



## Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

209 950

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

A 01 N 25/04

A 01 N 25/02

A 01 N 47/18

## AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2528 570  
(31) 2241/82(22) 07.07.83  
(32) 09.07.82(44) 30.05.84  
(33) HU

(71) siehe (73)

(72) SZEGO, ANDRÁS, DIPL.-ING.; PÉTERDI, VIKTÓRIA, DIPL.-ING.; KOVÁTS, FERENC;

SÓS, JÓZSEF, DIPL.-ING.; HU;

RÁCZ, ISTVÁN, DIPL.-LANDW.; ÁNGYÁN, SÁNDOR, DIPL.-LANDW.; MÁRMAROSI, KATALIN, DIPL.-ING.; HU;

(73) CHINOIN GYÓGYSZER- ÉS VEGYÉSZETI TERMÉKEK GYÁRA R. T.; BUDAPEST, HU

## (54) STABILISIERTE PFLANZENSCHUTZMITTEL-SUSPENSION

(57) Die Erfindung betrifft eine Pflanzenschutzmittel-Suspension, die sich durch eine hohe Stabilität auszeichnet. Sie enthält erfindungsgemäß 10–60 Gew.-% eines oder mehrerer Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, 30–5 Gew.-% ölige Phase, 0–10 Gew.-% Emulgiermittel, 10–20 Gew.-% üblicher Hilfsstoffe und als bis zu 100% noch erforderlichen Anteil Wasser. Bei steigender Feststoffkonzentration wird eine geringer werdende Ölkonzentration gewählt. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Suspension, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zu der den Wirkstoff und die wasserlöslichen Hilfsstoffe (oberflächenaktive Stoffe, Emulgiermittel, Dispergiermittel, zum Einstellen der Viskosität dienende Stoffe und Schutzkolloide) in entsprechend feiner Verteilung enthaltenden Suspension die das Öl und gegebenenfalls Emulgator und/oder Wasser enthaltenden Phase gibt und die beiden Phasen in einem eine starke Scherkraft ausübenden Mischer miteinander vermischt und zu der erhaltenen stabilisierten Suspension gewünschtenfalls weitere Hilfsstoffe zugibt.

Stabilisierte Pflanzenschutzmittel-Suspension und Verfahren zur Herstellung derselben

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft eine stabilisierte Pflanzenschutzmittel-Suspension und ein Verfahren zum Herstellen derselben.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Es ist bekannt, daß von den verschiedenen Verfahren zum Ausbringen von Pflanzenschutzmitteln das Spritzen am verbreitetsten ist. Das den für die gewünschte Wirkung erforderlichen Wirkstoff enthaltende Präparat wird in einer Flüssigkeit, zweckmäßig in Wasser, verteilt. Der in Wasser unlösliche Wirkstoff wird, nachdem er in entsprechend feinverteilte Form gebracht wurde, in Form einer Suspension versprüht.

Die Herstellung der Spritzbrühe erfordert große Sorgfalt. Es ist außerordentlich wichtig, daß der Wirkstoff in der Spritzbrühe gleichmäßig verteilt vorliegt. Um dies zu gewährleisten, werden unterschiedliche Netzmittel und/oder Dispergiermittel verwendet. Diese Stoffe werden zum Teil bei der Erzeugung der Pflanzenschutzmittel zugesetzt, zum Teil bei der Herstellung der Spritzbrühe als sog. Tankadditiva zugesetzt. Als Tankadditiva werden auch wirkungssteigernde Stoffe eingesetzt. Zu diesen gehören u. a. verschiedene Öle, die das Haften der Wirkstoffe an den Pflanzenteilen und/oder die Aufnahme der Wirkstoffe verbessern (GB-PS 1 190 614). Die zum Spritzen vorgesehenen wasserunlöslichen Wirkstoffe gelangen in zwei Formen in den Handel: als sog. benetzbare Spritzpulver (WP) und als sog. stabile Suspensionen (FW), und zwar werden letztere vor allem wegen ihrer leichten Verdünnbarkeit, aber auch weil sie nicht stauben, in zunehmendem Umfang verwendet.

