

(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
11. Januar 2024 (11.01.2024)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2024/008807 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 43/90 (2006.01) A01N 43/22 (2006.01)
A01N 25/14 (2006.01) A01P 5/00 (2006.01)
A01N 43/12 (2006.01) A01P 7/00 (2006.01)

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2023/068582

(22) Internationales Anmeldedatum:
05. Juli 2023 (05.07.2023)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
22183985.5 08. Juli 2022 (08.07.2022) EP

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

(72) Erfinder: **EGGER, Holger**; Takustraße 41a, 50825 Köln
(DE). **ZUMSANDE, Laura**; Heinrich-Brüning-Str. 199,
51371 Leverkusen (DE).

(74) Anwalt: **BIP PATENTS**; c/o Bayer Intellectual Property
GmbH Alfred-Nobel-Straße 50, 40789 Monheim am Rhein
(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, CV, CZ, DE, DJ,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO,
JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

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)
— in Schwarz-Weiss; die internationale Anmeldung enthielt
in ihrer eingereichten Fassung Farbe oder Graustufen und
kann von PATENTSCOPE heruntergeladen werden.

(54) Title: SOLID FORMULATION OF INSECTICIDAL MIXTURES HAVING PARTICULARLY GOOD DISPERSION PROPERTIES

(54) Bezeichnung: FESTSTOFF-FORMULIERUNG INSEKTIZIDER MISCHUNGEN MIT BESONDERS GUTEN DISPERGIEREIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to solid formulations in the form of water-dispersible granules of tetramic acid derivatives, and mixtures of these tetramic acid derivatives, which disintegrate particularly well in water and nevertheless have good long-term stability; the invention also relates to a method for producing same and to their use for the application of the contained active ingredients.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Feststoff-Formulierungen in Form Wasserdispersierbarer Granulate von Tetramsäurederivaten und Mischungen dieser Tetramsäurederivate, welche in Wasser besonders gut zerfallen und trotzdem eine gute Langzeitstabilität aufweisen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe.



WO 2024/008807 A1

Feststoff-Formulierung insektizider Mischungen mit besonders guten Dispergiereigenschaften

Die Erfindung betrifft Feststoff-Formulierungen (insbesondere wasserdispergierbare Granulate) von Tetramsäurederivaten und Mischungen dieser Tetramsäurederivate, welche in Wasser besonders gut zerfallen und trotzdem eine gute Langzeitstabilität aufweisen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe.

Die Herstellung von WG-Formulierungen mit den im Stand der Technik genannten Formulierungshilfsmitteln führt zu Formulierungen, die unerwünschte Eigenschaften haben. So kann der Anteil an unlöslichen Inhaltsstoffen oder das Vorhandensein mancher Wirkstoffe dazu führen, dass die Granulate nach Einbringen in Wasser schlecht (d.h. nicht vollständig oder zu langsam) zerfallen oder sich schlecht auflösen. Der langsame Zerfall der Granulate kann dann dazu führen, dass Bodensatz zurückbleibt, Düsen verstopfen und oder die Konzentration des Wirkstoffs in der Spritzbrühe und damit einhergehend die Wirksamkeit vermindert ist.

WO2019197631 beschreibt wasserdispergierbare Granulate von Tetramsäurederivaten und Mischungen dieser Tetramsäurederivate. Allerdings werden dort keine Zusatzstoffe zugegeben um explizit die Auflöseigenschaften zu verbessern.

US2015/0164068 beschreibt lagerstabile WG-Formulierungen mit guter Wirksamkeit, die den Wirkstoff in unterschiedlichen Teilchengrößen enthalten und einen wenig hygroskopischen wasserlöslichen Träger in 75 Gew.% in Form eines anorganischen Salzes. Bevorzugt werden Ammonium- und Kaliumsulfat als Träger genannt, während Kaliumhydrogencarbonat lediglich allgemein als Träger ohne Beispiel in einer längeren Liste aufgeführt wird. Darüber hinaus wird die explizite Verwendung von Kaliumhydrogencarbonat nicht in den Beispielen gezeigt.

Im Gegensatz zur US2015/0164068 liegt Kaliumhydrogencarbonat in der vorliegenden Verbindung nur in deutlich geringerer Menge vor und vor allem in Verbindung mit einem weiteren basischem Salz, dass zu Reaktionen und negativen Auswirkungen auf die Lagerstabilität führen kann.

WO2020/240394 beschreibt WG Formulierungen, welche ein „Disintegration-System“ beinhalten. Dazu gehören auch anorganische Salze, unter anderem Hydrogencarbonate. Allerdings ist auch dort kein weiteres sich potentiell zersetzbares Salz in der Formulierung enthalten, so dass keine negativen Auswirkungen auf die Lagerstabilität zu erwarten sind. Darüber hinaus wird auch hier die explizite Verwendung von Kaliumhydrogencarbonat nicht in den Beispielen gezeigt, sondern das gängige Kaliumsulfat verwendet.

Darüber hinaus ist die generelle Verwendung von Hydrogencarbonaten in sich auflösenden Tabletten in Verbindung mit Säuren, z.B. Zitronensäure, bekannt.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die vorliegenden Formulierungen hinsichtlich Lagerstabilität und schneller Auflösung besonders vorteilhafte Eigenschaften aufweisen.

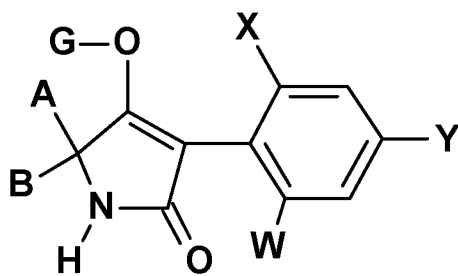
Überraschend wurde gefunden, dass die Zugabe einer bestimmten Menge an anorganischem Carbonatsalz, insbesondere Hydrogencarbonaten, dafür sorgt, dass sich die Granulate schneller und besser auflösen, ohne dabei die Lagerfähigkeit der Granulate (insbesondere auch bei erhöhter Temperatur) auch in Anwesenheit eines basischen Ammoniumsalzes negativ zu beeinflussen.

Die Formulierungen der vorliegenden Erfindung zeichnen sich ferner dadurch aus, dass sie auch bei hoher Salzlast eine gute Suspendierbarkeit, insbesondere auch nach Lagerung, aufweisen.

Diese Formulierungen stellen demgemäß den Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser wasserdispergierbaren Granulate sowie deren Verwendung zur Applikation.

Gegenstand der Erfindung sind deshalb insektizide Feststoff-Zusammensetzungen in Form wasserdispergierbare Granulate (Feststoff-Formulierungen) vorzugsweise enthaltend:

a. als Komponente a Tetramsäurederivaten der Formel (I)



(I)

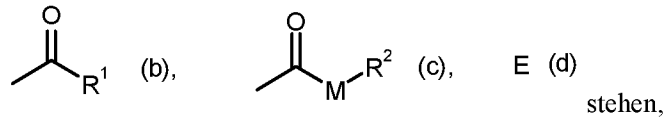
in welcher

W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, C1-C4-Alkyl, Chlor, Brom, Jod oder Fluor stehen,

X für C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy, Chlor, Brom oder Jod steht,

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C3-C6-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls durch C1-C4-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl-substituierte Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, ein 5-Ring- oder 6-Ringketal bildet,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5 R1 für geradkettiges oder verzweigtes C1-C6-Alkyl steht,

R2 für geradkettiges oder verzweigtes C1-C6-Alkyl steht.

b. mindestens ein basisches Salz,

c. mindestens ein weiteres anorganisches Salz aus der Gruppe der Carbonate und Hydrogencarbonate, wobei Ammonium als Kation ausgeschlossen ist. Sofern im folgenden nicht explizit eingeschlossen
10 sind Ammoniumsalze der Carbonate und Hydrogencarbonate in der vorliegenden Erfindung als Komponente c) immer ausgeschlossen.

d. mindestens ein Dispergiermittel,

e. mindestens ein Netzmittel,

f. mindestens einen Füllstoff,

15 g. optional einen Strukturbildner

h. optional weitere Wirkstoffe, und

i. optional weitere übliche Adjuvantien und Formulierungsmittel.

In der vorliegenden Erfindung können in Formeln, z.B. Formel (I), gegebenenfalls substituierte Reste, sofern nichts anderes angegeben ist, einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei
20 Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Ferner sind in der vorliegenden Erfindung genannten Vorzugsbereichen die verschiedenen Vorzugsebenen so zu verstehen, dass diese permutierend miteinander kombiniert werden können, in jedem Fall sind aber gleiche Vorzugsebenen und insbesondere die jeweils am meisten bevorzugte Ausführungsform / Vorzugsebene miteinander zu kombinieren und als solche Kombination auch
25 offenbart.

Ebenso sollen Zusammensetzungen wie oben beschrieben als offenbart angesehen werden, die nur aus den essentiellen Komponenten (nicht optionale Komponenten) bestehen.

Prozentzahlen sind – wenn nicht anders angegeben - als Gewichtsprocente zu verstehen, wobei sich die Gew-% der Zusammensetzungen zu 100 addieren.

- 5 Soweit nicht anders definiert bedeutet basisch im Sinne der vorliegenden Erfindung einen pH-Wert in wässriger Lösung mit $\text{pH} > 7$.

