurane, wie Ethofumesate

30

Dihydrofuran-3-one, wie Flurtamone

Dinitroaniline, wie Benefin, Butralin, Dinitramin, Ethalfluralin, Fluchloralin, Isopropalin, Nitralin, Oryzalin, Pendimethalin,

- 35 Prodiamine, Profluralin, Trifluralin

Dinitrophenole, wie Bromofenoxim, Dinoseb, Dinoseb-acetat, Dinoterb, DNOC

- 40 Diphenylether, wie Acifluorfen-sodium, Aclonifen, Bifenox, Chlor-nitrofen (CNP), Difenoxuron, Ethoxyfen, Fluorodifen, Fluoroglycofen-ethyl, Fomesafen, Furoxymfen, Lactofen, Nitrofen, Nitrofluorfen, Oxyfluorfen

- 45 Dipyridylene, wie Cyperquat, Difenzoquat-methylsulfat, Diquat, Paraquat dichlorid

Harnstoffe, wie Benzthiazuron, Buturon, Chlorbromuron, Chloroxuron, Chlortoluron, Cumyluron, Dibenzyluron, Cycluron, Dimefuron, Diuron, Dymron, Ethidimuron, Fenuron, Fluormeturon, Isoproturon, Isouron, Karbutilat, Linuron, Methabenzthiazuron, Metobenzuron,
5 Metoxuron, Monolinuron, Monuron, Neburon, Siduron, Tebuthiuron, Trimeturon

Imidazole, wie Isocarbamid

10 Imidazolinone, wie Imazamethapyr, Imazapyr, Imazaquin, Imazethabenz-methyl (Imazame), Imazethapyr

Oxadiazole, wie Methazole, Oxadiargyl, Oxadiazon

15 Oxirane, wie Tridiphane

Phenole, wie Bromoxynil, Ioxynil

Phenoxyphenoxypropionsäureester, wie Clodinafop, Cyhalofop-butyl,
20 Ciclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fenoxaprop-p-ethyl, Fenthia-propethyl, Fluazifop-butyl, Fluazifop-p-butyl, Haloxyfop-ethoxy-ethyl, Haloxyfop-methyl, Haloxyfop-p-methyl, Isoxapyrifop, Proquizafop, Quizalofop-ethyl, Quizalofop-p-ethyl, Quizalofop-tefuryl

25

Phenylelessigsäuren, wie Chlorfenac (Fenac)

Phenylpropionsäuren, wie Chlorophenprop-methyl

30 Protoporphyrinogen-IX-Oxydase-Hemmer, wie Benzofenap, Cinidon-ethyl, Flumiclorac-pentyl, Flumioxazin, Flumipropyn, Flupropacil, Fluthiacet-methyl, Pyrazoxyfen, Sulfentrazone, Thidiazimin
Pyrazole, wie Nipyraclofen

35 Pyridazine, wie Chloridazon, Maleic hydrazide, Norflurazon, Pyridate

Pyridincarbonsäuren, wie Clopyralid, Dithiopyr, Picloram, Thiazopyr

40

Pyrimidylethern, wie Pyriothiobacsäure, Pyriothiobac-sodium, KIH-2023, KIH-6127

Sulfonamide, wie Flumetsulam, Metosulam

45

Sulfonylharnstoffe, wie Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfuron methyl, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Halosulfuron-methyl, Imazosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, 5 Primisulfuron, Prosulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-methyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron, Tribenuron-methyl, Triflusulfuron-methyl

Triazine, wie Ametryn, Atrazin, Aziprotryn, Cyanazine, Cyprazine, 10 Desmetryn, Dimethamethryn, Dipropetryn, Eglinazin-ethyl, Hexazinon, Procyazine, Prometon, Prometryn, Propazin, Secbumeton, Simazin, Simetryn, Terbumeton, Terbutryn, Terbutylazin, Trietazin

Triazinone, wie Ethiozin, Metamitron, Metribuzin

15

Triazolcarboxamide, wie Triazofenamid

Uracile, wie Bromacil, Lenacil, Terbacil

20 Verschiedene, wie Benazolin, Benfuresate, Bensulide, Benzofluor, Butamifos, Cafenstrole, Chlorthal-dimethyl (DCPA), Cinmethylin, Dichlobenil, Endothall, Fluorbentranil, Mefluidide, Perfluidone, Piperophos.

25 Die folgende Liste von Verbindungen mit wachstumsregulatorischer Wirkung zeigt mögliche Wirkstoffe aus dieser Gruppe auf, soll aber nicht auf diese beschränkt sein.

Verbindungen mit wachstumsregulatorischer Wirkung, wie

30

1-Naphthylacetamid, 1-Naphthylelessigsäure, 2-Naphthyl oxyessigsäure, 3-CPA, 4-CPA, Ancymidol, Anthrachinon, BAP, Butifos; Tribufos, Butralin, Chlorflurenol, Chlormequat, Clofencet, Cyclanilide, Daminozide, Dicamba, Dikegulac sodium, Dimethipin, Chlorfenethol, 35 Etacelasil, Ethephon, Ethychlozate, Fenoprop, 2,4,5-TP, Fluoridamid, Flurprimidol, Flutriafol, Gibberellic acid, Gibberillin, Guazatin, Imazalil, Indolylbuttersäure, Indolylelessigsäure, Karetazan, Kinetin, Lactidichlor-ethyl, Maleic hydrazide, Mefluidide, Mepiquat-chlorid, Naptalam, Paclobutrazole, Prohexadione calcium, 40 Quinmerac, Sintofen, Tetcyclacis, Thidiazuron, Triiodobezoicacid, Triapenthenol, Triazethan, Tribufos, Trinexapacethyl, Uniconazole.