Es ergeben sich hierbei jedoch Schwierigkeiten, da die unlöslichen Wirkstoffe zum Absetzen neigen. Die Suspensionsstabilität kann allerdings mittels verschiedener Zusätze erhöht werden. Die als stabile Emulsionen formulierten Mittel enthalten außer dem feinverteilten, staubfein gemahlten festen Wirkstoff noch die folgenden Stoffe:

Dispergiermittel

Netzmittel

Gefrierschutzmittel

die Konsistenz (Schüttbarkeit) verbessernde Mittel.

Diese Zusätze sind sämtlich wasserlösliche Feststoffe oder Flüssigkeiten. Eine den Forderungen der Praxis restlos entsprechende Stabilität wird jedoch auch hierbei nicht erzielt.

Ziel der Erfindung:

Mit der Erfindung sollen die Mängel des Standes der Technik beseitigt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde eine Pflanzenschutzmittel-Suspension bereitzustellen, die äußerst stabil ist und außerdem bei ihrer Anwendung die Wirkstoffentfaltung verbessert.

Es wurde gefunden, daß die diskrete Vereinzelung der Teilchen des Feststoffes und ihre Schwebefähigkeit in Wasser durch eine geeignet gewählte, in Wasser ebenfalls nicht lösliche, aber zu feinen Tropfen emulgierte Flüssigkeit erhöht wird, wodurch natürlich auch die Lagerfähigkeit des Präparates und die (im folgenden näher erläuterte) Dauerstabilität nach längerer Lagerung wesentlich verbessert wird.

Es handelt sich demnach um ein Zweiphasensystem, das wenigstens drei Komponenten enthält. Für diese ist charakteristisch, daß die eine Phase von dem im dispergierten Zustand vorliegenden festen Wirkstoff und die andere Phase von einer aus wenigstens zwei Komponenten bestehenden Emulsion gebildet wird. Die Ausdrücke Phase und Komponente werden hier in dem Sinne verstanden, daß als Phase die sich im Aggregatzustand makroskopisch unterscheidenden Bestandteile, als Komponente die Stoffart definiert sind. Die als Phase bezeichnete Emulsion besteht natürlich aus zwei miteinander nicht oder nur sehr beschränkt mischbaren Flüssigkeiten, von denen die eine in Gestalt feiner Tropfen gleichmäßig in der anderen verteilt ist. Im Sinne der oben gegebenen Definition ist das System makroskopisch als eine Phase zu betrachten.

Die physikalischen und chemisch-physikalischen Eigenschaften werden einesteils von der Formulierung des Pflanzenschutzmittels, zum anderen von der unmittelbaren landwirtschaftlichen Anwendung bestimmt. Maßzahlen für diese Eigenschaften sind die mit der Stabilität des Systems zusammenhängenden Parameter und rheologischen Kennwerte.

Es wurde festgestellt, daß die Teilchengrößenverteilung der die Phasen bildenden Komponenten dann optimal ist, wenn die Teilchengröße der festen Phase und die der in der Emulsion befindlichen dispergierten Phase in eine Größenordnung fällt; im Optimalfall ist die durchschnittliche Teilchengröße identisch oder annähernd identisch.

Es wurde ferner gefunden, daß mehrere Vorteile eintreten, wenn man als die Stabilität der Suspoemulsion erhöhende wasserunlösliche Flüssigkeit ein Öl, zweckmäßig Paraffinöl, einsetzt: die Suspensionsstabilität des Pflanzenschutzmittels wächst, die Haftfähigkeit des Mittels auf der Pflanze ist besser, und auch die bereits erwähnte Additivwirkung tritt ein. Als Öl kann pharmazeutisches Weißöl verwendet werden.

Gemäß der Erfindung ist die Pflanzenschutz-Emulsion wie folgt zusammengesetzt:

|                                   |               |
|-----------------------------------|---------------|
| Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff(e) | 10-60 Gew.-%  |
| Öl(e)                             | 5-30 Gew.-%   |
| Emulgator(en)                     | 0-10 Gew.-%   |
| Hilfsstoff(e)                     | 10-20 Gew.-%  |
| Wasser                            | ad 100 Gew.-% |

Hierbei gehört zu einer steigenden Feststoffkonzentration eine geringer werdende Ölkonzentration.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen haben eine ausgezeichnete physikalische und chemisch-physikalische Stabilität. Sie können mit oder ohne Wasserzusatz verwendet werden.