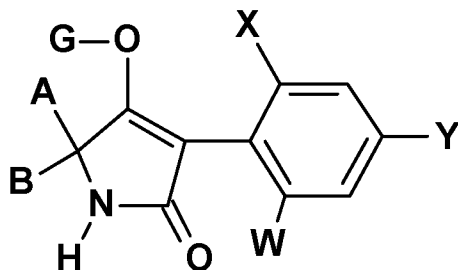
Die erfindungsgemäßen Formulierungen weisen in wässriger Dispersion einen pH von > 7 auf.

- In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Formulierungen mindestens einen Entschäumer (i), vorzugsweise fest, vorzugsweise auf Silikonöl- oder Wachsbasis, weiter bevorzugt ein auf festem Träger absorbiertes PDMS.
- 10

Der bevorzugte Entschäumer ist: Rhodorsil Antimousse EP6703 (absorbed polydimethylsiloxane).

a) Wirkstoff

In einer bevorzugten Ausführungsform ist Komponente a) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine Verbindungen der Formel (I)

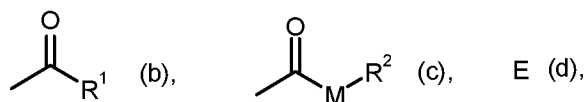


15

wobei die Verbindungen der Formel (I) folgende Definitionen haben:

- W steht für Methyl,
- X steht für Chlor oder Methyl,
- Y steht für Chlor, Brom oder Methyl,
- 20 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen für gesättigtes C6-Cycloalkyl, welches mit einer Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, ein 5-Ring- oder 6-Ringketal bildet,
- G steht für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

- 5 -



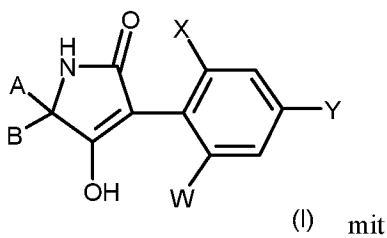
in welchen

M für Sauerstoff steht,

E für ein Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

5 R^1 für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_4 -Alkyl steht, R^2 für geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_4 -Alkyl steht.

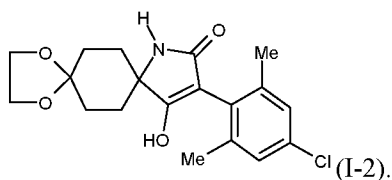
In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist Komponente a) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine Verbindungen der Formel (I)



W	X	Y	A	B
CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O	
CH ₃	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O	
CH ₃	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₃ -O	

CH ₃	CH ₃	Cl	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}-(\text{CH}_2)_2-$ $\quad \diagup \quad \diagdown$ $\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$
CH ₃	CH ₃	Br	$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}-(\text{CH}_2)_2-$ $\quad \diagup \quad \diagdown$ $\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist Komponente a) eine Verbindung der Formel



5 b) basisches Salz

Komponente b) ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die anorganische basische Ammoniumsalze umfasst, wobei Carbonate und Hydrogencarbonate ausgeschlossen sind. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das basische Salz b) sofern nicht ausdrücklich erwähnt kein Carbonat.

Weiter bevorzugt ist b) ausgewählt aus der Gruppe, die Diammoniumhydrogenphosphat (DAHP) umfasst.

- 10 c) ein weiteres anorganisches Salz ausgewählt aus der Gruppe, die anorganische Carbonate und Hydrogencarbonate umfasst, ausschließlich deren Ammoniumsalze.

Weiter bevorzugt ist c) ausgewählt aus der Gruppe der Hydrogencarbonate.

Besonders bevorzugt sind Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat.

d) Dispergiermittel

- 15 Geeignete Dispergiermittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Dispergiermittel vom Polycarboxylat-Typ, beispielsweise solche wie hydrophob modifizierte Kamm-ähnliche Polymere, wie z.B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polymaleinsäure, Polymaleinanhydrid, ein Copolymer von Maleinsäure oder Maleinanhydrid mit einem Olefin (wie Isobutylen oder Diisobutylen), ein Copolymer von Acrylsäure und Itaconsäure, ein Copolymer von Methacrylsäure und Itaconsäure, ein Copolymer von Maleinsäure oder Maleinanhydrid und Styrol, ein Copolymer von Acrylsäure und Methacrylsäure, ein
- 20 Copolymer von Acrylsäure und Methacrylat, ein Copolymer von Acrylsäure und Vinylacetat, ein Copolymer von Styrol und Methacrylsäure, modifizierte Copolymere von Styrol und Methacrylsäure, ein

Copolymer von Maleinsäure oder Maleinanhydrid und Acrylsäure, eine N-methyl-Fettsäure (z.B. C₈-C₁₈)-sarcosinat, eine Carbonsäure wie eine Harzsäure oder eine Fettsäure (z.B. C₈-C₁₈) oder ein Salz einer solchen Carbonsäure, wie beispielsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (vorzugsweise Ca, Mg). Die oben genannte Copolymere können auch in Form ihrer Salze vorliegen, z.B. Alkalimetallsalze (vorzugsweise Li, Na, K), Erdalkalimetallsalze (vorzugsweise Ca, Mg), Ammonium oder verschiedene Amine.

Weiter bevorzugt sind Dispergiermittel aus der Gruppe umfassend Natriumsalze der Copolymere von Maleinsäure und Olefinen (z.B. Geropon T/36 / Solvay; Duramax D-305 / Dow); und Natriumsalze von Copolymeren von Methacrylsäure und Styrol (Tersperse 2700 / Indorama; Atlox Metasperse 500S / Croda).

Besonders bevorzugt ist das Dispergiermittel ein Natriumsalz von Copolymeren von Methacrylsäure und Styrol.

Besonders bevorzugt ist die zusätzliche Zugabe von Stearaten, insbesondere Magnesiumstearat.

e) Netzmittel

Als nicht-ionische Tenside kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe dieses Typs in Betracht. Vorzugsweise genannt seien Polyethylenoxid-polypropylenoxid-Blockcopolymere, Polyethylenglykolether von linearen Alkoholen, Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Mischpolymerisate aus Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sowie Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, weiterhin Alkylethoxylate und Alkylarylethoxylate, die gegebenenfalls phosphatiert und gegebenenfalls mit Basen neutralisiert sein können, wobei Sorbitolethoxylate beispielhaft genannt seien, sowie Polyoxyalkylenamin-Derivate.

Als anionische Tenside kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen dieses Typs in Frage.

Vorzugsweise kommen als Netzmittel anionische Tensiden in Betracht, ausgewählt aus der Gruppe, die Salze von Polystyrolsulfonsäuren, Salze von Polyvinylsulfonsäuren, Salze von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, Salze von Kondensationsprodukten aus Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd sowie Salze von Ligninsulfonsäure und Natriumsalze alkylierter Naphthalinsulfonate wie z.B. ®Morwet EFW, und den Natriumsalze der Dioctylsulfobernsteinsäure wie z.B. ®Aerosol OTB, Geropon ® SDS und Blockpolymerisat von Propylenoxid und Ethylenoxid auf Ethylendiamin, wie z.B. ®Synperonic T 905, umfasst.

Besonders bevorzugt sind geeignete Netzmittel (e) im Sinne der vorliegenden Erfindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Natriumsalzen alkylierter Naphthalinsulfonate wie z.B. ®Morwet EFW, und den Natriumsalzen der Dioctylsulfobernsteinsäure wie z.B. ®Aerosol OTB, Geropon ® SDS. .

5 f) Füllstoff

Als inerte Füllmaterialien kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt sind anorganische Partikel, wie Silikate und Oxide, sowie auch organische Substanzen, wie Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate und Cellulosen (z.B. Ulmerweiss 6AL, Celite 209, Argirec B21 und B22, Bentone EW, Talkum Luz2, Etiquette Violette). Beispielhaft
10 erwähnt seien Kaolin, Rutil, Siliciumdioxid, sogenannte hochdisperse Kieselsäure, Kieselgele, sowie natürliche und synthetische Silikate, außerdem Talkum.

Weiter bevorzugt ist der Füllstoff ausgewählt aus der Gruppe, die Kaolin, Rutil und Siliciumdioxid umfasst. Besonders bevorzugt ist Kaolin.

g) Strukturbildner

15 Die erfindungsgemäßen Formulierungen können weiterhin einen Strukturbildner enthalten. Hierzu sind besonders Polyacrylsäure und deren Salze und insbesondere quervernetzte Polyacrylate sowie Polyurethane und derivatisierte Polyurethane und deren Salze geeignet. Beispiele solcher geeigneten Acrylate sind: (Poly)Methacrylat, (Poly)Methylmethacrylat, Polyacrylamid, (Poly)ethoxyethylmethacrylat, sowie Polymethylharnstoffharze, z.B. Pergopak®M.

20 Besonders bevorzugt ist der Strukturbildner ein Polymethylharnstoffharz.

h) Weitere Wirkstoffe

Die Formulierung kann grundsätzlich einen oder mehrere weitere agrochemische Wirkstoffe, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Insektizide, Herbizide, Fungizide und Host-Defence-Induktoren, enthalten.