Die folgende Liste von Fungiziden zeigt mögliche Wirkstoffe auf,

45 soll aber nicht auf diese beschränkt sein.

Fungizide aus der Klasse

Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)disulfid;

Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäuredi-isopropylester;

heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimido-phosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid, N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trime-thyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-

- ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,
- 5 (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol, a-(2-Chlorphenyl)-a-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethyl-amino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
- 10 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,

Anilinopyrimidine, wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin, N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,

15

Phenylpyrrole, wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,

Zimtsäureamide, wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxy-

20 phenyl)-acrylsäuremorpholid,

sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-fu-

- 25 royl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl- ester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-[3,5-Dichlorphenyl(-5-methyl-
- 30 5-methoxymethyl)-1,3-oxazolidin- 2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid, 2-Cyano-[N-(ethyl-aminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor-a-(1H-1,2,4-tri-
- 35 azolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.

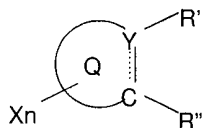
Strobilurine, wie Methyl-E-methoxyimino-[α -(o-tolyloxy)-o-to-

40 ly]acetat, Methyl-E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid,

45

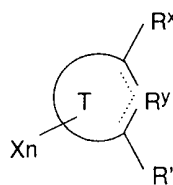
Aus der Klasse der Strobilurine sind darüberhinaus fungizid wirksame Verbindungen der Formeln IA enthaltend einen Nucleus Q bzw. IB enthaltend einen Nucleus T zu nennen,

5



IA

10



IB

in denen für eine Einfach- oder Doppelbindung steht und der Nucleus, der Index und die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

15

Q Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Phenyl, Pyrrolyl, Thienyl, Furyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Triazolyl, Pyridinyl, 2-Pyridonyl, Pyrimidinyl und Triazinyl;

20

T Phenyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Oxadiazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl und Triazinyl.

Y =C- oder -N-;

25

R' -C[CO₂CH₃]=CHOCH₃, -C[CO₂CH₃]=NOCH₃, -C[CONHCH₃]=NOCH₃,
-C[CO₂CH₃]=CHCH₃, -C[CO₂CH₃]=CHCH₂CH₃, -C[COCH₃]=NOCH₃,
-C[COCH₂CH₃]=NOCH₃, -N(OCH₃)-CO₂CH₃, -N(CH₃)-CO₂CH₃,
-N(CH₂CH₃)-CO₂CH₃;

30

R'' ein C-organischer Rest, welcher direkt oder über eine Oxy-, Mercapto-, Amino-, oder Alkylaminogruppe gebunden ist; beispielsweise ggf. substituiertes Aryloxy, substituiertes Hetaryloxy, substituiertes Aryloxymethylen, substituiertes Hetaryloxymethylen, substituiertes Arylethenylen, substituiertes Hetarylethenylen u.a., siehe WO 96/32015, Seite 6 und 7, wobei Aryloxy z.B. ein ein- bis dreikerniges aromatisches Ringsystem ist, enthaltend 6 bis 14 Kohlenstoffringglieder, z.B. Phenyl, Naphthyl und Anthracenyl, welches über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden ist;

35

40

wobei Hetaryloxy, z.B. ein 5- oder 6-gliedriger Heterocyclus (Heterocyclyl) ist, enthaltend neben Kohlenstoffringgliedern ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein

45

Sauerstoff- oder Schwefelatome oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome;

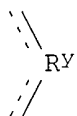
Der Zusatz "ggf. subst." in Bezug auf die cyclischen (gesättigten, ungesättigten oder aromatischen) Gruppen soll zum Ausdruck bringen, daß diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder einen bis vier (insbesondere einen bis drei) der folgenden Reste tragen können:

- Cyano, Nitro, Hydroxy, Amino, Carboxyl, Amino-carbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Haloalkenyl, Alkenyloxy, Haloalkenyloxy, Alkynyl, Haloalkynyl, Alkinyloxy, Haloalkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylamino, Dialkyl-amino, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Alkylcarbonyl-oxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkyl-carbonylamino, Alkoxy-carbonylamino, Alkylcarbonyl-N-alkylamino und Alkylcarbonyl-N-alkylamino, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkynylgruppen in diesen Resten 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten;

zusammen mit einer Gruppe X und dem Ring Q bzw. T, an den sie gebunden sind, ein gegebenenfalls substituiertes bicyclisches, partiell oder vollständig ungesättigtes System, welches neben Kohlenstoffringgliedern ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann;

R^X -OC[CO₂CH₃]=CHOCH₃, -OC[CO₂CH₃]=CHCH₃,
 -OC[CO₂CH₃]=CHCH₂CH₃, -SC[CO₂CH₃]=CHOCH₃,
 -SC[CO₂CH₃]=CHCH₃, -SC[CO₂CH₃]=CHCH₂CH₃,
 -N(CH₃)C[CO₂CH₃]=CHOCH₃, -N(CH₃)C[CO₂CH₃]=NOCH₃,
 -CH₂C[CO₂CH₃]=CHOCH₃, -CH₂C[CO₂CH₃]=NOCH₃,
 -CH₂C[CONHCH₃]=NOCH₃;