Um eine optimale Teilchenverteilung in der dispersen Phase der Emulsion zu erzielen, werden oberflächenaktive Stoffe geeigneter Qualität zugesetzt und/oder große Scherkräfte ausübende Maschinen (Umfangsgeschwindigkeit wenigstens 5 m/s) eingesetzt.

Als Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe kommen die folgenden in Frage:

a) nicht-systemische Fungizide, wie Dithiocarbamate und Thiuramsulfide (z.B. Basfungin, Dithane 445, TMTD), N-Tri-chlormethylmercapto-Verbindungen, wie Phthalimid-Derivate (z.B. Captan), Sulfonamid-Derivate (z.B. Euparen), Imidazol- und Guanidin-Derivate (z.B. Dodin), aromatische Nitrile (z.B. Delan), aromatische Nitroverbindungen (z.B. Botran), sonstige nicht-systemische organische Fungizide (z.B. chloranilinsubstituierte Heterocyclen), kupfer- und schwefelhaltige anorganische Fungizide (z.B. Morestan).

b) systemische Fungizide

Benzimidazol-Derivate (z.B. Benomil, BCM),  
Anilide (z.B. Mebenil),  
Pyrimidin-Derivate (z.B. Ethirimol),  
Morpholin-Derivate (z.B. Calixin),  
Piperazin-Derivate (z.B. Triforin),  
Phosphorsäureester-Derivate (Pyrazophos).

Herbizide

Systemische Herbizide:

halogenierte aliphatische Säuren (z.B. Na-Ta),  
Phenoxyalkancarbonsäuren und ihre Derivate (z.B. 2,4 D),  
Phenoxyäthanol-Derivate (z.B. 2,4-Des),  
aromatische Carbonsäuren und ihre Derivate (z.B. Amiben, Bromoximil),  
Carbamate (z.B. TPC),

Thiolcarbamate (z.B. EPTC),  
Carbamid-Derivate (z.B. TPC),  
Thiocarbamate (z.B. EPTC),  
substituierte Pyridazone (z.B. Pyrazon),  
substituierte Uracylderivate (z.B. Venzar),  
Triazin-Derivate.

Insektizide:

chlorierte Kohlenwasserstoffe (z.B. HCH),  
phosphorhaltige organische Insektizide (z.B. Etopropylpho-  
rat),  
Carbamate,  
) Harnsäureester (z.B. Carbofuran, Dioxacarb),  
sonstige organische Insektizide.

Die in der Aufzählung verwendeten Handels- und Trivialna-  
men entsprechen folgenden chemischen Bezeichnungen:

Basfungin = Ammoniumkomplex von Propylen-bis-dithiocarbamat  
und Zinkpropylen-bis-dithiocarbamat,

Dithane M-45 = gemischtes Äthylen-bis-dithiocarbamat von  
Mangan und Zink,

TMTD = Tetramethylthiuramdisulfid,

Captan = N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,

Euparen = N,N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-(fluordichlor-methyl-  
thio)-sulfamid,