25 Weiter bevorzugt sind ein oder mehrere Wirkstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Insektizide, noch weiter bevorzugt aus der Gruppe umfassend Imidacloprid, Nitenpyram, Acetamiprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Clothianidin, Cyantraniliprole, Chlorantraniliprole, Deltamethrin, Flubendiamid, Tetraniliprole, Cyclaniliprole; Spirodiclofen, Spiromesifen, Spirotetramat, Abamectin, Acrinathrin, Chlorfenapyr, Eamectin, Ethiprole, Fipronil, Flonicamid, Flupyradifuron, Indoxacarb, Metaflumizone,
30 Methoxyfenozid, Milbemycin, Pyridaben, Pyridalyl, Silafluofen, Spinosad, Spinetoram, Sulfoxaflor, Triflumuron;

Besonders bevorzugt sind ein oder mehrere weitere Wirkstoffe ausgewählt aus der Gruppe, die Ethiprole Spinetoram, Abamectin, und Flupyradifurone umfaßt.

i) Adjuvantien und Formulierhilfsmittel.

Als schaumhemmende Stoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt sind Entschäumer auf Silikonölbasis und Magnesiumstearat,

- 5 Weiter bevorzugt sind feste Entschäumer, bzw. auf einen Träger auf aufgezugene oder absorbierte Entschäumer.

Besonders bevorzugt ist auf festem Substrat absorbiertes Polydimethylsiloxan. Als Beispiel genannt sei Rhodorsil Antimousse EP 6703.

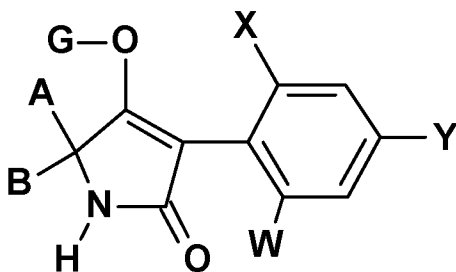
- 10 Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln dieses Typs einsetzbaren Substanzen in Frage. Als Beispiele genannt seien Isothiazolinon (z.B. Preventol® (Fa. Lanxess AG)) und 1, 2-Benzisothiazolin-3-on (z.B. Proxel®).

Als Antioxidantien kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt ist Butylhydroxytoluol.

- 15 Als Farbstoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien Titandioxid, Farbruß, Zinkoxid und Blaupigmente sowie Permanentrot FGR.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Gegenstand der Erfindung eine insektizide Feststoff-Zusammensetzungen in Form wasserdispergierbare Granulate enthaltend:

a. Verbindungen der Formel (I)



20

wobei die Verbindungen der Formel (I) folgende Definitionen haben:

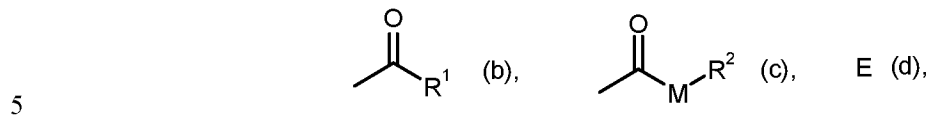
W steht für Methyl,

X steht für Chlor oder Methyl,

Y steht für Chlor, Brom oder Methyl,

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, welches mit einer Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, ein 5-Ring- oder 6-Ringketal bildet,

G steht für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

M für Sauerstoff steht,

E für ein Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

R¹ für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl steht,

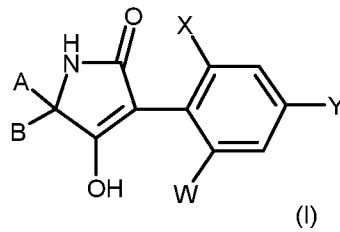
10 R² für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl steht.

(I)

- b. mindestens ein anorganisches basisches Ammoniumsalz,
- c. ein weiteres anorganisches Salz ausgewählt aus der Gruppe der Carbonate und Hydrogencarbonate.
- 15 d. mindestens ein Dispergiermittel vom Polycarboxylat-Typ
- e. mindestens ein anionisches Netzmittel,
- f. mindestens einen inerten Füllstoff,
- g. optional einen Strukturbildner
- h. optional weitere insektizide Wirkstoffe,
- 20 i. optional weitere Adjuvantien.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist der Gegenstand der Erfindung eine insektizide Feststoff-Zusammensetzung in Form wasserdispergierbare Granulate enthaltend:

- a. Verbindung der Formel (I) ausgewählt aus folgenden Verbindungen



W	X	Y	A	B
CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O	
CH ₃	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O	
CH ₃	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₃ -O	
CH ₃	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₃ -O	
CH ₃	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₃ -O	

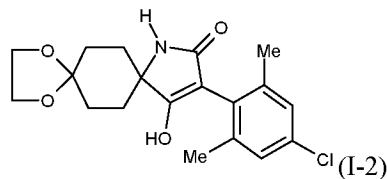
1)

- 5
- b. mindestens ein anorganisches basisches Ammoniumsalz, ausgewählt aus der Gruppe, die Diammoniumhydrogenphosphat (DAHP) umfaßt,
- c. mindestens ein anorganisches Hydrogencarbonatsalz, dessen Kation nicht Ammonium ist.,
- d. mindestens ein Dispergiermittel vom Polycarboxylat-Typ, ausgewählt aus der Gruppe die hydrophob modifizierte Kamm-ähnliche Polymere, umfassend Polyacrylsäure,

- Polymethacrylsäure, Polymaleinsäure, Polymaleinanhydrid, ein Copolymer von Maleinsäure oder Maleinanhydrid mit einem Olefin, ein Copolymer von Acrylsäure und Itaconsäure, ein Copolymer von Methacrylsäure und Itaconsäure, ein Copolymer von Maleinsäure oder Maleinanhydrid und Styrol sowie modifizierte Copolymere von Maleinsäure oder Maleinanhydrid und Styrol, ein
- 5 Copolymer von Acrylsäure und Methacrylsäure, ein Copolymer von Styrol und Methacrylsäure, modifizierte Copolymere von Styrol und Methacrylsäure ein Copolymer von Acrylsäure und Methacrylat, ein Copolymer von Acrylsäure und Vinylacetat, ein Copolymer von Maleinsäure oder Maleinanhydrid und Acrylsäure, eine N-methyl-Fettsäure(z.B. C₈-C₁₈)-sarcosinat, eine Carbonsäure wie eine Harzsäure oder eine Fettsäure (z.B. C₈-C₁₈) oder ein Salz einer solchen
- 10 Carbonsäure, sowie die Salze dieser Copolymere umfaßt,
- e. mindestens ein anionisches Netzmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Natriumsalzen alkylierter Naphthalinsulfonate und den Natriumsalzen der Dioctylsulfobernsteinsäure,
- f. mindestens einen inerten Füllstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die Carbonate, Silikate und Oxide,
- 15 sowie Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate und Cellulosen umfaßt,
- g. optional einen Strukturbildner ausgewählt aus der Gruppe, die Polyacrylsäure und deren Salze, quervernetzte Polyacrylate sowie Polyharnstoffe, Polyurethane und derivatisierte Polyharnstoffe und Polyurethane umfaßt,
- h. optional weitere insektizide Wirkstoffe,
- 20 i. optional weitere Adjuvantien.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Gegenstand der Erfindung eine insektizide Feststoff-Zusammensetzungen in Form wasserdispergierbare Granulate enthaltend:

- a. Verbindung mit der Formel (I-2) mit folgender Struktur:



(I)

25

I)

- b. mindestens ein anorganisches basisches Ammoniumsalz, ausgewählt aus der Gruppe, die Diammoniumhydrogenphosphat (DAHP) umfaßt,
- c. mindestens ein anorganisches Hydrogencarbonatsalz, ausgewählt aus der Gruppe, die Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat umfasst,
- 5 d. mindestens ein Dispergiermittel ausgewählt aus der Gruppe, die Natriumsalze von Copolymeren von Methacrylsäure und Styrol sowie modifizierte Copolymere von Methacrylsäure und Styrol umfasst,
- e. mindestens ein anionisches Netzmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Natriumsalzen alkylierter Naphthalinsulfonate, und den Natriumsalzen der
- 10 Dioctylsulfobernsteinsäure,
- f. mindestens einen inerten Füllstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die Kaolin, Rutil und Siliciumdioxid umfasst,
- g. optional einen Strukturbildner ausgewählt aus der Gruppe, die Polymethylharnstoffharze umfasst,
- h. optional weitere insektizide Wirkstoffe,
- 15 i. optional weitere Adjuvantien.

In einer alternativen Ausführungsform ist in den oben genannten Ausführungsformen ein weiterer insektizider Wirkstoff (g) zwingend enthalten, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Imidacloprid, Nitenpyram, Acetamiprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Clothianidin, Cyantraniliprole, Chlorantraniliprole, Deltamethrin, Flubendiamid, Tetraniliprole, Cyclaniliprole; Spirodiclofen,

20 Spiromesifen, Spirotetramat, Abamectin, Acrinathrin, Chlorfenapyr, Enamectin, Ethiprole, Fipronil, Flonicamid, Flupyradifuron, Indoxacarb, Metaflumizone, Methoxyfenozid, Milbemycin, Pyridaben, Pyridalyl, Silafluofen, Spinosad, Spinetoram, Sulfoxaflor, Triflumuron; besonders bevorzugt aus der Gruppe umfassend Ethiprole Spinetoram, Abamectin und Flupyradifurone.

In einer alternativen Ausführungsform ist in den oben genannten und auch im folgenden genannten

25 Ausführungsformen ein weiteres Adjuvans i), vorzugsweise ein Entschäumer auf Silikonölbasis, weiter bevorzugt auf festem Substrat absorbiertes Polydimethylsiloxan, zwingend vorhanden.