40



-O-, -S-, =CH-, -HC=, -N= oder =N-;

45

- n 0, 1, 2 oder 3, wobei die Reste X verschieden sein können, wenn n größer als 1 ist;
- 5 X Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio;
- 10 für den Fall, daß n > 1 ist, eine an zwei benachbarte C-Atome des Phenylrings gebundene C₃-C₅-Alkylen-, C₃-C₅-Alkenylen-, Oxy-C₂-C₄-alkylen-, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy-, Oxy-C₂-C₄-alkenylen-, Oxy-C₂-C₄-alkenylenoxy- oder Butadiendiylgruppe, wobei diese Ketten ihrerseits ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio,
- 15 Strukturen der Verbindungen IA und IB sind in WO 96/32015, Seite 3 bis 18 ausführlich offenbart.
- 20 Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die Wirkstoffe IA bzw. IB ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schädlinge (z.B. Insekten, Spinttiere oder Nematoden) oder Schadpilze oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.
- 25 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.
- 30 Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:
- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
 - 35 • *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
 - *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen,
 - *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
 - 40 • *Erysiphe graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
 - *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
 - *Helminthosporium*-Arten an Getreide,
 - *Mycosphaerella*-Arten an Bananen,
 - *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
 - 45 • *Plasmopara viticola* an Reben,
 - *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
 - *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,

- *Pseudocercospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- 5 • *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria nodorum* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln.

10

Die Aufwandmengen der genannten bevorzugten Verbindungen liegen bei der Verwendung zum Schutz von Kulturpflanzen je nach der Art des gewünschten Effektes bei 2 bis 0,1 kg/ha, vorzugsweise 1,25 bis 0,2 kg/ha, insbesondere 0,75 bis 0,3 kg/ha.

15

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen IA und IB bei 1 bis 0,01 kg/ha, vorzugsweise 0,5 bis 0,02 kg/ha, insbesondere 0,25 bis 0,03 kg/ha.

20 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,1 bis 100 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 0,5 bis 50 g/100 kg Saatgut, insbesondere 1 bis 10 g/100 kg Saatgut verwendet.

25 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 1 bis 80, vorzugsweise 20 bis 80, besonders bevorzugt 50 bis 80 Gew.-% einer der Verbindungen IA bzw. IB oder der Mischung aus den Verbindungen IA bzw. IB.

30 Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach ¹H-NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Verbindungen IA, IB bzw. ihre Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, ihren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen, Böden, Flächen oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung bzw. der Verbindungen IA bzw. IB bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Behandlung
40 kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Verfahren erlauben die Herstellung einer in der Regel von organischen Lösungsmitteln freien festen Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels. Durch das Herstellverfahren
45 sind die entstandenen Pastillen sehr homogen in der Teilchengröße, transparent, nahezu kugelförmig und besitzen eine glatte, abriebfreie und nicht zur Verklebung neigende Oberflächenstruktur.

tur. Das Extrusionsverfahren und das Pastillierungsverfahren ist staubfrei, da das erhärtete Extrudat zur Erzielung einer einheitlichen Teilchengröße nicht gemahlen werden muß und somit keine zusätzlichen apparativen Vorkehrungen zur Eindämmung wirkstoffhaltiger Stäube notwendig sind.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen haben gegenüber auf Basis von Polyethylenglykol-haltigen Formulierungen folgende Vorteile: Sie ergeben abriebfeste, formstabile und nicht klebende Pastillen, die in Wasser schnell und feinteilig dispergierbar sind.

Die zuletzt genannten Eigenschaften sind eine notwendige Voraussetzung für die landwirtschaftliche Applikation der Wirkstoffe. Beim Ansetzen der Spritzbrühe soll der Wirkstoff schnell und feinteilig dispergiert werden, damit eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Wirkstoffe auf dem Feld gewährleistet ist.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können neben der Spritzapplikation auch bei der Streuapplikation eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß vor allem niedrigviskose Schmelzen, die mit dem für Extrusion bekannten Stand der Technik Probleme bereiten, mit einem Pastillierungsverfahren unproblematisch verarbeitet werden können.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, besonders exakt dimensionierte feste Zubereitungen eines Pflanzenschutzmittels herzustellen. Das Verfahren ist preiswert, läßt sehr große Stückzahlen pro Zeiteinheit erzielen und vermeidet Abfall.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen erläutert.

Allgemeine Durchführung

Die in den Beispielen angegebenen Mengen an Wirkstoff, Polymeren und gegebenenfalls Zusatzstoffen (z.B. nichtionische Tenside) wurden gemischt oder auch separat in einen gleichlaufenden, dichtkämmenden Doppelschneckenextruder ZSK 30 (Firma Werner & Pfleiderer GmbH, Stuttgart) eingebracht und über 12 Temperaturzonen extrudiert.