) Dosin = Dodecylguanidinacetat,

Delan = 1,4-Dithioanthrachinon-2,3-dicarbonitril,

Botran = 2,6-Dichlor-4-nitroanilin,

Morestan = 6-Methyl-chinoxalin-2,3-dithiolcyclocarbonat,

Benomil = 1-Butylcarbamoyl-2-(carbomethoxyamino)-benzimidaz-  
zol,

BCM = 2-Carbamethoxyamino-benzimidazol,

Mebenil = o-Toluylanilid,

Ethirimol = 5-n-Butyl-2-äthylamino-6-hydroxy-4-methylpyri-  
midin,

Calixin = N-Tridecyl-2,6-dimethylmorpholin,

Triforin = N,N'-bis-(Formamido-2,2,2-trichloräthyl)-piperazin,  
 Pyrazophon = 2,0,0-Diäthyl-O-(6-äthoxycarbamoyl)-5-methylpyrazolo[2,3-a]pyrimidin-2,2-yl-phosphorthionat,  
 Na-Ta = Natriumtrichloracetat,  
 2,4-D = 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure,  
 2,4-Des = 2,4-Dichlorphenoxyäthylnatriumsulfat,  
 Amiben = 3-Amino-2,5-dichlorbenzoesäure,  
 Bromoxnyl = 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril,  
 PFC = Phenylcarbaminsäureisopropylester,  
 EPTC = S-Äthyl-N,N-di-n-propylthiolcarbammat,  
 Chlorbromuron = 4-(4-Brom-3-chlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff,  
 Pyrazon = 1-Phenyl-4-amino-5-chlorpyridazon(6),  
 Vanzar = 3-Cyclohexyl-5,6-trimethylenuracil,  
 Cianazin = 2-(4-Chlor-6-äthylamino-s-triazin-2-yl-amino)-2-methyl-propionitril,  
 HCH = 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan,  
 Profos oder Etoprop = S,S-Dipropyl-o-äthylldithiophosphat,  
 Porat = 0,0-Diäthyl-S-äthylthiomethylldithiophosphat,  
 Carbofuran = 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl-methylharnstoff,  
 Dioxacarb = 2-(1,3-Dioxolan-2-yl)-phenyl-N-methyl-harnstoff.

Um entsprechende rheologische Eigenschaften zu gewährleisten, müssen die durchschnittliche Teilchengröße der festen Phase und die Teilchengröße der dispersen Komponente der Emulsionsphase in eine Größenordnung fallen. Je mehr Feststoff enthalten ist, um so weniger Öl ist erforderlich. Die rheologischen Eigenschaften eines 60 Gew.-% Feststoff und 5 Gew.-% Öl enthaltenden Präparates sind mit denen eines 10 Gew.-% Feststoff und 30 Gew.-% Öl enthaltenden Präparates identisch. In dem Feststoffbereich zwischen 10 und 60 Gew.-% kann jedem Feststoffwert in annähernd linearem Zusammenhang ein Ölgehalt zwischen 30 und 5 Gew.-% zugeordnet werden.

Die erfindungsgemäße stabilisierte Pflanzenschutzmittel-Suspension wird hergestellt, indem man zu der den Wirkstoff, die wasserlöslichen Hilfsstoffe, wie oberflächenaktive Stoffe, gegebenenfalls Emulgiermittel, Dispergiermittel, zum Einstellen der Viskosität dienende Stoffe und Schutzkolloide in entsprechend feiner Verteilung enthaltenden Suspension die das Öl gegebenenfalls Emulgator und/oder Wasser enthaltende Phase gibt und die beiden Phasen (Suspension und ölhaltige Phase) in einem eine große Scherkraft ausübenden Mischer miteinander vermischt, und zu der erhaltenen stabilisierten Suspension gewünschtenfalls weitere Hilfsstoffe wie Stoffe zum Einstellen der Viskosität, Antischaummittel, Schutzkolloide, oberflächenaktive Stoffe und Dispergiermittel gibt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Suspoemulsion erhalten, deren Stabilität größer ist als die der üblichen Produkte. Die mit den erfindungsgemäßen Produkten hergestellten Anwendungsformen sind zum Spritzen, Beizen und zur Bodenbehandlung sowie weitere Technologien des Ausbringens von Pflanzenschutzmitteln optimal geeignet. Für die Technologie des Spritzens bedeutet optimal so viel, daß die Sprühtröpfchen feinverteilt sind, ihre Verdunstung gehemmt und ihre Haftfähigkeit gesteigert ist, wodurch eine maximale biologische Wirkung erreicht wird. Da der Wirkstoff fest und dauerhaft an den Pflanzenteilen haftet, können auch die Aufwandsmengen verringert werden.

Für die Technologie des Beizens bedeutet der Begriff optimal, daß die Suspoemulsion gut in die Technologie eingefügt werden kann. An dem gebeizten Saatgut bleibt das Beizmittel haften, stäubt nicht ab und macht dadurch gebeiztes und ungebeiztes Saatgut leicht voneinander unterscheidbar. Die biologische Wirkung wird erhöht, Phytotoxizität ist nicht zu verzeichnen. Bei Bodenbehandlungstechnologien bedeutet der Ausdruck optimal, daß das erfindungsgemäße Präparat zusammen mit kombinierten Bodendesinfektionsmitteln, Kunst-

düngern und Herbiziden ausgebracht werden kann, dabei den Verteilungsgrad erhöht und wegen seiner die Verdunstung vermindernenden Wirkung die Bedingungen für ein sicheres Arbeiten verbessert.