Soloformulierungen:

Der Anteil des Wirkstoffs (Komponente a / Verbindungen der Formel I / I-2) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit nur einem Wirkstoff beträgt

30 vorzugsweise 0,5 - 25 Gew.-%,

weiter bevorzugt 1- 18 Gew.-%, und

besonders bevorzugt 2 - 12 Gew.-%.

Der Anteil des Salzes (Komponente b) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit nur einem Wirkstoff beträgt

5 vorzugsweise 20 - 75 Gew.-%,

weiter bevorzugt 25 - 68 Gew.-%, und

besonders bevorzugt 30 - 66 Gew.-%.

Der Anteil des anorganisches Salzes (Komponente c) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit nur einem Wirkstoff beträgt

10 vorzugsweise 1 - 10 Gew.-%,

weiter bevorzugt 1.5 - 9 Gew.-%, und

besonders bevorzugt 2 - 7 Gew.-%

Der Anteil des Dispergiermittels (Komponente d) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit nur einem Wirkstoff beträgt

15 vorzugsweise 1 - 20 Gew.-%,

weiter bevorzugt 5 - 15 Gew.-%, und

besonders bevorzugt 8 - 12 Gew.-%.

Der Anteil des Netzmittel (Komponente e) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit nur einem Wirkstoff beträgt

20 vorzugsweise 0,5 - 15 Gew.-%,

weiter bevorzugt 1 - 10 Gew.-%, und

besonders bevorzugt 1,5 – 2,5 Gew.-%.

Der Anteil des Füllstoffs (Komponente f) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit nur einem Wirkstoff beträgt

25 vorzugsweise 0,5 - 30 Gew.-%,

weiter bevorzugt 5 - 25 Gew.-%, und

besonders bevorzugt 10 - 22 Gew.-%.

Der Anteil des Strukturbildners (Komponente g) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit nur einem Wirkstoff beträgt

vorzugsweise 0,5 - 15 Gew.-%,

5 weiter bevorzugt 1 - 10 Gew.-%, und

besonders bevorzugt 3 - 8 Gew.-%.

Der Anteil der weiteren Adjuvantien (Komponente i) – sofern enthalten - in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt

10 vorzugsweise 0 - 10 Gew.-%,

weiter bevorzugt 0 - 8 Gew.-%, und

besonders bevorzugt 0 - 5 Gew.-% betragen.

Ist Komponente i) gemäß der alternativen Ausführungsform zwingend enthalten, z.B. als Entschäumer, beträgt Ihr Anteil in den erfindungsgemäßen Feststoff-Formulierungen 0,1 - 5 Gew.-%.

15 Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Komponenten

a) 0,5 - 25 Gew.-%

b) 20 - 75 Gew.-%

c) 1 - 10 Gew.-%

d) 1 - 20 Gew.-%

20 e) 0,5 - 15 Gew.-%

f) 0,5-30 Gew.-%

g) 0,5 - 15 Gew.-%.

25 Eine weiter bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Komponenten

a) 1 - 18 Gew.-%

b) 25 - 68 Gew.-%

c) 1,5 - 9 Gew.-%

d) 5 - 15 Gew.-%

30 e) 1 - 10 Gew.-%

f) 5 - 25 Gew.-%

g) 1 - 10 Gew.-%.

5 Eine noch weiter bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend Komponenten

a) 2 - 12 Gew.-%

b) 30 - 66 Gew.-%

c) 2 - 7 Gew.-%

d) 8 - 12 Gew.-%

10 e) 1,5 - 2,5 Gew.-%

f) 10 - 22 Gew.-%.

g) 3 - 8 Gew.-%.

15 Gemäß einer alternativen Ausführungsform, in der Komponente i) zwingend enthalten ist, ist eine Feststoff-Zusammensetzung bevorzugt enthaltend Komponenten in

a) 2 - 12 Gew.-%

b) 30 - 66 Gew.-%

c) 2 - 7 Gew.-%

d) 8 - 12 Gew.-%

20 e) 1,5 - 2,5 Gew.-%

f) 10 - 22 Gew.-%

g) 3 - 8 Gew.-%

i) 0,1 - 5 Gew.-%.

25 Mischungsformulierungen:

Der Anteil der weiteren Wirkstoffe (Komponente h) – sofern enthalten - in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt

vorzugsweise 1 - 30 Gew.-%,

weiter bevorzugt 1 - 25 Gew.-%, und

30 besonders bevorzugt 1,5 - 20 Gew.-% betragen.

Gemäß einer alternativen Ausführungsform, in der Komponenten h) und i) zwingend enthalten ist, ist eine Feststoff-Zusammensetzung bevorzugt enthaltend Komponenten in

- a) 2 - 12 Gew.-%
- b) 30 - 66 Gew.-%
- c) 2 - 7 Gew.-%
- d) 8 - 12 Gew.-%
- 5 e) 1,5 - 2,5 Gew.-%
- f) 10 - 22 Gew.-%
- g) 3 - 8 Gew.-%
- h) 1,5 - 20 Gew.-%
- i) 0,1 - 5 Gew.-%.

10

Hervorgehoben bevorzugt einsetzbar in den oben genannten Zusammensetzungen sind Tetramsäurederivate der oben genannten Formel (I) mit G = Wasserstoff (a).

Ebenfalls hervorgehoben bevorzugt einsetzbar sind Tetramsäurederivate der oben genannten Formel (I) mit G = E (d).

- 15 Die Verbindung I-2 wird bevorzugt in Form ihrer thermodynamisch stabilsten polymorphen Struktur eingesetzt. Diese Kristallstruktur sowie weitere physikalische Daten wurden wie folgt bestimmt:

Probenvorbereitung:

Die Verbindung I-2 ($C_{19}H_{22}ClNO_4$ / MW = 363.84 g/mol) wurde aus Methanol kristallisiert und bei Raumtemperatur getrocknet, wobei Modifikation A erhalten wurde.

- 20 Die Modifikation A von I-2 kann durch Röntgen-Pulver-Diffraktometrie auf Basis der entsprechenden Beugungsdiagramme charakterisiert werden, die bei 25°C und mit Cu-K α 1 Strahlung (1.5406 Å) aufgenommen wurden (FIGUR 1).

- Die Modifikation A gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt mindestens 3, bevorzugt mindestens 5, weiter bevorzugt mindestens 7, noch weiter bevorzugt mindestens 10, und am meisten bevorzugt alle
25 Reflexionen, wie sie in FIGUR 1 und Tabelle 2a) wiedergegeben werden Tabelle 2b) zeigt alle gemessenen Reflexionen, der Modifikation A:

Die Modifikation A gemäß der vorliegenden Erfindung ist weiterhin durch das Röntgenbeugungsdiagramm dargestellt in Figur I charakterisiert.

- Kristallographische Untersuchungen an Einkristallen der Modifikation A zeigten, dass die Kristallstruktur
30 monoklin ist. Die Elementarzelle hat die Raumgruppe P2₁/c.

Tabelle 2: Kristallographische Eigenschaften der Modifikation A

Parameter	<i>Modifikation A</i>
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a in Å	11.66544(14)
b in Å	9.50603(10)
c in Å	16.66907(19)
α	90
β	110.2045(13)
γ	90
Z	4
Dichte (berechnet)	1.393 g/cm ³

a, b, c = Länge der Seiten der Elementarzelle

α , β , γ = Winkel der Elementarzelle

5 Z = Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle

Tabellen 2a/b: Kristallographische Daten / Reflexe[°2Theta] der Modifikation A

2a	2b
[°2Theta]	Reflexe [°2Theta]
Modifikation A	Modifikation A
11,3	8,0
14,6	10,8
16,0	11,3
20,1	12,2
21,7	14,6
22,7	16,0
23,1	17,6
24,5	18,4
28,2	19,4
29,0	20,1
	21,7
	22,7
	23,1
	23,8
	24,5
	25,9
	26,4
	28,2
	29,0
	29,4
	30,1
	30,6
	32,2
	36,2
	37,4
	38,2
	39,1

Die polymorphe Form der Modifikation A von I-1 kann durch IR-Spektroskopie anhand des entsprechenden Spektrums bestimmt werden, das bei 25°C unter Verwendung eines Diamant-ATR Gerätes bei einer Auflösung von 4 cm⁻¹ (FIGUR 2) aufgenommen wurde. Die Modifikation A der vorliegenden Erfindung zeigt mindestens 3, bevorzugt mindestens 5, weiter bevorzugt mindestens 7, und besonders bevorzugt alle Banden, wie sie in Figur 2 zu sehen und in Tabelle 2c beschrieben sind.

Tabelle 2c) IR-Banden [cm^{-1}]

Bandenmaxima [cm^{-1}]	Bandenmaxima [cm^{-1}]
Modifikation A	
3378	1133
2969	1109
2955	1088
2943	1045
2924	1036
2876	1027
2858	1015
2326	997
1637	980
1592	965
1575	946
1564	936
1470	903
1444	869
1438	856
1428	821
1394	783
1372	769
1344	748
1325	704
1317	691
1297	659
1272	639
1247	625
1194	573
1157	563
	553

Zusätzlich zur oben beschriebenen Modifikation A kann die Verbindung I-2 in weiteren polymorphen Formen wie auch pseudopolymorphen Formen (Hydrate, Solvate, etc) vorliegen.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Formulierungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Zusammensetzungen.

