

(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
9. März 2017 (09.03.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/036755 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 2/22 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)
C08F 18/00 (2006.01) *C08F 12/00* (2006.01)
C08F 20/00 (2006.01) *A01N 43/56* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/069047

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. August 2016 (10.08.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15183408.2 2. September 2015 (02.09.2015) EP

(71) Anmelder: LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
[DE/DE]; Kennedyplatz 1, 50569 Köln (DE).

(72) Erfinder: UHR, Hermann; Christian Hess Str. 81, 51373
Leverkusen (DE). JAETSCH, Thomas; Max-Wallraf-Str.
4 b, 50933 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2017/036755 A1

(54) Title: PENFLUFEN POLYMER PARTICLES

(54) Bezeichnung : PENFLUFENHALTIGE POLYMERPARTIKEL

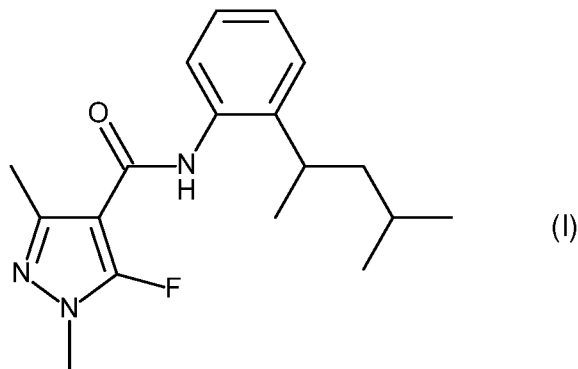
(57) Abstract: The invention relates to penflufen-containing polymer particles, to penflufen-containing agents which contain said polymer particles, to methods for producing same, and to the use thereof for protecting technical materials, in particular wood, wood products, and wood-plastic composites.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft penflufenhaltige Polymerpartikel, diese enthaltende penflufenhaltige Mittel, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Schutz von technischen Materialien, insbesondere von Holz, Holzprodukten und Holz-Plastik- Kompositen.

Penflufenhaltige Polymerpartikel

Die Erfindung betrifft penflufenhaltige Polymerpartikel, diese enthaltende penflufenhaltige Mittel, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Schutz von technischen Materialien, insbesondere von Holz, Holzprodukten und Holz-Plastik-
5 Kompositen.

Penflufen (N-(2-[1,3-Dimethylbutylphenyl]-5-fluor-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, CAS Nr. 494793-67-8) ist ein fungizider Wirkstoff aus der Klasse der Pyrazolyl-carboxanilide der Formel (I) und aus der WO 20031010149 A1 bekannt.



10 Aus der WO 2012055673 A1 und der WO 2012055674 A1 ist bekannt, dass Penflufen insbesondere zur Bekämpfung von holzerstörende Pilzen genutzt werden kann.

Die Verkapselung fungizider Wirkstoffe kann aus verschiedenen Gründen sinnvoll sein. Neben der Möglichkeit, dosiert Wirkstoffe freizusetzen und damit den Langzeitschutz der Fungizide zu verlängern, kann auch die Reduktion an organischen Lösungsmitteln oder
15 Emulgatoren ein Grund sein, wie aus der EP 1742531 B1 bekannt ist.

Die EP 1742531 B1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung verkapselter wasser-unlöslicher Fungizide, bei dem über eine klassische radikalische Emulsionspolymerisation, die Fungizide in den Monomeren gelöst und dann die Monomere polymerisiert werden. Bei der klassischen Emulsionspolymerisation werden Wasser,
20 Monomer oder Monomermischungen, gegebenenfalls Tenside, Schutzkolloide und ein wasserlöslicher Initiator emulgiert und diese Emulsion polymerisiert. Hierbei findet die Polymerisation in der Wasserphase oder in Micellen des Tensids statt. Das Monomer wird über die Wasserphase aus den Öltröpfen kontinuierlich für die Polymerisation nachgeliefert. Nachteilig an dem aus der EP 1742531 B1 bekannten Verfahren ist, dass
25 Penflufen nach diesem Verfahren nicht verkapselt werden kann, da eine zu große Menge an kristallisiertem Penflufen oder mit dem Polymeren verklebtes Penflufen entsteht.

Es bestand daher weiterhin Bedarf nach stabilen, penflufenhaltigen Polymerpartikeln.

Überraschend wurde jetzt gefunden, dass stabile, penflufenhaltige Polymerpartikel hergestellt werden können, wenn öllösliche radikalische Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation eingesetzt werden.

- 5 Gegenstand der Erfindung sind daher penflufenhaltige Polymerpartikel, die durch Polymerisation mindestens eines ethylenisch, ungesättigten Monomers in Gegenwart von Penflufen oder dessen Salze und Säureadditionsverbindungen und in Gegenwart eines öllöslichen radikalischen Initiators, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Hilfsstoffe, in einer Öl-in-Wasser Emulsionspolymerisation, hergestellt werden.
- 10 Wenn in der Anmeldung auf penflufenhaltige Polymerpartikel bezug genommen wird, sind dies Polymerpartikel enthaltend Penflufen oder dessen Salze und Säureadditionsverbindungen.

- Penflufen kann erfindungsgemäß sowohl als Racemat, in enantiomerenreiner Form oder als angereichertes Enantiomergemisch eingesetzt werden. Auch eine Verwendung als
- 15 Salz oder Säureadditionsverbindung ist möglich, wobei unter Salzen insbesondere Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Zink-, Aluminium-, Eisen- und Kupfer-Salze verstanden wird und unter Säureadditionsverbindungen insbesondere Addukte mit Halogenwasserstoffsäuren, z.B. Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, Carbonsäuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure und Oxalsäure, Sulfonsäuren, wie z.B. p-
- 20 Toluolsulfonsäure sowie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure verstanden wird. Bevorzugt wird Penflufen eingesetzt.

Die ethylenisch, ungesättigten Monomeren können entweder als Reinstoffe oder als Mischungen aus mehreren ethylenisch, ungesättigten Monomeren bestehen.

- Bevorzugt handelt es sich um neutrale, ungeladene, ethylenisch ungesättigten Monomere,
- 25 die die Bezeichnung M1 erhalten.

- Geeignete Monomere M1 umfassen bevorzugt vinylaromatische Monomere wie Styrol, Divinylbenzol, Ester monoethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 und insbesondere 3 oder 4 C-Atomen mit C₁-C₂₀-Alkanolen oder mit C₅-C₈-Cycloalkanolen, insbesondere die Ester der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Crotonsäure,
- 30 die Diester der Maleinsäure, der Fumarsäure und der Itaconsäure und besonders bevorzugt die Ester der Acrylsäure mit C₁-C₁₈-Alkanolen (= C₁-C₁₈-Alkylacrylate) wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 3-Propylheptylacrylat und Stearylacrylat sowie die Ester

- der Methacrylsäure mit C₁-C₁₈-Alkanolen wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat und Stearylmetacrylat. Geeignete Monomere M1 sind außerdem Vinyl- und Allylester aliphatischer Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat sowie die Vinylester der Versatic[®]-Säuren (Vinylversatate), Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, konjugierte Diolefine wie Butadien und Isopren, sowie C₂-C₆-Olefine, wie Ethylen, Propen, 1-Buten und n-Hexen. Bevorzugte Monomere sind vinylaromatische Monomere, insbesondere Styrol, Divinylbenzol, C₁-C₂₀-Alkylacrylate, insbesondere C₁-C₁₈-Alkylacrylate und C₁-C₁₈-Alkylmethacrylate.
- 5
- 10 Des Weiteren eignen sich als Monomere M1 auch Amide der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylamid und Methacrylamid, ethylenisch ungesättigte Nitrile wie Methacrylnitril und Acrylnitril, Hydroxyalkylester der vorgenannten α,β -ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Monocarbonsäuren und der C₄-C₈-Dicarbonsäuren insbesondere Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2- und 3-Hydroxypropylacrylat, 2- und 3-Hydroxypropylmethacrylat, Ester der vorstehend genannten monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C₂-C₄-Polyalkylenglykolen, insbesondere die Ester dieser Carbonsäuren mit Polyethylenglykol oder Alkyl-Polyethylenglykolen, wobei der (Alkyl)polyethylenglykol-Rest üblicherweise ein Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 3000 g/mol aufweist.
- 15
- 20 Weitere Monomere M1 sind N-Vinylamide wie N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol und N-Vinylcaprolactam.