In den Beispielen wird gezeigt, daß das in emulgiertem Zustand verwendete Öl die Suspension in nicht erwarteter Weise stabilisiert. Diese unerwartete Wirkung soll an Hand von zwei an sich bekannten pflanzenbiologischen Mitteln erläutert werden, der Anwendungsumfang der Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

In den einzelnen Beispielen werden die Suspensionen der pflanzenbiologischen Mittel mit denen verglichen, die zusätzlich noch die die Stabilität steigernde ölige Emulsionsphase enthalten. Die für die Eigenschaften der Suspensionen charakteristischen chemisch-physikalischen Parameter werden sofort nach der Zubereitung gemessen. Dann werden die Suspensionen in je drei gleiche Teile geteilt und bei +20 °C, -10 °C beziehungsweise +50 °C einen Monat lang gelagert. Danach werden die Eigenschaften erneut bestimmt. Von den Parametern wurden diejenigen ausgewählt, die für die Stabilität der Suspension und ihre Anwendung im Pflanzenschutz am charakteristischsten sind. Die Schwebefähigkeit wurde mit der zur Einstufung von Pflanzenschutzmitteln allgemein üblichen CIPAC-Methode bestimmt (0,5 Gew.-% Wirkstoff in 250 ml Wasser mit Standardhärte). Die Neigung zum Absetzen wurde durch den Wert "abgesetzte Menge in %" und durch Kennzeichnung des Zustandes des abgesetzten Materials charakterisiert. Die prozentuale Menge an abgesetztem Material wurde bestimmt, indem 300 g der Suspension in ein verschließbares Glasgefäß von etwa 40 mm Durchmesser und 500 ml Volumen gefüllt wurden, woraufhin die Dicke der keine feste Phase enthaltenden Schicht visuell bestimmt wurde. Dieser Wert wurde auf die gesamte Höhe der Suspension be-

zogen. Die Kennzeichnung "Abgesetztes" bedeutet, daß die feste Phase in Erscheinung tritt. Von den rheologischen Eigenschaften wurde die Viskosität (als Auslaufzeit in Sekunden, gemessen im DIN-Becher mit 4 mm Düse) gemessen.

Die durch unterschiedliche Wärmebelastungen verursachten Veränderungen in der Teilchengröße wurden durch nasses Ultraschallsieben (Maschenweite 5 und 10  $\mu$ ) bestimmt. Die gemäß den Beispielen hergestellten Kompositionen wurden auch daraufhin untersucht, ob sich der Wirkstoffgehalt durch die Wärmebelastung verringert. Da die Unterschiede zwischen dem Wirkstoffgehalt vor und nach der Wärmebelastung jedoch innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung lag, wurden diese Meßwerte bei der Auswertung nicht angegeben.

#### Ausführungsbeispiele:

##### Beispiel 1

Es wurden 690 g wäßrige Carbendazim-Suspension verwendet. (Zusammensetzung: 200 g 2-(Carbomethoxyamino)-benzimidazol, 27 g mit Äthylenoxyd gebildeter Nonylphenolpoly(glycoläther) (Tensilin 080), 58 g Ammoniumchlorid und Wasser)

Zu den 690 g Carbendazim-Suspension wurden 16 g des Ad-duktes Ca-Alkylarylsulfonat und einem nichtionischen Tensid (Atlox 4868 B) gegeben. In einem anderen Gefäß wurden 19 g Alkylarylpolylätheralkohol mit einem HLB-Wert von 10,4 (Triton X-45) in 198 g pharmazeutischem Weißöl gelöst. Diese Lösung wurde in einem eine große Scherkraft ausübenden Mischer (Umfangsgeschwindigkeit 15 m/s) mit der obigen Suspension gleichmäßig vermischt. In einem Gemisch aus 56 g Äthylenglycol und 17 g Wasser wurden mit Hilfe eines ähnlichen Mischers 2 g anionisches Polyaccharid (Tensiofix 821) gelöst. Die erhaltene Lösung wurde der Suspension zugemischt. Schließlich wurde die Suspension durch Zusatz des Antischaum-

mittels Tensiofix L 051 in einer Menge von 2 g schaumfrei gemacht.