5 Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich die insektiziden Wirkstoffmischungen in besonders vorteilhafter Weise auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum ausbringen.

10 Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen
15 dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbarer oder nicht schützbarer Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte
20 und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I) in den erfindungsgemäßen Formulierungen durch Spritzapplikation, aber auch nach Angießen (Drench), Dip, oder durch Drip-Applikation gegen tierische
25 Schädlinge aus den folgenden Schädlingsfamilien eingesetzt:

Bevorzugt sind aus der Familie der Blasenläuse (Pemphigidae): Eriosoma spp., Pemphigus spp., in Kulturen wie z.B. Zitrus, Kernobst, Steinobst, Blattgemüse, Wurzel- und Knollengemüse und Zierpflanzen.

Bevorzugt sind aus der Familie der Wurzelläuse (Phylloxeridae): Phylloxera spp. in Wein, Nüssen, Zitrus.

25 Bevorzugt sind aus der Familie der Blattflöhe (Psyllidae): Psylla spp., Paratrioza spp., Tenalaphara spp., Diaphorina spp., Trioza spp., in Kulturen wie z.B. Kernobst, Steinobst, Zitrus, Gemüse, Kartoffeln, in tropischen Kulturen.

Bevorzugt sind aus der Familie der Napfschildläuse (Coccidae): Ceroplastes spp., Drosicha spp. Pulvinaria spp., Protopulvinaria spp., Saissetia spp., Coccus spp., in mehrjährigen Kulturen wie z.B.
30 Zitrus, Kernobst, Steinobst, Oliven, Wein, Kaffee, Tee, tropischen Kulturen, Zierpflanzen, Gemüse.

Bevorzugt sind aus der Familie der Deckelschildläuse (Diaspididae): Quadraspidiotus spp., Aonidiella spp., Lepidosaphes spp., Aspidiotus spp., Aspis spp., Diaspis spp., Parlatoria spp., Pseudaulacaspis spp.,

Unaspis spp., Pinnaspis spp., Selenaspidus spp., in Kulturen wie z.B. Zitrus, Kernobst, Steinobst, Mandeln, Pistazien, Nüssen, Oliven, Tee, Zierpflanzen, Wein, tropischen Kulturen.

Bevorzugt sind aus der Familie der Röhrenschildläuse (Ortheziidae): Orthezia spp. in Zitrus, Kernobst, Steinobst.

- 5 Bevorzugt sind aus der Familie der Schmier- und Wollläuse (Pseudococcidae): Pericerga, Pseudococcus spp., Planococcus spp., Dysmicoccus spp., in Kulturen wie z.B. Zitrus, Stein- und Kernobst, Tee, Wein, Gemüse, Zierpflanzen und tropischen Kulturen.

Weiterhin bevorzugt sind aus der Familie der Mottenschildläuse (Aleyrodidae): Bemisia tabaci, Bemisia argentifolii, Trialeurodes vaporariorum, Aleurothrixus floccosus, Aleurodes spp., Dialeurodes spp.,

- 10 Parabemisia myricae in Kulturen wie z.B. Gemüse, Melonen, Kartoffeln, Tabak, Beerenfrüchten, Zitrus, Zierpflanzen, Baumwolle, Soja und tropischen Kulturen.

Außerdem bevorzugt sind aus der Familie der Röhrenläuse (Aphidae):

Myzus spp. in Tabak, Steinobst, Beerenfrüchten, Fruchtgemüse, Blattgemüse, Knollen- und Wurzelgemüse, Melonen, Kartoffeln, Zierpflanzen, Gewürze,

- 15 Acyrthosiphon onobrychis in Gemüse,

Aphis spp. in Tabak, Zitrus, Kernobst, Steinobst, Melonen, Erdbeeren, Beerenfrüchten, Fruchtgemüse, Blattgemüse, Knollen-, Stangen- und Wurzelgemüse, Zierpflanzen, Kartoffeln, Kürbisse, Gewürze,

Rhodobium porosum in Erdbeeren,

Nasonovia ribisnigri in Blattgemüse,

- 20 Macrosiphum spp. in Zierpflanzen, Kartoffeln, Blatt-, und Fruchtgemüse, Erdbeeren,

Phorodon humuli in Hopfen,

Brevicoryne brassicae in Blattgemüse,

Toxoptera spp. in Zitrus, Steinobst, Mandeln, Nüssen, Gewürzen,

Aulacorthum spp. in Zitrus, Kartoffeln, Frucht- und Blattgemüse,

- 25 Anuraphis cardui in Gemüse,

Brachycaudus helycrisii in Sonnenblumen,

Acyrthosiphon onobrychis in Gemüse.

Bevorzugt sind ebenfalls aus der Familie der Thripse (Thripidae): *Anaphothrips* spp., *Baliothrips* spp., *Caliothrips* spp., *Frankliniella* spp., *Heliothrips* spp., *Hercinothrips* spp., *Rhipiphorothrips* spp., *Scirtothrips* spp., *Kakothrips* spp., *Selenothrips* spp. und *Thrips* spp., in Kulturen wie z.B. Obst, Baumwolle, Wein, Tee, Nüsse, tropischen Kulturen, Zierpflanzen, Coniferen, Tabak, Gewürze, Gemüse, Beerenfrüchte, Melonen, Zitrus und Kartoffeln.

Bevorzugt sind außerdem aus den Familien der Minierfliegen (Agromyzidae) und Blumenfliegen (Anthomyiidae): *Agromyza* spp., *Amauromyza* spp., *Atherigona* spp., *Chlorops* spp., *Liriomyza* spp., *Oscinella* spp., *Pegomyia* spp. in Kulturen wie z.B. Gemüse, Melonen, Kartoffeln, Nüsse, Zierpflanzen.

Bevorzugt sind aus den Familien der Zwergzikaden (Cicadellidae) und Hornzikaden (Delphacidae):
10 *Circulifer* spp., *Dalbus* spp., *Empoasca* spp., *Erythroneura* spp., *Homalodisca* spp., *Iodioscopus* spp., *Laodelphax* spp., *Nephotettix* spp., *Nilaparvata* spp., *Oncometopia* spp., *Sogatella* spp., in Kulturen wie z.B. Zitrus, Obst, Wein, Kartoffeln, Gemüse, Zierpflanzen, Coniferen, Melonen, Beerenfrüchte, Tee, Nüssen, Reis und tropischen Kulturen.

Bevorzugt sind aus der Familie der Miniermotten (Gracillariidae):

15 *Caloptilia* spp., *Gracillaria* spp., *Lithocolletis* spp., *Leucoptera* spp., *Phtorimaca* spp., *Phyllocnistis* spp. in Kulturen wie Kernobst, Steinobst, Wein, Nüsse, Zitrus, Koniferen, Kartoffeln, Kaffee.

Bevorzugt sind aus der Familie der Gallmücken (Cecodomyiidae):

Contarinia spp., *Dasineura* spp., *Diplosis* spp., *Prodiplosis* spp., *Thecodiplosis* spp., *Sitodiplosis* spp., *Haplodiplosis* spp. in Kulturen wie Zitrus, Kernobst, Steinobst, Gemüse, Kartoffeln, Gewürze, Beerenobst, Koniferen, Hopfen.

Ebenso bevorzugt sind aus der Familie der Fruchtfliegen (Tephritidae):

Anastrepha spp., *Ceratitis* spp., *Dacus* spp., *Rhagoletis* spp. in Kulturen wie Gemüse, Beerenfrüchte, Melonen, Kern- und Steinobst, Zierpflanzen, Kartoffeln, Wein, tropischen Kulturen, Zitrus, Oliven.

Außerdem bevorzugt sind Milben aus den Familien der Spinnmilben (Tetranychidae) und der Gallmilben (Eriophyidae):
25

Tetranychus spp., *Panonychus* spp., *Aculops* spp. in Kulturen wie Gemüse, Kartoffeln, Zierpflanzen, Zitrus, Wein, Koniferen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Angießen (Drench), Tauchen, Sprühen,
30

Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die Applikation des Wirkstoffs erfolgt vorzugsweise durch Spritzapplikation. Alternativ erfolgt die Applikation des Wirkstoffes durch Angiessen (Drench), Tröpfchenapplikation (Drip) oder durch Dip-
5 Applikation.

Vorzugsweise ist die zu behandelnde Pflanze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Baumwolle, Sojabohne, Tabak, Gemüse, Gewürzen, Zierpflanzen, Koniferen, Zitruspflanzen, Obst, tropischen Kulturen, Nüssen und Wein.

Vorzugsweise wirkt die erfindungsgemäße Zusammensetzung gegen Schädlinge aus den Familien der
10 Blasenläuse, Wurzelläuse, Blattflöhe, Napfschildläuse, Deckelschildläuse, Röhrenschildläuse, Schmierläuse, Wollläuse, Mottenschildläuse, Röhrenläuse, Thripse, Zwergzikaden, Hornzikaden, Minierfliegen, Gallmücken, Fruchtfliegen, Miniermotten, Spinnmilben, Gallmilben.