Im Allgemeinen baut sich das Polymer aus mindestens 60 Gew. % Monomeren M1 auf, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren auf. Bevorzugt besteht der Anteil an Monomeren M1 mindestens 70 Gew. %, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew. %.

25

- Zusätzlich zu den Monomeren M1 können gegebenenfalls auch ethylenisch, ungesättigte Monomere mit anionischen oder kationischen Gruppen, also geladene, ethylenisch, ungesättigte Monomere mit einpolymerisiert werden. Die ethylenisch, ungesättigten Monomeren mit anionischen oder kationischen Gruppen erhalten die Bezeichnung M2.
- 30
- Zu den Monomeren M2 zählen insbesondere monoethylenisch ungesättigte Monomere, die wenigstens eine anionische Gruppe aufweisen, insbesondere Monomere, die wenigstens eine Säuregruppe, vorzugsweise wenigstens eine Sulfonsäuregruppe, eine Phosphonsäuregruppe oder ein oder zwei Carbonsäuregruppen aufweisen, sowie die Salze der Monomeren insbesondere die Alkalimetallsalze, z. B. die Natrium- oder

Kaliumsalze sowie die Ammoniumsalze. Des Weiteren ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren insbesondere Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acryloxyethansulfonsäure und 2-Methacryloxyethansulfonsäure, 3-Acryloxy- und 3-Methacryloxypropansulfonsäure, Vinylbenzolsulfonsäure und deren Salze, ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren wie Vinylphosphonsäure und Vinylphosphonsäure-dimethylester und deren Salze und α,β -ethylenisch ungesättigte C_3 - C_8 -Mono- und C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Bevorzugt werden als Monomere M2 α,β -ethylenisch ungesättigte C_3 - C_8 -Mono- und C_4 - C_8 -Dicarbonsäuren eingesetzt.

- 10 Zu den Monomeren M2 können weiterhin insbesondere monoethylenisch ungesättigte Monomere zählen, die wenigstens eine kationische Gruppe und/oder wenigstens eine im wässrigen protonierbare Gruppe aufweisen. Zu den kationischen Monomeren M2 zählen insbesondere solche, die eine protonierbare Aminogruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine protonierbare Iminogruppe oder eine quaternisierte Iminogruppe aufweisen.
- 15 Beispiele für Monomere M2 mit einer protonierbaren Iminogruppe sind N-Vinylimidazol und Vinylpyridine. Beispiele für Monomere M2 mit einer quaternisierten Iminogruppe sind N-Alkylvinylpyridiniumsalze und N-Alkyl-N'-vinylimidazoliumsalze wie N-Methyl-N'-vinylimidazoliumchlorid oder Methosulfat.

Beispiele für Monomere M2 mit protonierbaren Aminogruppen sind beispielsweise und vorzugsweise 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylamid, 3-(N,N-Dimethylamino)propylacrylamid, 3-(N,N-Dimethylamino)propylmethacrylamid, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylamid, sie können beispielsweise vorliegen als Cl^- , HSO_4^- , $1/2 SO_4^{2-}$ oder $CH_3OSO_3^-$ -Salze. Monomere mit quartären Ammoniumverbindungen sind beispielsweise und vorzugsweise 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylat-Chlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylmethacrylat-Chlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)-ethylmethacrylamid-Chlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propylacrylamid-Chlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium) propylmethacrylamid-Chlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)-ethylacrylamid-Chlorid, sowie die entsprechenden Methosulfate und Sulfate.

- 30 Der Anteil der Monomere M2 ist vorzugsweise nicht größer als 35 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht größer als 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren. Ganz besonders bevorzugt wird 80 Gew. % bis 99.9 Gew. % Monomere M1 und 0,1 Gew.% bis 20 Gew. % Monomere M2, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Menge an geladenen Monomeren M2 im Polymer kleiner als 0,01 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Monomeren.

Als radikalischer, öllöslicher Initiator können öllösliche Per-, Oxo- und Azoverbindungen, verwendet werden, die einzeln oder auch als Gemische eingesetzt werden können. Hierzu zählen Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis-isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid, 1,1'-Azobis(1-cyclohexanarbonitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyroamidin)dihydrochlorid, und 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, organische oder anorganische Peroxide wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctano-ylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(o-toluyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den radikalischen Initiatoren um 2,2'-Azobis-isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) oder Gemische dieser Initiatoren. Die radikalischen Initiatoren werden im Allgemeinen in einer Menge von 0,1 Gew. % bis 5 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge Monomeren eingesetzt. Bevorzugt wird der radikalische Initiator in einer Menge von 0,1 Gew. % bis 3 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren eingesetzt.

Zudem können gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe wie z.B. Costabilisatoren, oberflächenaktive Substanzen, wie z.B. Schutzkolloide und niedermolekulare Emulgatoren, Lösungsmittel und Weichmacher eingesetzt werden. Falls Hilfsstoffe eingesetzt werden, sind dies bevorzugt Costabilisatoren, Emulgatoren und Lösungsmittel.

Die gegebenenfalls eingesetzten Costabilisatoren sind Stoffe, die die Mikroemulsion gegen Ostwaldreifung stabilisieren und eine sehr geringe Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase aufweisen. Bevorzugt handelt es sich um langkettige, lineare, cyclische oder verzweigte, aliphatische Kohlenwasserstoffe ausgewählt aus der Gruppe C₁₄-C₂₅-Alkane und C₁₄-C₂₅-Cycloalkane. Besonders bevorzugt handelt es sich um C₁₄-C₁₈-Alkane und C₁₄-C₁₈-Cycloalkane, wie ganz besonders bevorzugt um Tetradecan, Pentadecan, Hexadecan, Heptadecan, Octadecan und Nonadecan oder Gemische aus diesen Costabilisatoren.

Wenn Costabilisatoren eingesetzt werden, dann liegt die Menge im Allgemeinen zwischen 0,05 bis 20 Gew.%, bevorzugt zwischen 0,1 bis 15 Gew.% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 10 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

- 5 Als Lösungsmittel und Weichmacher können im Allgemeinen alle Stoffe eingesetzt werden, die sich gegenüber den Monomeren, dem entstandenen Polymeren und dem Penflufen inert verhalten.

Als bevorzugte Lösungsmittel werden inerte, dipolare, aprotische, organische Lösungsmittel, wie insbesondere Ester zweiwertiger Carbonsäuren, beispielsweise und
10 vorzugsweise Mischungen enthaltend Diisobutyladipat, Diisobutylglutarat, Diisobutylsuccinat (z.B. Rhodiasolv DIB), wie auch Benzylalkohol, Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, eingesetzt.

Als Weichmacher werden bevorzugt Phthalate, wie insbesondere Diethylhexylphthalat (DEHP), Dibutylphthalat (BBP), Diisononylphthalat (DINP), Diisodecylphthalat (DIDP),
15 Diisooctylphthalat (DNOP), Diisobutylphthalat (DIBP), Diisoheptylphthalat, Diisoheptylphthalat, Di-n-octylphthalat, Diisoundecylphthalat, Diisotredodecylphthalate; Adipate, wie insbesondere Diethylhexyladipat (DEHA), Diisooctyladipat, Diisononyladipat, Polyester der Adipinsäure oder Glutarsäure, wie insbesondere Ultramoll IV® der Lanxess
20 Deutschland GmbH; Trialkylester der Zitronensäure oder acetylierte Trialkylester der Zitronensäure, wie insbesondere Acetyltributylcitrat (ATBC); Ester der Trimellitsäure, wie insbesondere Tri(2-ethylhexyl)trimellitat, Tri(isooctyl)trimellitat, Triisononyl)trimellitat; 1,2-Dicyclohexylbasierte Weichmacher, wie insbesondere 1,2-Cyclohexandicarbon- säurenonylester (Hexamoll®, DINCH); Alkylsulfonsäureester des Phenols, wie insbesondere Mesamoll® der Lanxess Deutschland GmbH (CAS-Nr 091082-17-6);
25 Acetylierte Mono- und Diglyceride; Benzoessäurediester, wie insbesondere Dialkylenglycolen, wie insbesondere Dipropylenglycoldibenzoat oder Isononylbenzoat; Trimethylolpropanester wie insbesondere Trimethylolpropan-benzoat-2-ethylhexanoat-Gemische; Dialkylester der Terephthalsäure, wie insbesondere Di-2-ethylhexyl- terephthalat, eingesetzt.