Die oben angeführten Eigenschaften dieser Suspension wurden untersucht, dann wurde die Emulsion in drei gleiche Teile geteilt und diese einer Lagerung bei  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $+20^{\circ}\text{C}$  und  $+50^{\circ}\text{C}$  unterworfen. Dann wurden die Kennwerte erneut bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

### Beispiel 2

Man arbeitet wie im Beispiel 1, setzt jedoch statt der Lösung des Alkylarylpolyletheralkohols in 198 g pharmazeutischem Weißöl bei der Zubereitung die entsprechende Menge (207 g) Wasser zu. Geprüft wird nach der wie im Beispiel 1 beschriebenen Weise. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 1 angegeben.

### Beispiel 3

In einem Gemisch aus 730 g Wasser und 100 g Glycerin wurden 120 g Na-ligninsulfonat (Borresperse N oder Borresperse NA) gelöst. In der Lösung wurden mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 20 m/s 800 g 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranylmethylcarbammat (im folgenden Carbofuran genannt) suspendiert.

Die Suspension wurde in eine ein Leervolumen von 2,5 Liter aufweisende, Siliquarzit-Kugeln mit einem Durchmesser von 1,5-1,2 mm enthaltende Kugelmühle (Attritor) gefüllt. In dieser wurde die Suspension bei einer Drehzahl von  $710\text{ min}^{-1}$  1,5 Stunden lang gemahlen. Dann wurden die Kugeln durch Filtrieren aus der Suspension entfernt.

Zu 875 g der auf die beschriebene Weise hergestellten Suspension wurden 30 g äthoxyliertes und hydriertes Rizinusöl (Chremophor RH 60) gegeben. Anschließend wurden noch 81 g pharmazeutisches Weißöl und 9 g Fettalkoholpoly(glycoläther) (Emulsogen M) zugesetzt, dann wurde die Suspension in einem große Scherkräfte entwickelnden Mischer 2 Minuten lang homogenisiert. Zu der erhaltenen Suspension wurden 5 g Poly(vinylpyrrolidon) (Plasdon K 25) zugesetzt.

Temperaturbelastungen und Messungen wurden nach der im Beispiel 1 beschriebenen Weise vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 festgehalten.

Tabelle 1

Eigenschaftsänderungen durch Temperaturbelastung über 1 Monat

| Untersuchte Probe           | Abgesetztes in % | Bodensatz |
|-----------------------------|------------------|-----------|
| frisch nach der Herstellung |                  |           |
| Beispiel 1                  | 0                | 0         |
| Beispiel 2                  | 0                | 0         |
| bei +20 °C                  |                  |           |
| Beispiel 1                  | 0                | 0         |
| Beispiel 2                  | 1,2              | 0         |
| bei +50 °C                  |                  |           |
| Beispiel 1                  | 0                | 0         |
| Beispiel 2                  | 16,2             | 0         |
| bei -10 °C                  |                  |           |
| Beispiel 1                  | 0                | 0         |
| Beispiel 2                  | 10,0             | 0         |

Tabelle 2

| Untersuchte Probe              | Abgesetztes in<br>% | Bodensatz |
|--------------------------------|---------------------|-----------|
| frisch nach der<br>Herstellung |                     |           |
| Beispiel 3                     | 0                   | 0         |
| Beispiel 4                     | 0                   | 0         |
| bei +20 °C                     |                     |           |
| Beispiel 3                     | 1,3                 | 0         |
| Beispiel 4                     | 25,0                | 0         |
| bei +50 °C                     |                     |           |
| Beispiel 3                     | 1,0                 | 0         |
| Beispiel 4                     | 12                  | hart      |
| bei -10 °C                     |                     |           |
| Beispiel 3                     | 5,6                 | 0         |
| Beispiel 4                     | 9,2                 | hart      |

Beispiel 4

Man arbeitet nach der im Beispiel 3 beschriebenen Weise, verwendet jedoch statt des Öls und des Fettalkoholpolyglycoläthers die entsprechende Menge (90 g) Wasser. Die Temperaturbelastung und die Messung wurde in bereits beschriebener Weise vorgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 enthalten.