Es wurde außerdem gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen herstellen lassen, indem eine pulverförmige Mischung bestehend aus den Wirkstoff(en) und den Formulierungsmitteln
15 befeuchtet, anschließend mittels Niederdruckextrusion granuliert und die feuchten Granulate danach getrocknet werden. Einschlägige Geräte für die Befeuchtung, Extrusion und Trocknung sind dem Fachmann bekannt. Bei der Herstellung ist insbesondere zu beachten, dass die Temperaturen, denen das Produkt ausgesetzt ist, bei allen Prozessschritten kleiner als 60°C gehalten werden und bevorzugt niedriger als 50°C.

20 Auch dieses Verfahren ist Gegenstand der Erfindung.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch
25 ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die folgenden Beispiele illustrieren den Gegenstand der Erfindung ohne ihn zu limitieren.

Beispiele**1 Probenherstellung und physikalisches Verhalten**

- 5 1 kg einer Mischung aus Verbindung I-2 ggf. einem zweiten Wirkstoff, Diammoniumhydrogen-phosphat (DAHP), (ggf.) einem zweiten anorganischen Salz, Morwet EFW, Pergopak M, , Kaolin W, Dispergierhilfsmittel, ggf. zusätzlich Magnesiumstearat und Entschäumer wurden wie dem Fachmann bekannt, in einer 4''-Luftstrahlmühle Hosokawa 100 AS (Injektorluft 5,5 bar, Mahlluft 4,5 bar, Durchsatz 100 g/min) vermahlen, mit Wasser angefeuchtet (ca. 14 Gew.-%) und auf einem Fuji Paudal Dome-
- 10 Extruder (Matrizengröße 1 mm) zu einer WG extrudiert und im Wirbelbettrockner nachgetrocknet.

- 26 -

Beispiele Zusammensetzung

Beispiel	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
Erfindungsgemäß	Vergleich	x	x	x	x	Vergleich	x
I-2 [g]	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
Flupyradifurone/ [g]	15	15	15	15	15	15	15
DAHP / [g]	44	41.5	39	34	34	29	34
Kaliumhydrogencarbonat / [g]		2.5	5	10	10	15	
Natriumhydrogencarbonat / [g]							10
Morwet EFW / [g]	2	2	2	2	2	2	2
Pergopak M / [g]	5	5	5	5	5	5	5
Kaolin W / [g]	15.8	15.3	15.3	15.8	15.3	15	15.8
Atlox Metasperse 550S / [g]	10	10	10	10	10	10	10
Magnesium Stearat / [g]		0.5	0.5		0.5	0.5	
Rhodorsil Antimousse EP 6703 / [g]	1	1	1	1	1	1	1
Herstellbarkeit	+	+	+	+	+	+	(+)
Optische Beurteilung	+	+	+	+	+	+	+

Beispiele Lagerdaten

		#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
pH	Initial	7.6	7.5	7.5	7.4	7.4	7.5	7.7
	4W 54°C	7.6	7.5	7.3	7.1	7.1	6.9	7.5
	26W RT	7.6	7.4	7.5	7.2	7.3	7.1	7.5
Suspendierbarkeit / [%]	Initial	96	97.6	96.8	96.7	96.8	97.4	97.7
	4W 54°C	95.2	96.9	96.4	96.8	96.5	96.1	95.1
	26W RT	94.5	97.3	97.0	97.3	96.6	97.4	96.7
Naßsiebrückstand (45 µm Sieb) / [%]	Initial	0.028	0.01	0.016	0.036	0.032	0.024	0.032
	4W 54°C	0.048	0.04	0.040	0.025	0.025	0.030	0.035
	26 W RT	0.128	0.015	0.025	0.055	0.015	0.025	0.060
Sediment [%]	Initial	13.6 (einige Granulate nicht zerfallen)	12.1	12.8	12.9	12.8	12.2	12.0
	4W 54°C	14.2 (einige Granulate nicht zerfallen)	12.7	13.2	12.8	13.1	13.4	14.3
	26W RT	14.8 (einige Granulate nicht zerfallen)	12.3	12.6	12.3	13.0	12.3	12.9

Beispiele Zusammensetzung

Beispiel	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16	#17	#18	#19	#20	#21	#22
Erfindungsgemäß	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
I-2 [g]	4.8	10.8	9.6	9.6	12	3.6	3.6	10.8	9.6	9.6	9.6	12	12	12	4.8
Abamectin						1.8	1.8								
Spinetoram		7.5	12	12	9			7.5	12	12	12	9	9	8	
DAHP / [g]	62.5	45.4	42.1	42.1	42.1	55.8	55.8	45.4	42.1	42.1	42.1	42.1	42.1	42.1	63.5
Kalium-Hydrogen-carbonat / [g]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Morwet EFW / [g]	2	2	2		2	2	2	2							2
Geropon SDS/ Geropon TA/72 [g]				1 + 0.5					2 + 0	2 + 0		2 + 0	2 + 0	2 + 0	
Geropon L-Wet Max [g]											2				
Pergopak M / [g]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Kaolin W / [g]	11.7	15.3	15.3	15.8	15.9	17.8	18.8	15.3	16.3	15.3	16.3	16.9	15.9	17.9	11.7
Tersperse 2700 / [g]	10														10
Atlox Metasperse 550S / [g]		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
Magnesium Stearat / [g]		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
Trilon B Powder / [g]	0.5														0.5
Rhodorsil Antimousse EP 6703 / [g]	1	1	1	1	1	1		1		1			1		
Herstellbarkeit	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Optische Beurteilung	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Lagerstabilität	+	+	+	(+)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

5 Bestimmung des pH Wertes (nach Methode CIPAC MT 75.3):

Der pH-Wert wird mit einer gängigen pH-Glaselektrode in einer 1% Dispersion der Granulate in entmineralisiertem Wasser bei 23 °C gemessen.

Bestimmung der Suspendierbarkeit (nach Methode CIPAC MT 184.1):

- 5 In einem 250 mL Standzylinder wird eine 1% Suspension in Wasser (CIPAC C) dispergiert. Die Mischung wird für 30 Minuten equilibriert. Anschließend werden die oberen 9/10 der Suspension entfernt. Die restlichen 1/10 werden eingetrocknet und der Rückstand (Sediment) gravimetrisch bestimmt. Die Suspendierbarkeit ist definiert als:

10
$$10/9 * 100 * (Probenmenge [g] * Anteil a.i. [\%] / 100 - Rückstand [g]) / (Probenmenge [g] * Anteil a.i. [\%] / 100)$$

Somit entspricht ein Wert von 100 % einer gleichmäßigen Verteilung aller unlöslichen Bestandteile über das Probenvolumen.

15

Bestimmung des Naßsiebrückstandes (nach Methode CIPAC MT 185):

- 25 g Granulate werden in einem Becherglas in 250 mL Wasser gegeben. Nach einer Minute wird für 5 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt. Anschließend wird die Dispersion sowie das
20 Waschwasser für die Reinigung des Becherglases auf das entsprechende Sieb überführt. Das Sieb wird dann mit kaltem Wasser so lange nachgespült bis keine Veränderung mehr des Rückstands auf dem Sieb erkennbar ist (max. 10 min). Nach Abtropfen des Siebes wird der Rückstand mit entmineralisiertem Wasser quantitative in eine Abdampfschale transferiert, eintrocknen gelassen und der Rückstand gravimetrisch bestimmt.

25

2. Anwendungsbeispiele:

- Die Herstellbarkeitstest einer Pre-Slurry für die Spritzanwendungen wurde mit einer
30 Einspülschleuse unter folgenden Randbedingungen durchgeführt: Tankvolumen: 400 L
- Wasservolumen: 100 L
- Granulatmenge: 2.5 kg

- Während das Wasser im Kreis gepumpt wurde, wurden die 2.5 kg Produkt zügig in die Einspülschleuse gegeben und für weitere 10 min umgepumpt. Nach jeweils 5 und 10 min wurde der
35 Rückstand in der Einspülschleuse, der Filter in der Ansaugung und der Rückstand nicht dispergiertes Produkt im Tank begutachtet.

Beispiel	Zeit bis das Produkt aus Schleuse ausgespült wurde, [s]	Rückstände im Testequipment				Beurteilung
		Einspülschleuse nach Nachspülung mit 3 L Wasser, [%]	Ansaugfilter, [%] Belegung nach 5 min	Ansaugfilter, [%] Belegung nach 10 min	Rückstand nicht dispergiertes Produkt im Tank, [%]	
#1	45	1	40	(nicht durchführbar)	20	(-)
#2	50	0	10	0	<1	(+)

Eingesetzte Materialien

- Geropon ® TA/72, ist ein Polycarbonsäure-Natrium-salz, Geropon ® SDS ein dioctyl natrium sulfosuccinate, Geropon ® L-Wet max ein Blend der Firma Solvay.

Kaolin W ist ein Aluminiumhydrosilikat der Firma Erbslöh Lohrheim GmbH & Co. KG, Lohrheim, Deutschland.

Tersperse ® 2700 ist ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, Natriumsalz der Firma Indorama Ventures, The Woodlands, Texas, USA.

- 10 Rhodorsil Antimousse EP 6703 ® ist ein absorbiertes Polydimethylsiloxane, Solvay.

Morwet EFW ist ein Alkylnaphtalene sulfonate Natriumsalz der Firma Nouryon, Sternungund, Schweden.

Pergopak ® M ist ein Polymethyl Harnstoff Harz der Firma Huber Martinswerk, Bergheim, Deutschland.