30 Als oberflächenaktive Substanzen zählen sowohl Schutzkolloide als auch niedermolekulare Emulgatoren, wobei letztere im Unterschied zu den Schutzkolloiden vorzugsweise ein Molekulargewicht unterhalb von 2000 g/mol, insbesondere unterhalb 1000 g/mol (Massenmittel) aufweisen. Die Schutzkolloide und niedermolekularen Emulgatoren können sowohl kationischer, anionischer, neutraler als auch zwitterionischer
35 Natur sein.

Beispiele für anionische oberflächenaktive Substanzen sind anionische niedermolekulare Emulgatoren wie beispielsweise und vorzugsweise Alkylphenylsulfonate, Phenylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylphenoethersulfate, Alkylpolyglykol-etherphosphate, Alkyldiphenylethersulfonate, Polyarylphenyletherphosphate, Alkylsulfo-
5 succinate, Olefinsulfonate, Paraffinsulfonate, Petroleumsulfonate, Tauride, Sarkoside, Fettsäuren, Alkyl-naphthalinsulfonsäuren, Naphthalinsulfonsäuren, einschliesslich ihrer Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und Amin-Salze.

Anionische Schutzkolloide sind beispielsweise und vorzugsweise Ligninsulfonsäuren, Kondensationsprodukte sulfonierter Naphthaline mit Formaldehyd oder mit Formaldehyd
10 und Phenol und gegebenenfalls Harnstoff sowie Kondensationsprodukte aus Phenol-sulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff, Lignin-Sulfit-Ablauge und Ligninsulfonate sowie Polycarboxylate wie Polyacrylate, Maleinsäureanhydrid/Olefin-Copolymere sowie die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und Amin-Salze der vorgenannten Schutzkolloide. Nichtionische Schutzkolloide sind beispielsweise und vorzugsweise Polyethylenglykol,
15 Polypropylenglykol, Polyethylenglykolpolypropylenglykol-Blockcopolymere, Polyethylenglykolalkylether, Polypropylenglykolalkylether, Polyethylenglykolpolypropylen-glykoether-Blockcopolymere und deren Gemische.

Weitere, höhermolekulare Schutzkolloide, sind beispielsweise und vorzugsweise Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige
20 Polymere, wie Gummi Arabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephale und Lecithine und synthetische Phospholipid sowie Paraffinöle.

Nichtionische niedermolekulare Emulgatoren sind beispielsweise und vorzugsweise Alkylphenolalkoxylate, Alkoholalkoxylate, Fettaminalkoxylate, Polyoxyethylenglycerolfettsäureester, Rizinusölalkoxylate, Fettsäurealkoxylate, Fettsäureamidalkoxylate,
25 Fettsäurepolydiethanolamide, Lanolinethoxylate, Fettsäurepolyglykolester, Isotridecylalkohol, Fettsäureamide, Methylcellulose, Fettsäureester, Silicon-Öle, Alkylpolyglykoside und Glycerolfettsäureester.

Kationische niedermolekulare Emulgatoren sind beispielsweise und vorzugsweise quartäre Ammoniumsalze, z. B. Trimethyl- und Triethyl-C₆-C₃₀-alkylammoniumsalze, wie Cocotrimethylammoniumsalze, Trimethylcetylammmoniumsalze, Dimethyl- und Diethyl-di-C₄-C₂₀-alkylammoniumsalze, wie Didecyldimethylammoniumsalze und Dicocodimethylammoniumsalze, Methyl- und Ethyl-tri-C₄-C₂₀-alkylammoniumsalze, wie Methyltrioctylammoniumsalze, C₁-C₂₀-Alkyl-di-C₁-C₄-alkylbenzylammoniumsalze, wie
35 Triethylbenzylammoniumsalze und Cocobenzylidimethylammoniumsalze, Methyl- und

Ethyl-di-C₄-C₂₀-alkylpoly(oxyethyl)ammoniumsalze, z. B. Didecylmethylpoly(oxyethyl)ammoniumsalze, N-C₆-C₂₀-Alkylpyridiniumsalze, z. B. N-Laurylpyridiniumsalze, N-Methyl- und N-Ethyl-N-C₆-C₂₀-alkylmorpholiniumsalze, sowie N-Methyl- und N-Ethyl-N'-C₆-C₂₀-alkylimidazoliumsalze, insbesondere die Halogenide, Borate, Carbonate, Formiate, Acetate, Propionate, Hydrogencarbonate, Sulfate und Methosulfate.

Zwitterionische niedermolekulare Emulgatoren sind solche mit betainischen Strukturen. Derartige Substanzen sind dem Fachmann bekannt und können einschlägigem Stand der Technik entnommen werden (siehe beispielsweise R.Heusch, in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th. Ed. On CD-ROM, Wiley-VCH 1997, „Emulsions“, Kapitel 7, Tabelle 4).

Die Menge an niedermolekularem Emulgator liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 Gew. % bis 15 Gew. %, insbesondere im Bereich von 0,2 Gew. % bis 12 Gew. % und besonders bevorzugt 0,7 Gew. % bis 10 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren.

Zur Erhöhung der Wirksamkeit, aber auch zur Konservierung der entstandenen Suspensionen, können die penflufenhaltigen Polymerpartikel gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, Fungizide, Bakterizide, Herbizide, Insektizide oder andere Wirkstoffe enthalten. Diese Mischungen können ein noch breiteres Wirkungsspektrum besitzen. Diese Verbindungen werden wie das Penflufen in den Monomeren gelöst oder dispergiert eingesetzt. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten. Besonders günstige Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:

Triazole wie:

Azaconazol, Azocyclotin, Bitertanol, Bromuconazol, Cyproconazol, Diclobutrazol, Difenoconazol, Diniconazol, Epoxyconazol, Etaconazol, Fenbuconazol, Fenchlorazol, Fenethanil, Fluquinconazol, Flusilazol, Flutriafol, Furconazol, Hexaconazol, Imibenconazol, Ipconazol, Isozofos, Myclobutanil, Metconazol, Paclobutrazol, Penconazol, Propioconazol, Prothioconazol, Simeoconazol, (+)-cis-1-(4-chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, 2-(1-tert-Butyl)-1-(2-chlorphenyl)-3-(1,2,4-triazol-1-yl)-propan-2-ol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizol, Triticonazol, Uniconazol sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

Imidazole wie:

Clotrimazol, Bifonazol, Climbazol, Econazol, Fenapamil, Imazalil, Isoconazol, Ketoconazol, Lombazol, Miconazol, Pefurazoat, Prochloraz, Triflumizol, Thiazolcar 1-Imidazolyl-1-(4'-chlorophenoxy)-3,3-dimethylbutan-2-on sowie deren Metallsalze und Säureaddukte;

5 Pyridine und Pyrimidine wie:

Ancymidol, Buthiobat, Fenarimol, Mepanipyridin, Nuarimol, Pyroxyfur, Triamirol;

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

Benodanil, Carboxim, Carboximsulfoxid, Cyclofluramid, Fenfuram, Flutanil, Furcarbanil, Furmecycloz, Mebenil, Mepronil, Methfuroxam, Metsulfovax, Nicobifen, Pyro-carbolid,

10 Oxycarboxin, Shirlan, Seedvax;

Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafin, Naftifin, Butenafin, 3-Chloro-7-(2-aza-2,7,7-trimethyl-oct-3-en-5-in);

Sulfenamide wie:

Dichlofluanid, Tolyfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

15 Benzimidazole wie:

Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazol oder deren Salze;