Beispiel 5

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte, 20 % Carbendazim enthaltende Fungizid wird als Spritzmittel eingesetzt. Auf 200 m<sup>2</sup> großen Versuchsparzellen wird die Petersiliensorte "Berliner Halblange" mit dem erfindungsgemäßen Präparat gegen Mehltau (*Erysiphe umbelliferarum*) gesprüht. Die Aufwandmenge beträgt

600 l/ha Spritzbrühe. Nach der Behandlung wurden Befallsgrad und Befall in Prozent bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 festgehalten.

Tabelle 3

| Behandlung      | Dosis<br>(I/ha) | Befall in Prozent | Befallsgrad | $F_i$ |
|-----------------|-----------------|-------------------|-------------|-------|
| erfindungsgemäß | 2,0             | 27,0              | 0,28        |       |
| Kontrolle       | -               | 97,5              | 2,70        |       |

$$F_i = \frac{\sum a_i \cdot f_i}{m}$$

$a_i$  = Skalenwerte der Bewertungsskala,  $f_i$  = Häufigkeit der einzelnen Skalenwerte,  $m$  = Gesamtzahl der untersuchten Pflanzen.

#### Beispiel 6

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte, 20 Gew.-% Carbendazim enthaltende Fungizid wird als Beizmittel gegen die Keimkrankheiten des Maises (*Fusarium* sp.) verwendet. Dazu werden die Maiskörner, deren innerer und äußerer Befallsgrad (*Fusarium*) 29 % beträgt, mit dem Fungizid gebeizt. Die Wirkung gegen *Fusarium* sp. wurde in Laborversuchen getestet, und auch Freilandversuche wurden zur Einschätzung der Aktivität der einzelnen Behandlungen vorgenommen. Die Wirkung des erfindungsgemäßen Präparates wurde mit der Wirkung von bekannten Fungiziden in beträchtlichen Dosen verglichen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 4

| Behandlung           | Dosis<br>kg/t | Fusariumbefall<br>%<br>(Mais) | Pflanzen/m<br>Mais | Pflanzen/m<br>Hirse |
|----------------------|---------------|-------------------------------|--------------------|---------------------|
| erfindungs-<br>gemäß | 3,0           | 3                             | 7,5                | 8,3                 |
| Orthocid 50 WP       | 2,0           | 8                             | 7,8                | 8,1                 |
| Dithane M-45         | 2,0           | 3                             | 7,5                | 8,42                |
| Buvishield K         | 3,0           | 4                             | 7,3                | -                   |
| Kontrolle            | -             | 29                            | 6,2                | 6,5                 |

Das Präparat Buvishield K enthält als Wirkstoff 30 Gew.-% Captan und verfügt über adhäsive Zusätze.

Beispiel 7

Das gemäß Beispiel 3 hergestellte, 40 Gew.-% Carbofuran enthaltende Insektizid wird als Beizmittel eingesetzt. Mit dem Mittel wird Maissaatgut gebeizt. Das gebeizte Saatgut wird mit einer Sämaschine (IHC) in einer Menge von 18,9 kg/ha ausgesät. Gewertet wurde die Wirkung gegen Drahtwürmer (*Agriotes* sp.), Frittfiegen (*Ascinella frit*) und Blattläuse. Es wurde die Anzahl der Pflanzen pro Meter Saatreihe und der Ernteertrag bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

| Parameter                        | erfindungs-<br>gemäß (x) | CHINOFUR<br>(xx) | Kontroll-<br>le |
|----------------------------------|--------------------------|------------------|-----------------|
| Drahtwürmer Stck./m <sup>2</sup> |                          |                  |                 |
| vor der Behandlung               | 16,3                     | 18,7             | 20,7            |
| nach der Behandlung              | 5,0                      | 4,3              | 18,8            |
| Blattlausbefall, bestimmt an     |                          |                  |                 |
| 4 x 100 Pflanzen                 | 1,1                      | 2,1              | 9,0             |
| Anzahl Pflanzen auf 10 m         |                          |                  |                 |
| im Alter von 3-5 Blättern        | 35,5                     | 34,3             | 34,6            |
| Ernteertrag t/ha                 | 10,2                     | 9,8              | 7,340           |

(x) 0,4 kg Wirkstoff/ha

(xx) Chinofur 10 G ist ein 10 Gew.-% Carbofuran enthaltendes Granulat und wurde in einer Menge von 1 kg/ha eingesetzt.