- 15 Atlox MetasperseTM 550S ist ein modifiziertes Styrol-Acryl-Polymer der Firma Croda, Großbritannien.

Trilon ® B Pulver ist ein Tetranatriummethylenamintetraacetat der Firma BTC Europe GmbH, Monheim, Deutschland.

- 20 Flupyradifuron ist ein Pflanzenschutzwirkstoff von Bayer Crop Science.

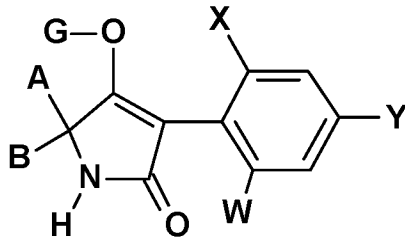
Abamectin ist ein Pflanzenschutzwirkstoff von Syngenta.

Spinetoram ist ein Pflanzenschutzwirkstoff von Corteva.

Patentansprüche

1. Feststoff-Zusammensetzungen in Form wasserdispergierbare Granulate enthaltend:

a. Tetransäurederivaten der Formel (I)



(I)

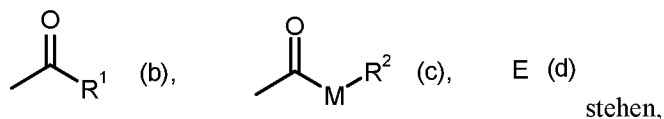
5 in welcher

W und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, C1-C4-Alkyl, Chlor, Brom, Jod oder Fluor stehen,

X für C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy, Chlor, Brom oder Jod steht,

10 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C3-C6-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls durch C1-C4-Alkyl oder C1-C4-Alkoxy-C1-C2-alkyl-substituierte Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, ein 5-Ring- oder 6-Ringketal bildet,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



15 in welchen

E für ein Metallion oder ein Ammoniumion steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

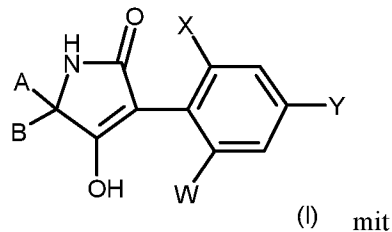
R1 für geradkettiges oder verzweigtes C1-C6-Alkyl steht,

R2 für geradkettiges oder verzweigtes C1-C6-Alkyl steht.

20 b. mindestens ein basisches Salz,

- c. mindestens ein weiteres anorganisches Salz aus der Gruppe der Carbonate und Hydrogencarbonate,
- d. mindestens ein Dispergiermittel,
- e. mindestens ein Netzmittel,
- 5 f. mindestens einen Füllstoff,
- g. mindestens einen Strukturbildner
- h. optional weitere Wirkstoffe,
- i. optional weitere übliche Adjuvantien und Formulierungsmittel.
- 10 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente
- h) mindestens ein weiterer Wirkstoff enthalten ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente a) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine Verbindungen der Formel (I)

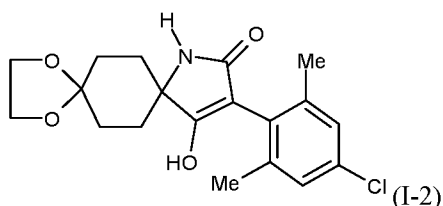


15

W	X	Y	A	B
CH ₃	CH ₃	CH ₃	$-(CH_2)_2-C-(CH_2)_2-$ $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ O-(CH_2)_2-O \end{array}$	
CH ₃	CH ₃	Cl	$-(CH_2)_2-C-(CH_2)_2-$ $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ O-(CH_2)_2-O \end{array}$	

CH ₃	CH ₃	Br	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O} \end{array}$
CH ₃	CH ₃	CH ₃	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array}$
CH ₃	CH ₃	Cl	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array}$
CH ₃	CH ₃	Br	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C-(CH}_2\text{)}_2\text{-} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-(CH}_2\text{)}_3\text{-O} \end{array}$

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente a) eine Verbindung der Formel



5 ist.

5. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente b) Diammoniumhydrogenphosphat (DAHP) ist.

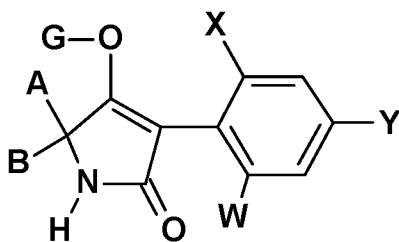
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente c) ausgewählt ist aus der Gruppe, die Natriumhydrogencarbonat und
10 Kaliumhydrogencarbonat umfasst.

7. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente d) ein Dispergiermittel ist, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Natriumsalze der Copolymere von Maleinsäure und Olefinen und Natriumsalze von Copolymeren von Methacrylsäure und Styrol, modifizierte Copolymeren von Methacrylsäure und Styrol,
15 besonders bevorzugt Natriumsalze von Copolymeren von Methacrylsäure und Styrol und modifizierte Copolymere von Methacrylsäure und Styrol.

8. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente e) ausgewählt ist aus der Gruppe, die Natriumsalze alkylierter Naphthalinsulfonate und den Natriumsalzen der Dioctylsulfobernsteinsäure umfasst, besonders bevorzugt Natriumsalze alkylierter Naphthalinsulfonate.
- 5 9. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente f) ausgewählt ist aus der Gruppe, die Kaolin, Rutil und Siliciumdioxid umfasst, besonders bevorzugt ist Kaolin.
- 10 10. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente g) ausgewählt ist aus der Gruppe, die Polymethylharnstoffharze umfasst.
11. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente h) ausgewählt ist aus der Gruppe, die
- Imidacloprid, Nitenpyram, Acetamiprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Clothianidin, Cyantraniliprole, Chlorantraniliprole, Deltamethrin, Flubendiamid, Tetraniliprole, Cyclaniliprole;
- 15 Spirodiclofen, Spiromesifen, Spirotetramat, Abamectin, Acrinathrin, Chlorfenapyr, Enamectin, Ethiprole, Fipronil, Flonicamid, Flupyradifuron, Indoxacarb, Metaflumizone, Methoxyfenozid, Milbemycin, Pyridaben, Pyridalyl, Silafluofen, Spinosad, Spinetoram, Sulfoxaflor, Triflumuron; besonders bevorzugt aus der Gruppe umfassend Ethiprole Spinetoram, Abamectin und Flupyradifurone umfasst.

20

12. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche enthaltend
- a. Verbindungen der Formel (I)



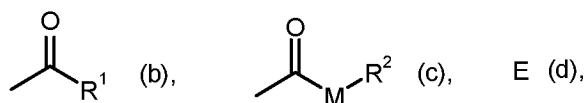
wobei die Verbindungen der Formel (I) folgende Definitionen haben:

- 25 W steht für Methyl,
- X steht für Chlor oder Methyl,

Y steht für Chlor, Brom oder Methyl,

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen für gesättigtes C₆-Cycloalkyl, welches mit einer Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, ein 5-Ring- oder 6-Ringketal bildet,

5 G steht für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

M für Sauerstoff steht,

E für ein Metallionenäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

10 R¹ für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl steht,

R² für geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl steht.

b. mindestens ein anorganisches basisches Salz,

c. mindestens ein anorganisches Salz ausgewählt aus der Gruppe, die Natriumhydrogencarbonat und Kaliumhydrogencarbonat umfasst.

15 d. mindestens ein Dispergiermittel vom Polycarboxylat-Typ

e. mindestens ein anionisches Netzmittel,

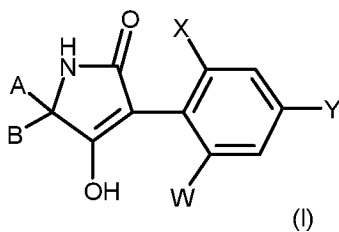
f. mindestens einen inerten Füllstoff,

g. mindestens einen Strukturbildner

h. optional weitere insektizide Wirkstoffe,

20 i. optional weitere Adjuvantien.

13. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche2 enthaltend Verbindung der Formel (I) ausgewählt aus folgenden Verbindungen



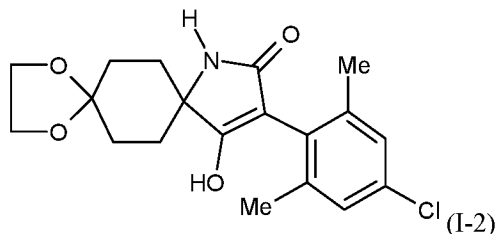
W	X	Y	A	B
CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O	
CH ₃	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O	
CH ₃	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₃ -O	
CH ₃	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₃ -O	
CH ₃	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₃ -O	

5

(I)

- b. mindestens ein anorganisches basisches Ammoniumsalz, ausgewählt aus der Gruppe, die Diammoniumhydrogenphosphat (DAHP) umfasst,