In folgender Tabelle sind Angaben zu dem Temperaturverlauf (°C) in Extruder (Zone 1 - 12) und Rotoformer[®] (Walze und Band) der Beispiele 1 und 2 aufgeführt:

	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4-12	Walze	Band
5 Temperatur (°C)	20-100	100	120	140-180	150	25

Die Drehzahl der Schnecken kann im Bereich von 100-300 U/min variiert werden, bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C in der Förderzone (Zone 1) und 100-180°C in den Schmelzzonen (Zone 2 - 10 12). Der Durchsatz lag bei 10-12 kg/h und die Verweilzeit bei 1-2 min. Der Wirkstoff, das Polymer und die Zusätze wurden über Dosierwaagen am Extrudereingang zugefahren, gefördert und aufgeschmolzen. Lutensol® AT 25 (C₁₆-C₁₈ Fettalkohol mit 25 Ethylenoxid-einheiten), BASF wurde gegebenenfalls flüssig zugefahren und mit 15 Misch- und Knetelementen eingearbeitet. Zudem bestand die Möglichkeit an mehreren Extruderzonen zu entgasen. Die am Extruderende durch eine Düse austretende Schmelze wurde über eine Zahnradpumpe in die Rotoformerwalze eingetragen. Die rotierende, beheizte Walze besitzt einen Siebmantel, aus dessen Perforierung (d = 1 mm) das geschmolzene Extrudat auf ein gekühltes Förderband 20 aufgetragen wird. Von dort aus gelangt das Produkt über eine Abstreifvorrichtung in die jeweilige Gebindeform. Die entstandenen Pastillen haben einen Durchmesser von etwa 1-2 mm. Der Durchsatz beträgt 10-12 kg/h.

25 Der Rotoformer® (Typ 50.221, Sandvik Process Systems GmbH, Stuttgart) besteht aus einer Walze mit 3720 Löchern (d=1mm) und einem Fassungsvermögen von etwa 2 kg Schmelze, die im Abstand von ca. 3 mm über einem Kühlband mit 400 mm Bandbreite und 4 m Bandlänge 30 angebracht ist. Die Temperatur der Walze wurde bei 140-180°C gehalten, die Bandtemperatur wurde mittels Wasserkühlung auf 20°C eingestellt und die Bandgeschwindigkeit betrug 30 m/min.

Beispiel 1

35 Verschiedene feste Zubereitungen von Pflanzenschutzmitteln unterschiedlicher Zusammensetzung A - D wurden wie in der allgemeinen Durchführung beschrieben hergestellt. Die Formulierungen enthielten als Wirkstoff Kresoxim-methyl (IUPAC name: methyl methoxy-40 imino- α -(o-tolyloxy)-o-tolylacetate), als Bindemittel Luviskol® K 30, Luviskol® VA 64 bzw. als Additiv Lutensol® AT 25.

Die zudosierten Mengen sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Formu- lierung	Kresoxim- methyl [Gew.-%]	Luviskol® K 30 [Gew.-%]	Luviskol® VA 64 [Gew.-%]	Lutensol® AT 25 [Gew.-%]
A	50	50	-	-
B	50	45	5	-
C	50	45	-	5
D	50	45	4.5	0.5

Nach Schmelzextrusion und anschließender Pastillierung im Roto-
 10 former® ergeben die Formulierungen A bis D transparente, harte
 und formstabile kugelförmige Pastillen mit einer glatten Ober-
 fläche. Der Wirkstoffgehalt der jeweiligen Pastillen wurde
 mittels HPLC überprüft. Nach 3 Monaten Lagerung bei 25°C im zylin-
 15 drischen 25 kg - Gebinde (Durchmesser: 30 cm) bleiben die Pastil-
 len formstabil. Bei einer dreitägigen Lagerung bei 45°C bleiben
 alle Pastillen formstabil, es tritt kein Zerfließen ("kalter
 Fluß") auf.

Die Dichten der Pastillen wurden mittels Pyknometer mit dem Löse-
 20 mittel Pentan bestimmt. Die Schüttdichten wurden im Standzylinder
 bestimmt.

Formulierung	Dichte [g/ml]	Schüttdichte [g/ml]
A	1.226	755
B	1.222	734
C	1.247	759
D	1.223	723

Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde eine Siebanalyse
 30 durchgeführt. (Lit.: "Ullmanns Encyclopädie der technischen Che-
 mie" 4. Auflage, Band 5, Analysen- und Meßverfahren, VCH
 Weinheim, 1980, S. 726-738.)

Maschen- weiten [mm]	Formulierung A [Massenan- teil in %]	Formulierung B [Massenan- teil in %]	Formulierung C [Massenan- teil in %]	Formulierung D [Massenan- teil in %]
> 3.0	0	0	0	0
2.0-3.0	5.18	0.96	2.29	4.36
1.6-2.0	90.11	74.19	85.57	88.49
1.25-1.6	4.71	22.60	11.75	7.15
1.0-1.25	0	2.25	0.39	0
0.5-1.0	0	0	0	0
<0.5	0	0	0	0

Es ergeben sich durch die Konfektionierung mittels Rotoformer® sehr einheitliche Formulierungen.

Die gewogenen arithmetischen Mittel ergeben sich aus den mittleren Maschenweiten (d: mittlerer Äquivalentdurchmesser, w: Massenanteil):

$$d = \sum w_i d_i$$

10		Formulierung A	Formulierung B	Formulierung C	Formulierung D
	d [mm]	1.82	1.71	1.77	1.78

Beispiel 2

15 Rezepturen aus WO 93/25074, Seite 26 und 27, Beispiel 14 und 16, die als Bindemittel Polyethylenglykol (PEG) 8000 enthalten, wurden in einem Vergleichsversuch in den Formulierungen E (Wirkstoff Kresoxim-methyl) und F (Wirkstoff Diuron) nachgestellt und in ihrer Dispergierfähigkeit mit den erfindungsgemäßen Formulierungen A bis D mit dem Polyvinylpyrrolidon Luviskol® K30 als Bindemittel verglichen.