Morpholinderivate wie:

20 Aldimorph, Dimethomorph, Dodemorph, Falimorph, Fenpropidin, Fenpropimorph, Tridemorph, Trimorphamid und ihre arylsulfonsauren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenylsulfonsäure;

Benzthiazole wie:

2-Mercaptobenzothiazol;

Benzthiophendioxide wie:

Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid;

25 Benzamide wie:

2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid, Tecloftalam;

Borverbindungen wie:

Borsäure, Borsäureester, Borax;

Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie:

5 Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, 1,3-Bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dione (DMDMH), Bisoxazolidine, n-Butanol-hemiformal, Cis 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantane chlorid, 1-[1,3-Bis(hydroxymethyl-2,5-dioxoimidazolidin-4-yl)]-1,3-bis(hydroxymethyl)urea, Dazomet, Dimethylolharnstoff, 4,4-Dimethyl-oxazolidine, Ethylen-glycol-hemiformal, 7-Ethylbicyclooxazolidine, Hexa-hydro-S-triazine, Hexamethylentetramin, N-Hydroxymethyl-N'-methylthioharnstoff, Methylenbismorpholin, 10 Natrium N-(Hydroxymethyl)glycinat, N-Methylolchloracetamid, Oxazolidine, Paraformaldehyd, Taurolin, Tetrahydro-1,3-oxazin, Tetra-methylol-acetylen-diharnstoff (TMAD);

Isothiazolinone wie:

15 N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-octylisothiazolinon, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylenisothiazolinon, 4,5-Benzisothiazolinon;

Aldehyde wie:

Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, β -Bromzimtaldehyd, o-Phthaldialdehyd;

Thiocyanate wie:

20 Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat;

quartäre Ammoniumverbindungen und Guanidine wie:

25 Benzalkoniumchlorid, Benzyl dimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyl dimethyldodecylammoniumchlorid, Dichlorbenzyl dimethylalkylammoniumchlorid, Didecyl dimethylammoniumchlorid, Dioctyl dimethylammoniumchlorid, N-Hexadecyltrimethylammoniumchlorid, 1 Hexadecylpyridiniumchlorid, Iminoctadine-tris(albesilat);

Phenole wie:

Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Dichlorphen, 2-Benzyl-4-chlorphenol, Triclosan, Diclosan, Hexachlorophen, p-Hydroxybenzoesäuremethylester, p-Hydroxybenzoesäureethylester, p-Hydroxybenzoe-

säurepropylester, p-Hydroxybenzoesäurebutylester, p-Hydroxybenzoesäureoctylester, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 4-(2-tert.-Butyl-4-methyl-phenoxy)-phenol, 4-(2-Isopropyl-4-methyl-phenoxy)-phenol, 4-(2,4-Dimethyl-phenoxy)-phenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze;

5 Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie:

Bronopol, Bronidox, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 1-Brom-3-chlor-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazolidinone, β -Brom- β -nitrostyrol, Chloracetamid, Chloramin T, 1,3-Dibrom-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazolidinone, Dichloramin T, 3,4-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan,
10 Halane, Halazone, Mucochlorsäure, Phenyl-(2-chlor-cyanvinyl)sulfon, Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyanvinyl)sulfon, Trichlorisocyanursäure;

Pyridine wie:

1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Cu-, Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithion, 1-Hydroxy-4-methyl-6-
15 (2,4,4-trimethylpentyl)-2(1H)-pyridin;

Methoxyacrylate oder Ähnliche wie:

Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Oryastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin, Trifloxystrobin, 2,4-dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[2-[[[1-[3-(trifluoromethyl)phenyl]ethylidene]amino]oxy]methyl]phenyl]-3H-1,2,4-
20 triazol-3-one (CAS-Nr. 185336-79-2);

Metallseifen wie:

Salze der Metalle Zinn, Kupfer und Zink mit höheren Fett-, Harz-, Naphthensäuren und Phosphorsäure wie z.B. Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, phosphat, -benzoat;

25 Metallsalze wie:

Salze der Metalle Zinn, Kupfer, Zink, sowie auch Chromate und Dichromate wie z.B. Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat;

Oxide wie:

30 Oxide der Metalle Zinn, Kupfer und Zink wie z.B. Tributylzinnoxid, Cu₂O, CuO, ZnO;

Oxidationsmittel wie:

Wasserstoffperoxid, Peressigsäure, Kalium-persulfat;

Dithiocarbamate wie:

5 Cufraneb, Ferban, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiobarbamat, Na- oder K-dimethyldithiocarbamat, Macozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram, Zineb, Ziram;

Nitrile wie:

2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

Chinoline wie:

8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

10 sonstige Fungizide und Bakterizide wie:

Bethoxazin, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon; 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethyldithiazolinon, N (2-p-Chlorbenzoyl-ethyl)-hexaminiumchlorid, 2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)-acethydroximsäure-chlorid, Tris-N-(cyclohexyldiazoniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazoniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Iprovalicarb, 15 Fenhexamid, Spiroxamin, Carpropamid, Diflumetorin, Quinoxifen, Famoxadone, Polyoxorim, Acibenzolar-S-methyl, Furametpyr, Thifluzamide, Methalaxyl-M, Benthiavalicarb, Metrafenon, Cyflufenamid, Tiadinil, Teebaumöl, Phenoxyethanol,

Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Werkstoffe.

Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen mit

20 Azaconazol, Bromuconazol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Diniconazol, Diuron, Hexaconazol, Metaconazol, Penconazol, Propiconazol, Tebuconazol, Dichlofluanid, Tolyfluanid, Fluorfolpet, Methfuroxam, Carboxin, Benzo[b]thiophen-S,S-dioxid-carbonsäurecyclohexylamid, Fenpiclonil, 4-(2,2-Difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)-1H-pyrrol-3-carbonitril, Butenafin, Imazalil, N-Methyl-isothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, N- 25 Octylisothiazolin-3-on, Dichlor-N-octylisozhiazolinon, Mercaptobenzthiazol, Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Thiabendazol, Benzisothiazolinon, Benzylalkohol-(hemi)-formal, N Methylolchloracetamid, Glutaraldehyd, Omadine, Zn Omadine, Dimethyldicarbonat, 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, Bethoxazin, o-Phthaldialdehyd, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, 1,3-Bis(hydroxymethyl)-5,5- 30 dimethylimidazolidine-2,4-dione (DMDMH), Tetra-methylol-acetylen-diharnstoff (TMAD),

Ethylenglycol-hemiformal, p-Hydroxybenzoesäure, Carbendazim, Chlorophen, 3-Methyl-4-chlorphenol, o-Phenylphenol.

Desweiteren werden neben den oben genannten Fungiziden und Bakteriziden auch gut wirksame Mischungen mit anderen Wirkstoffen hergestellt:

5 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephat, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Aldrin, Allethrin, Alpha-cypermethrin, Amidoflumet, Amitraz, Avermectin, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

10 Bacillus thuringiensis, Barthrin, 4-Bromo-2(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitril, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, Bioresmethrin, Bioallethrin, Bistrifluron, Bromophos A, Bromophos M, Bufencarb, Buprofezin, Butathiophos, Butocarboxin, Butoxycarboxim,

15 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chinomethionat, Cloethocarb, Chlordane, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methylethanimidamid, Chlorpicrin, Chlorpyrifos A, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clothiazoben, Cypophenothrin, Clofentezin, Coumaphos, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

20 Decamethrin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Dialiphos, Diazinon, 1,2-Dibenzoyl-1(1,1-dimethyl)-hydrazin, DNOC, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Difethialon, Diflubenzuron, Dimethoat, 3,5-Dimethylphenyl-methylcarbammat, Dimethyl-(phenyl)-silyl-methyl-3-phenoxybenzylether, Dimethyl-(4-Ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzylether, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

25 Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Etrimphos, Etoxazole, Etobenzanid,

30 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fensulfothion, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flucyclozurin, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flupyrazofos, Flufenzine, Flumethrin, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formethanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

Halofenocid, HCH (CAS RN: 58-89-9), Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnon, Hydropren,

Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxycarb, Iprinomectin, Iprobenfos, Isazophos, Isoamidophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoprothiolane, Isoxathion, Ivermectin,

5 Kadedrin

Lambda-Cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metalcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxiectin,

10 Naled, NI 125, Nicotin, Nitenpyram, Noviflumuron,

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Penfluron, Permethrin, 2-(4-Phenoxyphenoxy)-ethyl-ethyl-carbamate, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Prallethrin, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur,

15 Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Pyriothiobac-natrium

Quinalphos,

Resmethrin, Rotenon,

20 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinat, Taroils, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, Tetramethacarb, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiodicarb, Thiofanox, Thiazophos, Thiocyclam, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, 25 Transfluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazamate, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Xylylcarb, Zetamethrin;

Molluscicide:

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid;

Herbizide und Algizide:

- Acetochlor, Acifluorfen, Aclonifen, Acrolein, Alachlor, Alloxydim, Ametryn, Amidosulfuron, Amitrole, Ammonium sulfamate, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Aziprotryn, Azimsulfuron,
- 5 Benazolin, Benfluralin, Benfuresat, Bensulfuron, Bensulfid, Bentazon, Benzofencap, Benzthiazuron, Bifenox, Bispyribac, Bispyribac-Natrium, Borax, Bromacil, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butamifos, Butralin, Butylat, Bialaphos, Benzoylprop, Bromobutide, Butroxydim,
- Carbetamid, Carfentrazone-ethyl, Carfenstrol, Chlomethoxyfen, Chloramben, Chlorbromuron, Chlorflurenol, Chloridazon, Chlorimuron, Chlornitrofen, Chloressigsäure, 10 Chloransulam-methyl, Cinidon-ethyl, Chlorotoluron, Chloroxuron, Chlorpropham, Chlorsulfuron, Chlorthal, Chlorthiamid, Cinmethylin, Cinofulsuron, Clefoxydim, Clethodim, Clomazone, Chlomeprop, Clopyralid, Cyanamide, Cyanazine, Cycloat, Cycloxydim, Chloroxynil, Clodinafop-propargyl, Cumyluron, Clometoxyfen, Cyhalofop, Cyhalofop-butyl, 15 Clopyrasuluron, Cyclosulfamuron,
- Diclosulam, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Diethatyl, Difenoxuron, Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethipin, Dinitramine, Dinoseb, Dinoseb Acetate, Dinoterb, Diphenamid, Dipropetryn, Diquat, Dithiopyr, Diduron, DNOC, DSMA, 2,4-D, Daimuron, Dalapon, Dazomet, 2,4-DB, 20 Desmedipham, Desmetryn, Dicamba, Dichlobenil, Dimethamid, Dithiopyr, Dimethametryn,
- Eglinazin, Endothal, EPTC, Esprocarb, Ethalfuralin, Ethidimuron, Ethofumesat, Ethobenzanid, Ethoxyfen, Ethametsulfuron, Ethoxysulfuron,
- Fenoxaprop, Fenoxaprop-P, Fenuron, Flamprop, Flamprop-M, Flazasulfuron, Fluazifop, Fluazifop-P, Fuenachlor, Fluchloralin, Flufenacet, Flumeturon, Fluorocglycofen, 25 Fluoronitrofen, Flupropanate, Flurenol, Fluridone, Flurochloridone, Fluroxyppyr, Fomesafen, Fosamine, Fosametine, Flamprop-isopropyl, Flamprop-isopropyl-L, Flufenpyr, Flumiclorac-pentyl, Flumipropyn, Flumioxzim, Flurtamon, Flumioxzim, Flupyrsulfuron-methyl, Fluthiacet-methyl,
- Glyphosate, Glufosinate-ammonium
- 30 Haloxyfop, Hexazinon,
- Imazamethabenz, Isoproturon, Isoxaben, Isoxapyrifop, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, Isopropalin, Imazosulfuron, Imazomox, Isoxaflutole, Imazapic,

Ketospiradox,

Lactofen, Lenacil, Linuron,

MCPA, MCPA-hydrazid, MCPA-thioethyl, MCPB, Mecoprop, Mecoprop-P, Mefenacet, Mefluidid, Mesosulfuron, Metam, Metamifop, Metamitron, Metazachlor,
 5 Methabenzthiazuron, Methazol, Methoroptryne, Methyldymron, Methylisothiocyanat, Metobromuron, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron, Molinat, Monalid, Monolinuron, MSMA, Metolachlor, Metosulam, Metobenzuron,

Naproanilid, Napropamid, Naptalam, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Natriumchlorat,

Oxadiazon, Oxyfluorfen, Oxysulfuron, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl,

10 Propyzamid, Prosulfocarb, Pyrazolate, Pyrazolsulfuron, Pyrazoxyfen, Pyribenz-oxim, Pyributicarb, Pyridat, Paraquat, Pebulat, Pendimethalin, Pentachlorophenol, Pentoxazon, Pentanochlor, Petroleumöle, Phenmedipham, Picloram, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron, Prodiamine, Profoxydim, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafob, Propazine, Propham, Propisochlor, Pyriminobac-methyl, Pelargonsäure, Pyriithiobac,
 15 Pyraflufen-ethyl,

Quinmerac, Quinocloamine, Quizalofop, Quizalofop-P, Quinchlorac,

Rimsulfuron

Sethoxydim, Sifuron, Simazine, Simetryn, Sulfosulfuron, Sulfometuron, Sulfentrazone, Sulcotrione, Sulfosate,

20 Teeröle, TCA, TCA-Natrium, Tebutam, Tebuthiuron, Terbacil, Terbumeton, Terbutylazine, Terbutryn, Thiazafluron, Thifensulfuron, Thiobencarb, Thiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron, Triclopyr, Tridiphane, Trietazine, Trifluralin, Tycor, Thdiazimin, Thiazopyr, Triflusulfuron, Vernolat.

Von der Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von penflufenhaltigen
 25 Polymerpartikeln umfasst, bei dem in einer radikalischen Öl-in-Wasser Emulsionspolymerisation mindestens ein ethylenisch, ungesättigtes Monomer in Gegenwart von Penflufen oder dessen Salze und Säureadditionsverbindungen und in Gegenwart eines öllöslichen radikalischen Initiators polymerisiert wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel erfolgt
 30 üblicherweise so, dass zunächst eine Emulsion hergestellt wird. Im Allgemeinen werden

zur Herstellung dieser Emulsion zunächst die Monomeren und Penflufen oder dessen Salze und Säureadditionsverbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Hilfsstoffe, vermischt. Die Zugabe kann dabei so erfolgen, dass in einem Schritt, die vollständige Menge der Monomeren und des Penflufens zu der wässrigen Lösung gegeben wird. Sie
5 kann aber auch dosiert erfolgen. Im Falle der dosierten Zugabe erfolgt die Zugabe in der Regel mindestens über einen Zeitraum von 0,5 h. Bevorzugt erfolgt die Zugabe in einem Zeitraum von 0,5 bis 5 Stunden. Gegebenenfalls wird ein neutraler pH-Wert eingestellt. Die Öl-in-Wasser Emulsion aus Monomeren, Penflufen und gegebenenfalls niedermolekularen Emulgatoren, Schutzkolloiden und Costabilisatoren wird in der Regel
10 unter Erzeugung von hohen Scherkräften in eine Emulsion mit Partikeln der gewünschten Größe umgewandelt. Um hohe Scherkräfte zu erzeugen, werden im Allgemeinen Rotor Stator Systeme wie Ultraturrax, Ultraschall, Hochdruckdispergatoren oder axial durchströmte Düsenaggregate verwendet. Üblicherweise wird dann der radikalische Initiator zugegeben. Der radikalische Initiator kann aber genauso gut der Mischung aus
15 Monomeren und Penflufen zugesetzt worden sein, bevor die Mischung emulgiert wird. In der Regel wird die entstandene Emulsion dann erwärmt. Üblicherweise wird die erwärmte Emulsion für einen Zeitraum von 1 bis 20 Stunden, bevorzugt 8 bis 15 Stunden, nachgerührt. Die entstandene Suspension der erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel bedarf in der Regel keiner weiteren Aufarbeitung. Die wässrige
20 Suspension der erfindungsgemäßen Polymerpartikel kann daher in der vorliegenden Form zum Schutz von technischen Materialien eingesetzt werden. Die penflufenhaltigen Polymerpartikel können aber auch isoliert und getrocknet werden und dann durch Zugabe von Lösungs- und Verdünnungsmitteln zu penflufenhaltigen Mitteln verarbeitet werden oder die wässrige Suspension der erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel kann
25 durch Zugabe von Verdickungsmitteln, Entschäumern oder Gebindekonservierungsmitteln zu penflufenhaltigen Mitteln umgesetzt werden. Die Isolierung der penflufenhaltigen Polymerpartikel kann z.B. durch Filtration und Verdampfen des Wassers, beispielsweise im Sprühtrockner, erfolgen. Falls innerhalb des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens der penflufenhaltigen Polymerpartikel der pH-Wert eingestellt
30 werden muss, dann erfolgt die Einstellung des pH-Wertes üblicherweise unter Verwendung von Alkalimetallsalzen von Carbonaten Hydrogencarbonaten, Phosphaten, Hydrogenphosphaten, Dihydrogenphosphaten, Citraten oder durch Verwendung Alkalimetallverbindungen schwacher organischer Säuren.

Bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Herstellung der penflufenhaltigen Polymerpartikel
35 so, dass zunächst die wässrige Lösung, bevorzugt niedermolekulare Emulgatoren enthaltend, vorgelegt wird. Eine weitere Mischung, die die Monomeren und die Wirkstoffe, insbesondere Penflufen enthält, und gegebenenfalls weiterer Hilfsstoffe, und radikalische

Initiatoren wird dann entweder dosiert oder auch im Wesentlichen in einer Menge, zu der wässrigen Lösung gegeben. Dann wird bevorzugt der radikalische Initiator zugegeben. Bevorzugt wird danach die Emulsion unter hohen Scherkräften emulgiert, um auf die gewünschte Partikelgröße zu kommen. Die Emulsion wird vorzugsweise dann erwärmt und für einen Zeitraum von vorzugsweise 8 bis 15 Stunden nachgerührt. Bevorzugt wird die wässrige Suspension der penflufenhaltigen Polymerpartikel dann unter Verwendung von Verdickungsmitteln, Entschäumern oder Gebindekonservierungsmitteln zu penflufenhaltigen Mitteln verarbeitet.

Die Polymerisation erfolgt im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 50 °C und 90 °C. Die Polymerisation kann aber auch bei höheren oder geringeren Temperaturen durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation bei 60 °C bis 80 °C.

Im Allgemeinen werden 0,1 Gew. % bis 30 Gew. % , bevorzugt 0,2 Gew.% bis 20 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 0,5 Gew.% bis 15 Gew.% Penflufen bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren der penflufenhaltigen Polymerpartikel eingesetzt.

Die Molekulargewichte der erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel können in einem sehr breiten Bereich variieren, bevorzugt haben sie eine Molmasse von 10.000 bis 100.000 g/mol.

Die erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel weisen üblicherweise einen mittleren Teilchendurchmesser von kleiner 1,5 µm auf, bevorzugt von 100 nm bis 1 µm, besonders bevorzugt 350 nm bis 600 nm auf. Die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers erfolgt durch Laserbeugung gemäß ISO 13320-1.

Wenn innerhalb der Patentanmeldung auf eine Ölphase Bezug genommen wird, dann ist hierbei die Phase gemeint, in der sich die im Wesentlichen wasserunlöslichen, eingesetzten Verbindungen gegenseitig gelöst haben. Die Ölphase enthält im Allgemeinen das oder die Monomeren, Penflufen, radikalischer öllöslicher Initiator, ggf. einen Costabilisator, ggf. weitere Wirkstoffe und ggf. weitere Hilfsstoffe.

Die Wasserphase enthält im Allgemeinen einen oder mehrere Emulgatoren und/oder Schutzkolloide und ggf. Salze und Radikalfänger, die verhindern sollen, dass die Polymerisation in der Wasserphase startet.

Das Verhältnis von Ölphase zu Wasserphase kann in einem großen Bereich variiert werden. Im Allgemeine beträgt das Verhältnis 10:1 bis 1:10, bevorzugt 5:1 bis 1:5.

Die erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel können durch Zugabe von weiteren Hilfsmitteln, wie z.B. Lösungs- und Verdünnungsmitteln, Antioxidantien, Radikalfänger, UV-Stabilisatoren, wie UV-Absorbern und Chelatoren, Entschäumern, sowie weitere Bioziden, Verdickungsmitteln und Gebindekonservierungsmitteln zu penflufenhaltigen Mitteln umgesetzt werden oder auch direkt ohne weitere Zugabe dieser Inhaltsstoffe eingesetzt werden. Bevorzugt werden den erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikeln, Lösungs- und Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls dann Verdickungsmittel, Entschäumer und Gebindekonservierungsmittel zugesetzt.

Die penflufenhaltigen Mittel können in bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der penflufenhaltigen Polymerpartikel mit Lösungs- und Verdünnungsmitteln oder unter Druck stehenden verflüssigten Gasen, gegebenenfalls unter Verwendung von Verdickungsmitteln, Entschäumern und Gebindekonservierungsmitteln. Bevorzugt werden die penflufenhaltigen Mittel durch Zugabe von Verdickungsmitteln, Entschäumern und Gebindekonservierungsmittel zu der wässrigen Suspension der penflufenhaltigen Polymerisaten gegeben. Als Lösungs- und Verdünnungsmitteln kommen im Wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole oder Chlorethylene, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, sowie Wasser.

Als Verdickungsmittel werden beispielweise Polysaccharide, Xanthan Gum, Natrium- oder Magnesium Silicate, Heteropolysaccharide, Alginate, Carboxymethylcellulose, Gummi Arabicum oder Polyacrylsäuren eingesetzt. Bevorzugt wird als Verdickungsmittel Xanthan Gum eingesetzt.

Als Gebindekonservierungsmittel werden beispielsweise und vorzugsweise Biozide, Bakterizide und Fungizide eingesetzt.

Als Entschäumer können im Allgemeinen grenzflächenaktive Stoffe eingesetzt werden, die in der tensidischen Lösung nur schwach löslich sind. Bevorzugte Entschäumer sind solche, die sich von natürlichen Fetten und Ölen, Petroleum-Derivaten oder Siliconölen ableiten.

Die penflufenhaltige Mittel könnten auch eingefärbt werden. Als Farbstoffe können anorganische Pigmente, wie z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die penflufenhaltigen Mittel enthalten im Allgemeinen zwischen 0.1 und 90 Gewichtsprozent penflufenhaltige Polymerpartikel, vorzugsweise zwischen 2 und 75 Gewichtsprozent.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher penflufenhaltige Mittel auf Basis der erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel, enthaltend mindestens ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel, sowie gegebenenfalls Verdickungsmittel, gegebenenfalls Entschäumer und gegebenenfalls Gebindekonservierungsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Stoffe. In Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel und die penflufenhaltigen Mittel
10 zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen. Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch Penflufen vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt
15 werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen
20 beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt sind Holz, Holzprodukte und Holz-Plastik-Komposite.

Von der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen
25 penflufenhaltigen Polymerpartikel und der penflufenhaltigen Mittel zum Schutz von technischen Materialien umfasst.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirkt Penflufen gegen Pilze, insbesondere
30 Schimmelpilze, holzverfärbende und holzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen. Des Weiteren wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel und penflufenhaltigen Mittel, einen hervorragenden Schutz des Holzes gegen holzerstörende Pilze (Basidiomyceten) aufweisen.

Von der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel und der penflufenhaltigen Mittel zum Schutz von Holz, Holzprodukten und Holz-Plastik-Komposite gegen die Zerstörung durch Mikroorganismen umfasst.

5 Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Altemaria, wie *Altemaria tenuis*,

Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,

Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,

Coniophora, wie *Coniophora puetana*,

10 Fomitopsis, wie *Fomitopsis palustris*

Gloeophyllum, wie *Gloeophyllum trabeum*,

Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,

Poria, wie *Poria placenta*,

Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,

15 Polyporus, wie *Polypom versicolor*,

Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,

Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,

Stereum, wie *Stereum sanguinolentum*.

Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,

20 Escherichia, wie *Escherichia coli*,

Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,

Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

Als holzerstörende Basidiomyceten, die einen Abbau oder eine Veränderung von Holz und holzhaltigen Materialien bewirken können, seien beispielsweise und vorzugsweise

25 genannt:

Coniophora, wie Coniophora puteana,

Lentinus, wie Lentinus tigrinus, Antrodia, wie Antrodia sinuosa

Polyporus, wie Polyporus versicolor,

Gloeophyllum, wie Gloeophyllum trabeum,

5 Fomitopsis, wie Fomitopsis palustris

Poria, wie Poria placenta,

Stereum, wie Stereum sanguinolentum.

Besonders bevorzugt sind die holzerstörenden Basidiomyceten, insbesondere Holobasidiomyceten. Holzerstörende Basidiomyceten und Holobasidiomyceten sind
10 Pilze.

Die erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel zeigen eine hervorragende Wirkung gegenüber Pilzen, insbesondere gegenüber holzerstörenden Pilzen.

Von der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel und der penflufenhaltigen Mittel zum Schutz von Holz,
15 Holzprodukten und Holz-Plastik-Komposite gegen die Zerstörung durch holzerstörenden Basidiomyceten umfasst.

Ganz besonders bevorzugt wirken die penflufenhaltigen Polymerpartikel und die penflufenhaltigen Mittel gegen Arten der Gattungen Gloeophyllum, Coniophora, Coriolus, Stereum oder Poria. Noch weiter bevorzugt wirken die penflufenhaltigen Polymerpartikel
20 gegen Arten der Gattungen Coniphora oder Poria, insbesondere gegen Poria placenta und Coniphora puteana. Noch weiter bevorzugt ist die Verwendung von penflufenhaltigen Polymerpartikeln zum Schutz von Holz gegen Poria placenta.

Die erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel und penflufenhaltigen Mittel lassen sich mit Hilfe der üblicherweise verwendeten Applikationsmethoden, wie Vakuum-,
25 Doppelvakuum-, Vakuumdruck- oder Druckverfahren sehr gut in technische Materialien, insbesondere in Holz und Holzprodukte einarbeiten.

Unter Holz wird insbesondere verstanden: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzzäune, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Tischlerarbeiten und
30 Holzprodukte, die beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens lassen sich erstmals stabile penflufenhaltige Polymerpartikel herstellen. Zudem weisen die erfindungsgemäßen penflufenhaltigen Polymerpartikel und penflufenhaltigen Mittel eine gute Langzeitwirkung zum Schutz von technischen Materialien, insbesondere von Holz, Holzprodukten und

5 Holz-Plastik-Komposite auf.

Beispiele:

Alle angegebenen Teilchengrößen wurde mit einen Teilchenmessgerät Beckmann Coulter LS 13320 mit PIDS Modul gemäß ISO 13320-1 durchgeführt.

Beispiel 1

- 5 Eine Lösung von 2,88 g SDS (Na-Dodecylsulfat), 0,163 g Natriumhydrogencarbonat in 300g Wasser wird mit einer organischen Lösung bestehend aus 91,7 g Methylmethacrylat, 4,3 g Penflufen, 3,84 g Hexadecan, 1,92 g Benzylalkohol und 1,63 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) versetzt und zum Erzeugen einer Emulsion 30 min mit einem Ultraturrax (IKA T 25 digital, 11000 U/min) behandelt. Die so erhaltene Emulsion
- 10 wird in einen 500 ml Edelstahlbecher überführt und unter Rühren und Kühlung (Eisbad) 30 min mit einem Ultraschallfinger mit Ultraschall beschallt (Hielscher Ultrasonics; Ultraschallprozessor UP200St mit Sonotrode S26d7, Amplitude 90 %). Anschließend überführt man in einen 1000 ml Dreihalskolben, wäscht mit N₂ und erhitzt unter Rühren langsam auf 70 °C. Es wird bei dieser Temperatur 15 h nachgerührt. Nach Abkühlen
- 15 erhält man eine dünnflüssige, weißlich blaue Suspension mit einem Gehalt an Penflufen von 1,02 % (HPLC).

Mittlere Teilchengröße (gemessen mit Laserbeugung) 0,091 µm ; 90 % der Teilchen (Vol%) sind kleiner 0,128 µm.

Beispiel 2

- 20 Eine Lösung von 2,88 g SDS (Na-Dodecylsulfat), 0,163 g Natriumhydrogencarbonat in 200g Wasser wird mit einer organischen Lösung bestehend aus 91,7 g Methylmethacrylat, 1,92 g Divinylbenzol, 4,3 g Penflufen, 3,84 g Hexadecan und 1,63 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) versetzt und zum Erzeugen einer Emulsion 15 min durch einen Ultraturrax (IKA T 25 digital, 10800 U/min) laufen gelassen (im Kreis). Anschließend
- 25 überführt man in einen 1000 ml Dreihalskolben, wäscht mit N₂ und erhitzt unter Rühren langsam auf 70 °C. Es wird bei dieser Temperatur 15 h nachgerührt. Nach dem Abkühlen erhält man eine dünnflüssige, weiße Suspension, enthaltend 1,81 % Penflufen (HPLC).

Mittlere Teilchengröße (gemessen mit Laserbeugung) 0,571 µm; 90 % der Teilchen (Vol%) sind kleiner 1,193 µm.

Beispiel 3

Eine Lösung von 2,88 g SDS (Na-Dodecylsulfat), 0,163 g Natriumhydrogencarbonat in 200g Wasser wird mit einer organischen Lösung bestehend aus 91,7 g Methylmethacrylat, 1,92 g Divinylbenzol, 4,3 g Penflufen, 3,84 g Hexadecan und 1,63 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) versetzt und zum Erzeugen einer Emulsion 15 min durch einen Durchlaufultraturax (IKA T 25 digital / Aufsatz DK 25.11; 10800 U/min) laufen gelassen (im Kreis). Anschließend überführt man in einen 1000 ml Dreihalskolben, wäscht mit N₂ und erhitzt unter Rühren langsam auf 70 °C. Es wird bei dieser Temperatur 15 h nachgerührt. Nach dem Abkühlen erhält man eine dünnflüssige, weißliche Suspension mit einem Gehalt an Penflufen von 1,51 % (HPLC).

Mittlere Teilchengröße (gemessen mit Laserbeugung) 0,571 µm ; 90 % der Teilchen (Vol%) sind kleiner 1,193 µm.

Beispiel 4

Eine Lösung von 2,88 g SDS (Na-Dodecylsulfat), 0,163 g Natriumhydrogencarbonat in 200g Wasser wird mit einer organischen Lösung bestehend aus 45,85 g Methylmethacrylat, 45,85 g n-Buthylmethacrylat, 4,3 g Penflufen, 3,84 g Hexadecan und 1,63 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) versetzt und zum Erzeugen einer Emulsion 15 min durch einen Durchlaufultraturax (IKA T 25 digital / Aufsatz DK 25.11; 10800 U/min) laufen gelassen (im Kreis). Anschließend überführt man in einen 1000 ml Dreihalskolben, wäscht mit N₂ und erhitzt unter Rühren langsam auf 70 °C. Es wird bei dieser Temperatur 15 h nachgerührt. Nach Abkühlen erhält man eine dünnflüssige, weißlichblaue Suspension mit einem Gehalt an Penflufen von 1,44 % (HPLC).

Mittlere Teilchengröße (gemessen mit Laserbeugung) 0,365 µm ; 90 % der Teilchen (Vol%) sind kleiner 0,881 µm.