Beispiel 8

Das gemäß Beispiel 3 hergestellte, 40 Gew.-% Carbofuran enthaltende Präparat wird als Mittel zur Bodenbehandlung eingesetzt. Dazu wird die Formulierung einmal an sich, zum anderen zusammen mit einem Herbizid in einer Maiskultur ausgebracht. Zum Ausbringen wird eine Spritzvorrichtung des Typs 1005 verwendet, und der Wirkstoff wird mittels schräg gestellter Scheiben in eine Tiefe von 4-6 cm eingearbeitet. Gewertet wurde die Wirkung gegen Drahtwürmer, Frittfiegen und den Maisschädling *Tanymecus dilaticollis*. Ferner wurde der Ernteertrag bestimmt.

Tabelle 6

| Behandlung                                     | Dosis<br>l/ha | W i r k u n g, % |           |                | Ertrag<br>kg/ha |
|------------------------------------------------|---------------|------------------|-----------|----------------|-----------------|
|                                                |               | Draht-<br>wurm   | Fritttfl. | Tany-<br>mecus |                 |
| A <sup>x</sup> )                               | 5,0           | 83,3             | 83,0      | 77,2           | 7650            |
| Alirox 80 EC                                   | 7,0           | -                | -         | -              | 6710            |
| Tankkombination<br>aus A und Alirox            | 5,0 + 7,0     | 80,0             | 88,8      | 72,7           | 7010            |
| A und Alirox,<br>nacheinander aus-<br>gebracht | - "-          | 88,9             | 75,0      | 73,4           | 7050            |
| Chinofur 10 G                                  | 20,0          | 94,4             | 83,3      | 81,2           | 7690            |
| Kontrolle                                      | -             | -                | -         | -              | 6010            |

A<sup>x</sup>) Präparat gemäß Beispiel 3

Alirox A 80 EC: 80 % Butylat enthaltendes, pre emergence  
anzuwendendes Herbizid

Chinofur 10 G: 10 % Carbofuran enthaltendes Granulat

Erfindungsanspruch:

1. Stabilisierte Pflanzenschutzmittel-Suspension, gekennzeichnet dadurch, daß sie in einer Menge von 10-60 Gew.-% einen oder mehrere Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe, 30-5 Gew.-% ölige Phase, 0-10 Gew.-% Emulgiermittel, 10-20 Gew.-% der üblicherweise verwendeten Hilfsstoffe und als bis 100 % noch erforderlichen Anteil Wasser enthält, wobei in Fall einer steigenden Feststoffkonzentration eine geringer werdende Ölkonzentration gewählt ist.
2. Pflanzenschutzmittel-Suspension nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff 2-(Carbomethoxyamino)-benzimidazol, gegebenenfalls zusammen mit anderen fungiziden Wirkstoffen enthält.
3. Pflanzenschutzmittel-Suspension nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Pflanzenschutzmittel-Wirkstoff 2,2-Dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran-7-yl-methylcarbammat enthält.
4. Pflanzenschutzmittel-Suspension nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Öl tierisches oder pflanzliches Öl oder Mineralöl, wie Paraffinöl, pharmazeutisches Weißöl, Sojaöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Fischöl, insbesondere jedoch Paraffinöl enthält.
5. Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Pflanzenschutzmittel-Suspension nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man zu der den Wirkstoff und die wasserlöslichen Hilfsstoffe, wie oberflächenaktive Stoffe, gegebenenfalls Emulgiermittel, Dispergiermittel, zum Einstellen der Viskosität dienende Stoffe und Schutz-

kolloide in entsprechend feiner Verteilung enthalten-  
den Suspension die das Öl und gegebenenfalls Emulgator  
und/oder Wasser enthaltende Phase gibt und die beiden  
Phasen (Suspension und ölhaltige Phase) in einem eine  
große Scherkraft ausübenden Mischer miteinander ver-  
mischt und zu der erhaltenen stabilisierten Suspension  
gewünschtenfalls weitere Hilfsstoffe, wie Stoffe zum  
Einstellen der Viskosität, Antischaummittel, Schutz-  
kolloide, oberflächenaktive Stoffe, Dispergiermittel  
zufügt.

6. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß  
der Emulgator in der Suspensionsphase enthalten ist.
7. Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß  
der Emulgator in der ölhaltigen Phase enthalten ist.