25 5g Wirkstoff wurden in einer Petrischale zu 5 g geschmolzenem Bindemittel PEG 8000 gegeben, wobei die Temperatur des Gemisches zwischen 90° und 110°C gehalten wurde. Mit Hilfe einer Pasteurpipette wurden Tropfen mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm Durchmesser auf eine Chromedelstahlplatte transferiert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Mit dieser Methode wurde eine ausreichende Menge Pastillen hergestellt, um Versuche zur Dispergierbarkeit durchführen zu können.

Die Dispergierfähigkeit wurde folgendermaßen bestimmt:

35 1.0 g einer Siebfraction (1.6-2mm) der jeweiligen Formulierung wird unter Rühren (Magnetrührwerk Ikamag RET-G, Janke & Kunkel GmbH & Co.KG., Staufen, Germany; Teflonrührer l = 4 cm) in ein 1 l Glasgefäß mit einem Durchmesser von 10 cm mit 1000 ml Leitungswasser (T = 20°C) bei einer Rührgeschwindigkeit von 800 U/min eingetragen (0.1% ige Dispersion). Nach 10 min wird über 300µ und 160µ-Siebe abfiltriert und der Siebrückstand in Gew.% bezogen auf die Ausgangsmenge (1.0g) ermittelt.

45	Formulierung	Kresoxim-methyl [Gew.-%]	Luviskol® K 30 [Gew.-%]	Luviskol® VA 64 [Gew.-%]	Lutensol® AT 25 [Gew.-%]
	A	50	50	-	-
	B	50	45	5	-

Formulierung	Kresoxim-methyl	Luviskol®	Luviskol®	Lutensol®
	[Gew.-%]	K 30 [Gew.-%]	VA 64 [Gew.-%]	AT 25 [Gew.-%]
C	50	45	-	5
D	50	45	4.5	0.5

Formulierung	Kresoxim-methyl	Diuron	PEG 8000	
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	
E	50	-	50	-
F	-	50	50	-

Formulierung	Siebrückstand 300µ	Siebrückstand 160µ
	[%]	[%]
A	0	0
B	1	1
C	6	8
D	0	0
E	46	47
F	60	61

Die Formulierungen E und F enthalten das Bindemittel Polyethylen-
glykol PEG 8000. Die nach WO 93/25074 nachgestellten Pastillen
sind trübe Pulveragglomerate, die den Wirkstoff in kristalliner
Form enthalten. Die Pastillen aus Formulierung E sind zudem bei
Raumtemperatur klebrig, d.h. sie verbacken und sind nicht riesel-
fähig.

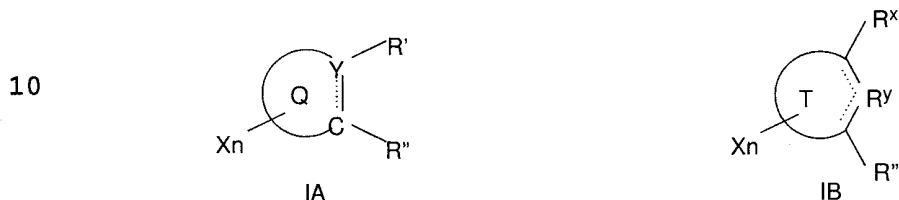
Die Formulierungen A - D enthalten als Bindemittel Polyvinyl-
pyrrolidon und ergeben transparente, harte, nicht klebrige und
formstabile kugelförmige Pastillen mit einer glatten Oberfläche.
Der Wirkstoffgehalt der jeweiligen Pastillen wurde mittels HPLC
überprüft. Der Wirkstoff liegt molekulardispers verteilt vor und
läßt sich schnell und feinteilig in Wasser dispergieren. Die Sie-
brückstände bei den Formulierungen A - D sind nach 10 minütigem
Rühren vernachlässigbar gering (0-8%), während die Pastillen der
Formulierungen E und F sehr langsam dispergieren und einen hohen
Grobanteil aufweisen (47-61%).

Patentansprüche

1. Feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels erhältlich
5 durch Herstellung einer Schmelze enthaltend
- 1-80 Gew.-% eines im Pflanzenschutz verwendbaren
Wirkstoffs oder einer Kombination solcher
Wirkstoffe
- 10 20-99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Binde-
mittels mit einer Schmelz- oder Glas temperatur
von mehr als 70°C
- 0-20 Gew.-% Additive,
- 15 wobei die Summe aller Inhaltsstoffe gleich 100 Gew.-% ist und
anschließender Pastillierung, indem man in einem ersten
Schritt die thermoplastische Schmelze zu Tropfen zerteilt und
diese in einem zweiten Schritt durch Abkühlen verfestigt.
- 20 2. Feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels nach Anspruch 1
erhältlich durch Schmelzextrusion und anschließender
Pastillierung.
3. Feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels nach Anspruch 1
25 oder 2, wobei man die thermoplastische Schmelze mit Hilfe
einer rotierenden Siebwalze zu Tropfen zerteilt und diese an-
schließend auf einer bewegten Transportfläche zu festen Form-
körpern abkühlt.
- 30 4. Feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels nach Anspruch 1
bis 3 enthaltend als Bindemittel ein oder mehrere Polyvinyl-
pyrrolidone.
5. Feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels nach Anspruch 1
35 bis 3 enthaltend als Bindemittel ein oder mehrere Copolymere
des N-Vinylpyrrolidons.
6. Feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels nach Anspruch 1
bis 3 enthaltend als Bindemittel eine Mischung aus ein oder
40 mehreren Polyvinylpyrrolidonen und ein oder mehreren
Copolymeren des N-Vinylpyrrolidons.
7. Feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels nach Anspruch 1
bis 6 enthaltend mindestens eine fungizid, herbizid, insekti-
45 zid, acarizid oder wachstumsregulatorisch wirkende Verbindung

oder eine Wirkstoffmischung aus der Gruppe dieser Verbindungen.

8. Feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels nach Anspruch 7
 5 enthaltend als Wirkstoff mindestens eine fungizide Verbindung der Formel IA enthaltend einen Nucleus Q bzw. IB enthaltend einen Nucleus T aus der Klasse der Strobilurine



- 15 in denen --- für eine Einfach- oder Doppelbindung steht und der Nucleus, der Index und die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

20 Q Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Phenyl, Pyrrolyl, Thienyl, Furyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Triazolyl, Pyridinyl, 2-Pyridonyl, Pyrimidinyl und Triazinyl;

25 T Phenyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Oxadiazolyl, Pyridinyl, Pyrimidinyl und Triazinyl.

Y =C- oder -N-;

30 R' $-\text{C}[\text{CO}_2\text{CH}_3]=\text{CHOCH}_3$, $-\text{C}[\text{CO}_2\text{CH}_3]=\text{NOCH}_3$, $-\text{C}[\text{CONHCH}_3]=\text{NOCH}_3$,
 $-\text{C}[\text{CO}_2\text{CH}_3]=\text{CHCH}_3$, $-\text{C}[\text{CO}_2\text{CH}_3]=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}[\text{COCH}_3]=\text{NOCH}_3$,
 $-\text{C}[\text{COCH}_2\text{CH}_3]=\text{NOCH}_3$, $-\text{N}(\text{OCH}_3)-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{CH}_3$,
 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{CH}_3$;

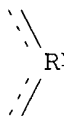
35 R'' ein C-organischer Rest, welcher direkt oder über eine Oxy-, Mercapto-, Amino-, oder Alkylaminogruppe gebunden ist;

40 zusammen mit einer Gruppe X und dem Ring Q bzw. T, an den sie gebunden sind, ein gegebenenfalls substituiertes bicyclisches, partiell oder vollständig ungesättigtes System, welches neben Kohlenstoffringgliedern ein oder mehrere Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann;

45 R^x $-\text{OC}[\text{CO}_2\text{CH}_3]=\text{CHOCH}_3$, $-\text{OC}[\text{CO}_2\text{CH}_3]=\text{CHCH}_3$,
 $-\text{OC}[\text{CO}_2\text{CH}_3]=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, $-\text{SC}[\text{CO}_2\text{CH}_3]=\text{CHOCH}_3$,
 $-\text{SC}[\text{CO}_2\text{CH}_3]=\text{CHCH}_3$, $-\text{SC}[\text{CO}_2\text{CH}_3]=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$,

-N(CH₃)C[CO₂CH₃]=CHOCH₃, -N(CH₃)C[CO₂CH₃]=NOCH₃,
 -CH₂C[CO₂CH₃]=CHOCH₃, -CH₂C[CO₂CH₃]=NOCH₃,
 -CH₂C[CONHCH₃]=NOCH₃;

5

 RY -O-, -S-, =CH-, -HC=, -N= oder =N-;

10

n 0, 1, 2 oder 3, wobei die Reste X verschieden sein können, wenn n größer als 1 ist;

X Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio;

15

für den Fall, daß n > 1 ist, eine an zwei benachbarte C-Atome des Phenylrings gebundene C₃-C₅-Alkylen-, C₃-C₅-Alkenylen-, Oxy-C₂-C₄-alkylen-, Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy-, Oxy-C₂-C₄-alkenylen-, Oxy-C₂-C₄-alkenylenoxy- oder

20

Butadiendiylgruppe, wobei diese Ketten ihrerseits ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio,

25 9. Verfahren zur Herstellung einer festen Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens einen Wirkstoff, mindestens ein thermoplastisches Bindemittel mit einer Schmelz- oder Glasübergangstemperatur von mehr als 70°

30 C und gegebenenfalls übliche Additive zu einem plastischen Gemisch aufschmilzt und die Schmelze pastilliert, indem man sie in einem ersten Schritt zu Tropfen zerteilt und diese in einem zweiten Schritt durch Abkühlen verfestigt.

35 10. Verfahren zur Herstellung einer festen Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein thermoplastisches Bindemittel aus der Gruppe der Polyvinylpyrrolidone oder der Copolymere des N-Vinylpyrrolidons verwendet.

40

11. Verfahren zur Herstellung einer festen Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels gemäß Anspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Schmelze in einem Extruder erfolgt.

45

12. Verfahren zur Herstellung einer festen Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels gemäß Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermoplastische Schmelze mit Hilfe einer rotierenden Siebwalze zu Tropfen zerteilt und anschließend verfestigt.
13. Verfahren zur Herstellung einer festen Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Bindemittel aus der Gruppe der Polyvinylpyrrolidone oder der Copolymere des N-Vinylpyrrolidons oder einer Mischung eines oder mehrerer Polyvinylpyrrolidone mit einem oder mehreren Copolymeren des N-Vinylpyrrolidons einsetzt.
14. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, unerwünschtem Pflanzenwuchs, unerwünschtem Insekten- oder Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 8 in fester oder gelöster Form einsetzt und auf Pflanzen, deren Lebensraum oder auf Saatgut einwirken läßt.
15. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten oder holzzerstörenden Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 8 in gelöster Form einsetzt und auf Insekten, deren Lebensraum oder auf Holz einwirken läßt.

Feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels

Zusammenfassung

5

Feste Zubereitung eines Pflanzenschutzmittels erhältlich durch Herstellung einer Schmelze enthaltend

10

1-80 Gew.-% eines im Pflanzenschutz verwendbaren Wirkstoffs oder einer Kombination solcher Wirkstoffe

20-99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Bindemittels mit einer Schmelz- oder Glasatemperatur von mehr als 70°C

0-20 Gew.-% Additive,

15 wobei die Summe aller Inhaltsstoffe gleich 100 Gew.-% ist und anschließender Pastillierung, indem man in einem ersten Schritt die Schmelze zu Tropfen zerteilt und diese in einem zweiten Schritt durch Abkühlen verfestigt.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N25/34 A01N25/10 A01N47/30 A01N37/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 97 46094 A (BAYER AG ;PODSZUN WOLFGANG (DE); PRIESNITZ UWE (DE); HOELTERS JUER) 11 December 1997 see page 27, line 7 - page 28, line 33; examples 1-5	1-7, 14, 15
X	WO 94 08455 A (SHELL INT RESEARCH ;WEDLOCK DAVID JOHN (GB); LIND VAN WIJNGAARDEN) 28 April 1994 cited in the application	1-8, 14, 15
Y	see : page 6, line 8 - 24; page 8, line 16 - page 9, line 12; example 1.	9-13
X	US 5 645 847 A (CANNELONGO JOSEPH FREDRICK) 8 July 1997 see column 5, line 55 - column 6, line 14	1-3, 7, 9, 11, 12, 14, 15
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 1999

Date of mailing of the international search report

26/02/1999

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

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: nal Application No

PCT/EP 98/06682

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 596 203 A (BASF AG) 11 May 1994 cited in the application see page 3, line 26-45 ----	1-15
Y	EP 0 358 107 A (BASF AG) 14 March 1990 see page 2, line 27-33; page 3, line 3-30 ----	1-15
Y	DE 32 47 918 A (BASF AG) 28 June 1984 see: page 9, line 5 - 14 ; page 10, line 31 - page 11, line 22. ----	1-15
Y	US 4 279 579 A (FROESCHKE REINHARD) 21 July 1981 cited in the application see column 1, line 64-68 ----	1-15
Y	WO 93 25074 A (DU PONT ;FREEMAN ROY QUINN III (US); SANDELL LIONEL SAMUEL (US); Z) 23 December 1993 cited in the application see page 3, line 8 - 23; page 8, line 1 - 10. -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 98/06682

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9746094	A	11-12-1997	DE 19622355 A	11-12-1997
			AU 2960097 A	05-01-1998
WO 9408455	A	28-04-1994	AT 169452 T	15-08-1998
			AU 679692 B	10-07-1997
			AU 5111593 A	09-05-1994
			BG 99551 A	29-02-1996
			CA 2143867 A	28-04-1994
			CN 1085381 A	20-04-1994
			CZ 9500817 A	17-01-1996
			DE 69320356 D	17-09-1998
			EP 0663795 A	26-07-1995
			ES 2120514 T	01-11-1998
			HU 71858 A, B	28-02-1996
			IL 107208 A	13-07-1997
			JP 8502077 T	05-03-1996
			NZ 256415 A	26-03-1996
			PL 308258 A	24-07-1995
			SG 49706 A	15-06-1998
			SK 45095 A	11-07-1995
			US 5665369 A	09-09-1997
			ZA 9307406 A	26-04-1994
US 5645847	A	08-07-1997	US 5650163 A	22-07-1997
			US 5645843 A	08-07-1997
			US 5650161 A	22-07-1997
			US 5643590 A	01-07-1997
			AU 600047 B	02-08-1990
			AU 8149687 A	26-05-1988
			BG 48206 A	14-12-1990
			CA 1336390 A	25-07-1995
			CS 8708430 A	15-01-1991
			DD 266956 A	19-04-1989
			DD 276022 A	14-02-1990
			DE 3783728 A	04-03-1993
			DK 614087 A	25-05-1988
			EG 18634 A	30-08-1993
			EP 0268925 A	01-06-1988
			ES 2053506 T	01-08-1994
			FI 875162 A	25-05-1988
			GR 3006942 T	30-06-1993
			IE 60225 B	15-06-1994
			IN 168522 A	20-04-1991
			JP 2776816 B	16-07-1998
			JP 63198602 A	17-08-1988
			KR 9509522 B	23-08-1995
			TR 24899 A	01-07-1992
			ZA 8708776 A	19-05-1988
EP 0596203	A	11-05-1994	DE 4226753 A	17-02-1994
			AU 4457293 A	17-02-1994
			CA 2103961 A	14-02-1994
			JP 6172160 A	21-06-1994
			MX 9304658 A	28-02-1994
			NO 932875 A	14-02-1994
			US 5641516 A	24-06-1997
EP 0358107	A	14-03-1990	DE 3830355 A	15-03-1990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0358107 A		JP 2107261 A	19-04-1990
DE 3247918 A	28-06-1984	NONE	
US 4279579 A	21-07-1981	DE 2853054 A	12-06-1980
		DE 2941802 A	30-04-1981
		AT 2205 T	15-01-1983
		EP 0012192 A	25-06-1980
		JP 1438185 C	19-05-1988
		JP 55081116 A	18-06-1980
		JP 62043732 B	16-09-1987
WO 9325074 A	23-12-1993	AU 4528693 A	04-01-1994
		CA 2137773 A	23-12-1993
		CN 1082814 A	02-03-1994
		EP 0645961 A	05-04-1995
		HU 70290 A	28-09-1995
		JP 7507803 T	31-08-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06682