Beispiel 5

Eine Lösung von 2,88 g SDS (Na-Dodecylsulfat), 0,163 g Natriumhydrogencarbonat in 200g Wasser wird mit einer organischen Lösung bestehend aus 91,7 g Methylmethacrylat, 4,3 g Penflufen, 3,84 g Hexadecan und 1,63 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) versetzt und zum Erzeugen einer Emulsion 30 min mit einem Durchlaufultraturax (IKA T 25 digital / Aufsatz DK 25.11; 6600 U/min) behandelt. Anschließend überführt man in einen 1000 ml Dreihalskolben, wäscht mit N₂ und erhitzt unter Rühren langsam auf 70 °C. Es wird bei dieser Temperatur 15 h nachgerührt. Nach

dem Abkühlen erhält man eine dünnflüssige, weißliche Suspension mit einem Gehalt an Penflufen von 1,48 % (HPLC).

Mittlere Teilchengröße (gemessen mit Laserbeugung) 0,574 μm ; 90 % der Teilchen (Vol%) sind kleiner 1,290 μm .

5 **Beispiel 6**

Eine Lösung von 2,88 g SDS (Na-Dodecylsulfat), 0,163 g Natriumhydrogencarbonat in 200g Wasser wird mit einer organischen Lösung bestehend aus 91,7 g Methylmethacrylat, 4,3 g Penflufen, 3,84 g Hexadecan und 1,63 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) versetzt und zum Erzeugen einer Emulsion 30 min durch einen
10 Durchlaufultraturrax (IKA T 25 digital / Aufsatz DK 25.11; 14000 U/min) behandelt. Anschließend überführt man in einen 1000 ml Dreihalskolben, wäscht mit N_2 und erhitzt unter Rühren langsam auf 70 °C. Es wird bei dieser Temperatur 15 h nachgerührt. Nach dem Abkühlen erhält man eine dünnflüssige, weißliche Suspension mit einem Gehalt an Penflufen von 1,49 % (HPLC).

15 Mittlere Teilchengröße (gemessen mit Laserbeugung) 0,151 μm ; 90 % der Teilchen (Vol%) sind kleiner 0,364 μm .

Vergleichsversuch 1 (mit wasserlöslichem radikalischem Initiator)

Eine Lösung von 1,15 g SDS (Na-Dodecylsulfat), 0,163 g Natriumhydrogencarbonat und 1,63 g Natriumperoxodisulfat in 144 g Wasser wird mit einer organischen Lösung
20 bestehend aus 87,4 g Methylmethacrylat und 8,6 g Penflufen versetzt und zum Erzeugen einer Emulsion 30 min mit einem Ultraturrax (11000 U/min) behandelt. Anschließend überführt man in einen 1000 ml Dreihalskolben, wäscht mit N_2 und erhitzt unter Rühren langsam auf 70 °C. Nach ca 4 h verdickte sich die entstehenden Suspension und Penflufen kristallisierte aus. Unter dem Mikroskop sieht man eine Mischung sehr grober
25 Partikel aus verklebtem Polymer und auskristallisiertem Penflufen.

Ein unter identischen Bedingungen durchgeführter Versuch mit AIBN (Azobis(isobutyronitril)), einem öllöslichen radikalischen Initiator führt zu einer feinteiligen Suspension ohne Auskristallisation von Penflufen.

Patentansprüche

1. Penflufenhaltige Polymerpartikel, die durch Polymerisation mindestens eines ethylenisch, ungesättigten Monomers in Gegenwart von Penflufen oder dessen Salze und Säureadditionsverbindungen und in Gegenwart eines öllöslichen radikalischen Initiators in einer Öl-in-Wasser Emulsionspolymerisation hergestellt werden.
5
2. Penflufenhaltige Polymerpartikel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als ethylenisch, ungesättigte Monomeren, neutrale, ungeladene, ethylenisch ungesättigte Monomere des Typs M1 ausgewählt aus der Gruppe Styrol, Divinylbenzol, Ester monoethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 und insbesondere 3 oder 4 C-Atomen mit C₁-C₂₀-Alkanolen oder mit C₅-C₈-Cycloalkanolen, eingesetzt werden.
10
3. Penflufenhaltige Polymerpartikel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als ethylenisch, ungesättigte Monomeren, neutrale, ungeladene, ethylenisch ungesättigte Monomere des Typs M1 ausgewählt aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert.-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 3-Propylheptylacrylat, Stearylacrylat Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert.-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat und Stearylmethacrylat, Divinylbenzol und Mischungen dieser Monomeren, eingesetzt werden.
15
20
4. Penflufenhaltige Polymerpartikel gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als ethylenisch, ungesättigte Monomeren, ethylenisch, ungesättigte Monomere mit anionischen oder kationischen Gruppen des Typs M2 ausgewählt aus der Gruppe α,β -ethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Mono- und C₄-C₈-Dicarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylacrylat-Chlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylmethacrylat-Chlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)-ethylmethacrylamid-Chlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium)propylacrylamid-Chlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonium) propylmethacrylamid-Chlorid, 2-(N,N,N-Trimethylammonium)-ethylacrylamid-Chlorid, sowie die entsprechenden Methosulfate und Sulfate, eingesetzt werden.
25
30

5. Penflufenhaltige Polymerpartikel gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dass die ethylenisch, ungesättigten Monomere zusammengesetzt sind aus 80 bis 99.9 Gew. % Monomere M1 und 0,1 Gew.% bis 20 Gew. % Monomere M2, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, enthalten.
- 5
6. Penflufenhaltige Polymerpartikel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die öllöslichen Initiatoren ausgewählt sind aus der Gruppe 2,2'-Azobis-isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamid, 1,1'-Azobis(1-cyclohexanecarbonitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyroamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan) dihydrochlorid, Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(o-toluyloxy)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat und Mischungen dieser Verbindungen.
- 10
7. Penflufenhaltige Polymerpartikel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Penflufen oder dessen Salze und Säureadditionsverbindungen zwischen 0,5 bis 15 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren beträgt.
- 20
8. Penflufenhaltige Polymerpartikel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich weitere antimikrobiell wirksame Verbindungen, wie Fungizide, Bakterizide, Herbizide oder Insektizide enthalten sind.
- 25
9. Penflufenhaltige Polymerpartikel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet ist, dass die Partikel einen Durchmesser von 100 nm bis 1 µm haben.
- 30
10. Penflufenhaltige Mittel enthaltend penflufenhaltige Polymerpartikel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend mindestens ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel.

11. Verfahren zur Herstellung von penflufenhaltigen Polymerpartikeln aus Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein ethylenisch, ungesättigtes Monomer in Gegenwart von Penflufen oder dessen Salze und Säureadditionsverbindungen und in Gegenwart eines öllöslichen radikalischen Initiators in einer Öl-in-Wasser Emulsionspolymerisation polymerisiert wird.
5
12. Verfahren zur Herstellung von penflufenhaltigen Polymerpartikeln gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei einer Temperatur von 50°C bis 90°C durchgeführt wird.
13. Verfahren zur Herstellung von penflufenhaltigen Polymerpartikeln gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Costabilisatoren langkettige, lineare oder verzweigte oder cyclische, aliphatische Kohlenwasserstoffe ausgewählt aus der Gruppe C₁₄-C₂₅-Alkane und C₁₄-C₂₅-Cycloalkane oder deren Gemische eingesetzt werden.
10
14. Verwendung der penflufenhaltigen Polymerpartikel gemäß der Ansprüche 1 bis 10 und der penflufenhaltigen Mittel gemäß Anspruch 11 zum Schutz von technischen Materialien.
15
15. Verwendung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das technische Material Holz, Holz-Plastik-Kompositen und/oder ein Holzprodukt ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/069047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08F2/22 C08F18/00 C08F20/00 C08F10/00 C08F12/00
 A01N43/56
 ADD.
 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)
 C08F A01N

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 443 927 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 25 April 2012 (2012-04-25) the whole document -----	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 24 October 2016	Date of mailing of the international search report 03/11/2016
-------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lux, Rudolf
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/069047

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2443927	A1	NONE	25-04-2012

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/069047

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F2/22 C08F18/00 C08F20/00 C08F10/00 C08F12/00 A01N43/56 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F A01N Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 443 927 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 25. April 2012 (2012-04-25) das ganze Dokument -----	1-15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. Oktober 2016		03/11/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lux, Rudolf

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/069047

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2443927	A1	25-04-2012	KEINE