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A01N25/34 A01N25/10 A01N47/30 A01N37/50

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 97 46094 A (BAYER AG ;PODSZUN WOLFGANG (DE); PRIESNITZ UWE (DE); HOELTERS JUER) 11. Dezember 1997 siehe Seite 27, Zeile 7 - Seite 28, Zeile 33; Beispiele 1-5	1-7, 14, 15
X	WO 94 08455 A (SHELL INT RESEARCH ;WEDLOCK DAVID JOHN (GB); LIND VAN WIJNGAARDEN) 28. April 1994 in der Anmeldung erwähnt	1-8, 14, 15
Y	siehe: Seite 6, Zeile 8 - 24; Seite 8, Zeile 16 - Seite 9, Zeile 12; Beispiel 1.	9-13



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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/02/1999

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

Klaver, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06682

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 645 847 A (CANNELONGO JOSEPH FREDRICK) 8. Juli 1997 siehe Spalte 5, Zeile 55 - Spalte 6, Zeile 14 ----	1-3,7,9, 11,12, 14,15
Y	EP 0 596 203 A (BASF AG) 11. Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 26-45 ----	1-15
Y	EP 0 358 107 A (BASF AG) 14. März 1990 siehe Seite 2, Zeile 27-33; Seite 3, Zeile 3 - 30. ----	1-15
Y	DE 32 47 918 A (BASF AG) 28. Juni 1984 siehe: Seite 9, Zeile 5 - 14; Seite 10, Zeile 31 - Seite 11, Zeile 22. ----	1-15
Y	US 4 279 579 A (FROESCHKE REINHARD) 21. Juli 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 64-68 ----	1-15
Y	WO 93 25074 A (DU PONT ;FREEMAN ROY QUINN III (US); SANDELL LIONEL SAMUEL (US); Z) 23. Dezember 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 8 - 23; Seite 8, Zeile 1 - 10. -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 98/06682

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9746094 A	11-12-1997	DE 19622355 A	11-12-1997
		AU 2960097 A	05-01-1998
WO 9408455 A	28-04-1994	AT 169452 T	15-08-1998
		AU 679692 B	10-07-1997
		AU 5111593 A	09-05-1994
		BG 99551 A	29-02-1996
		CA 2143867 A	28-04-1994
		CN 1085381 A	20-04-1994
		CZ 9500817 A	17-01-1996
		DE 69320356 D	17-09-1998
		EP 0663795 A	26-07-1995
		ES 2120514 T	01-11-1998
		HU 71858 A, B	28-02-1996
		IL 107208 A	13-07-1997
		JP 8502077 T	05-03-1996
		NZ 256415 A	26-03-1996
		PL 308258 A	24-07-1995
		SG 49706 A	15-06-1998
		SK 45095 A	11-07-1995
		US 5665369 A	09-09-1997
		ZA 9307406 A	26-04-1994
US 5645847 A	08-07-1997	US 5650163 A	22-07-1997
		US 5645843 A	08-07-1997
		US 5650161 A	22-07-1997
		US 5643590 A	01-07-1997
		AU 600047 B	02-08-1990
		AU 8149687 A	26-05-1988
		BG 48206 A	14-12-1990
		CA 1336390 A	25-07-1995
		CS 8708430 A	15-01-1991
		DD 266956 A	19-04-1989
		DD 276022 A	14-02-1990
		DE 3783728 A	04-03-1993
		DK 614087 A	25-05-1988
		EG 18634 A	30-08-1993
		EP 0268925 A	01-06-1988
		ES 2053506 T	01-08-1994
		FI 875162 A	25-05-1988
		GR 3006942 T	30-06-1993
		IE 60225 B	15-06-1994
		IN 168522 A	20-04-1991
		JP 2776816 B	16-07-1998
		JP 63198602 A	17-08-1988
		KR 9509522 B	23-08-1995
		TR 24899 A	01-07-1992
		ZA 8708776 A	19-05-1988
EP 0596203 A	11-05-1994	DE 4226753 A	17-02-1994
		AU 4457293 A	17-02-1994
		CA 2103961 A	14-02-1994
		JP 6172160 A	21-06-1994
		MX 9304658 A	28-02-1994
		NO 932875 A	14-02-1994
		US 5641516 A	24-06-1997
EP 0358107 A	14-03-1990	DE 3830355 A	15-03-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06682

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0358107 A		JP 2107261 A	19-04-1990
DE 3247918 A	28-06-1984	KEINE	
US 4279579 A	21-07-1981	DE 2853054 A	12-06-1980
		DE 2941802 A	30-04-1981
		AT 2205 T	15-01-1983
		EP 0012192 A	25-06-1980
		JP 1438185 C	19-05-1988
		JP 55081116 A	18-06-1980
		JP 62043732 B	16-09-1987
WO 9325074 A	23-12-1993	AU 4528693 A	04-01-1994
		CA 2137773 A	23-12-1993
		CN 1082814 A	02-03-1994
		EP 0645961 A	05-04-1995
		HU 70290 A	28-09-1995
		JP 7507803 T	31-08-1995