- c. mindestens ein weiteres anorganisches Salz aus der Gruppe der Carbonate und Hydrogencarbonate,
- d. mindestens ein Dispergiermittel vom Polycarboxylat-Typ, ausgewählt aus der Gruppe die hydrophob modifizierte Kamm-ähnliche Polymere, umfassend Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polymaleinsäure, Polymaleinanhydrid, ein Copolymer von Maleinsäure oder Maleinanhydrid mit einem Olefin, ein Copolymer von Acrylsäure und Itaconsäure, ein Copolymer von Methacrylsäure und Itaconsäure, ein Copolymer von Maleinsäure oder Maleinanhydrid und Styrol, ein Copolymer von Acrylsäure und Methacrylsäure, ein Copolymer von Acrylsäure und Methacrylat, ein Copolymer von Acrylsäure und Vinylacetat, Copolymere von Methacrylsäure und Styrol, modifizierte Copolymeren von Methacrylsäure und Styrol, ein Copolymer von Maleinsäure oder Maleinanhydrid und Acrylsäure, eine N-methyl-Fettsäure(z.B. C₈-C₁₈)-sarcosinat, eine Carbonsäure wie eine Harzsäure oder eine Fettsäure (z.B. C₈-C₁₈) oder ein Salz einer solchen Carbonsäure, sowie die Salze dieser Copolymere umfasst,
- e. mindestens ein anionisches Netzmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Natriumsalzen alkylierter Naphthalinsulfonate und den Natriumsalzen der Dioctylsulfobernsteinsäure,
- f. mindestens einen inerten Füllstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die Carbonate, Silikate und Oxide, sowie Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate und Cellulosen umfasst,
- g. mindestens einen Strukturbildner ausgewählt aus der Gruppe, die Polyacrylsäure und deren Salze, quervernetzte Polyacrylate sowie Polyharnstoffe, Polyurethane und derivatisierte Polyharnstoffe und Polyurethane umfasst,
- h. optional weitere insektizide Wirkstoffe,
- i. optional weitere Adjuvantien.
14. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche enthaltend die Verbindung mit der Formel (I-2) mit folgender Struktur:



(I)

- b. mindestens ein anorganisches basisches Ammoniumsalz, ausgewählt aus der Gruppe, die Diammoniumhydrogenphosphat (DAHP) umfasst,
- 5 c. mindestens ein anorganisches Salz ausgewählt aus der Gruppe, die Natriumhydrogencarbonat und Kaliumhydrogencarbonat umfasst.
- d. mindestens ein Dispergiermittel ausgewählt aus der Gruppe, die Natriumsalze von Copolymere von Methacrylsäure und Styrol umfasst,
- e. mindestens ein anionisches Netzmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Natriumsalzen alkylierter Naphthalinsulfonate,
- 10 f. mindestens einen inerten Füllstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die Kaolin, Rutil und Siliciumdioxid umfasst,
- g. mindestens einen Strukturbildner ausgewählt aus der Gruppe, die Polymethylharnstoffharze umfasst,
- h. optional weitere insektizide Wirkstoffe,
- 15 i. optional weitere Adjuvantien.

15. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten a – g enthalten sind in

- a) 2 - 12Gew.-%
- 20 b) 30 - 66 Gew.-%
- c) 2 – 7 Gew.-%
- d) 8 - 12 Gew.-%
- e) 1,5 – 2,5 Gew.-%
- f) 10 - 22 Gew.-%.
- 25 g) 3 – 8 Gew.-%.

16. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Komponente h) enthalten ist in

- h) 1,5-20 Gew.-%

17. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten i) enthalten ist in

i) 0,1-5 Gew.-%

5

18. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung durch Mischen der Komponenten und anschließendem Extrudieren erfolgt.

19. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17
10 zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.

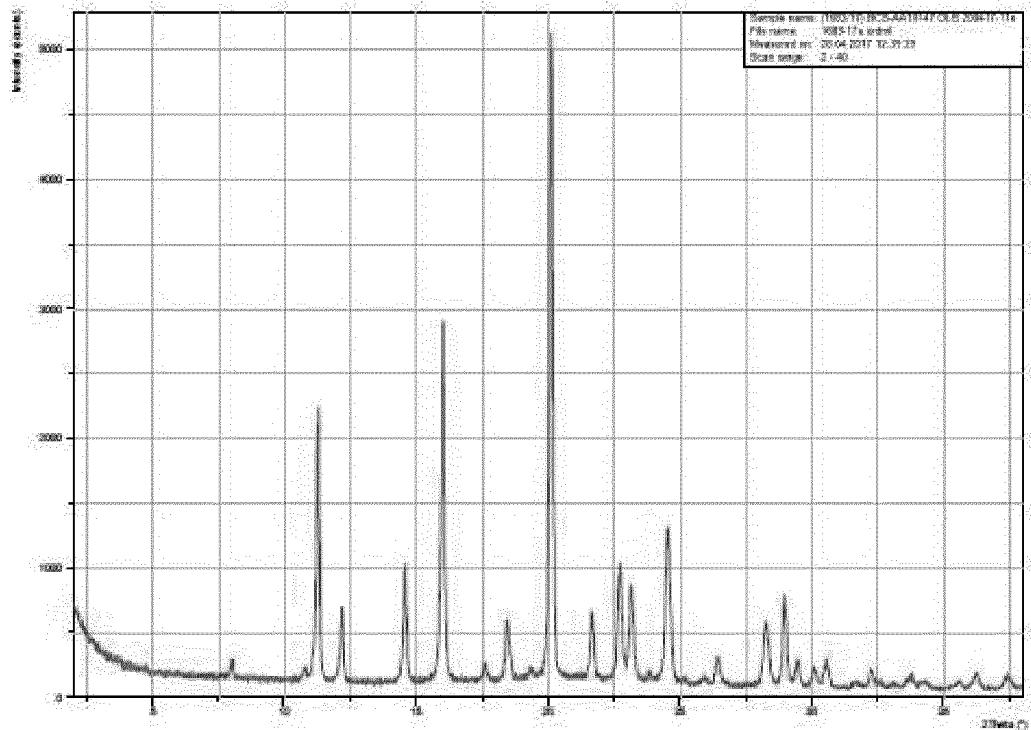
20. Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17.

21. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17
15 zur Bekämpfung von Insekten.

FIGUR 1:

1/2

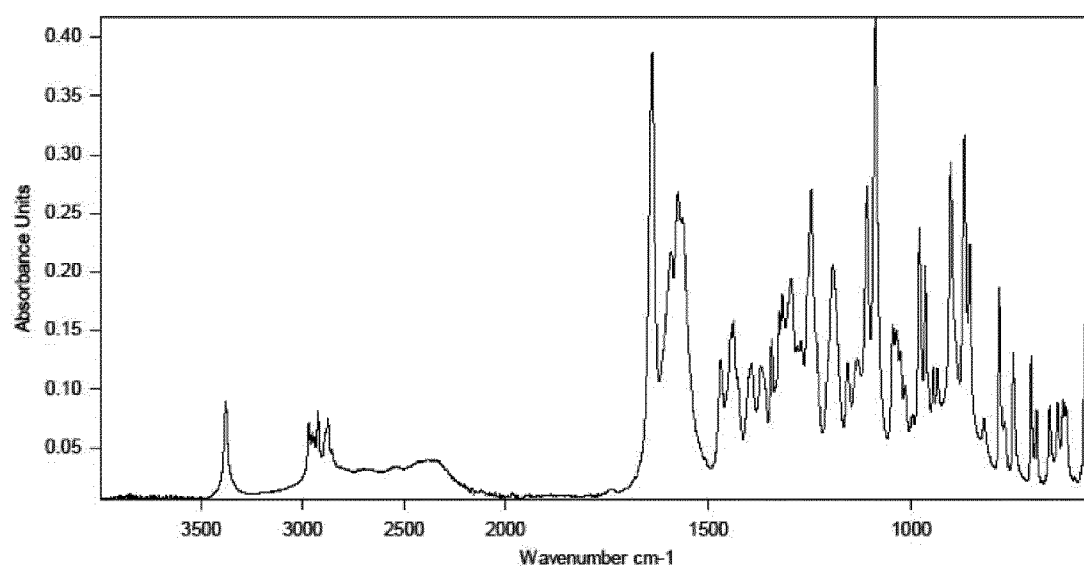
Fig. 1: Röntgenbeugungsmuster von I-2 (Mod. A)



FIGUR 2 :

2/2

FIG. 2: IR-Spektrum



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/068582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N 43/90(2006.01)i; **A01N 25/14**(2006.01)i; **A01N 43/12**(2006.01)i; **A01N 43/22**(2006.01)i; **A01P 5/00**(2006.01)i;
A01P 7/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N; A01P

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, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019197631 A1 (BAYER AG [DE]; BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 17 October 2019 (2019-10-17) cited in the application page 7, line 20 - line 25 page 28, line 1 - page 33, line 13 formulae (I), (I-2) claim 1	1-13, 15-21
Y	WO 2019197618 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; BAYER AG [DE]) 17 October 2019 (2019-10-17) page 45, line 7 - line 15 formula (I-2)	1-13, 15-21
A	WO 2019197634 A1 (BAYER AG [DE]) 17 October 2019 (2019-10-17) page 15, line 20 - line 22 claims 1 and 2 formula (I)	1-21

☒ 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

01 September 2023

Date of mailing of the international search report

07 September 2023

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Habermann, Jörg

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2023/068582**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104396950 B (SHAANXI HENTIAN CHEM TECH CO LTD) 02 March 2016 (2016-03-02) claims 1, 2	1-13, 15-21
T	US 2015164068 A1 (ENDO YOSHIHISA [JP] ET AL) 18 June 2015 (2015-06-18) paragraph [0065]	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2023/068582

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
WO	2019197631	A1	17 October 2019	AR	114487	A1	09 September 2020
				AU	2019250613	A1	22 October 2020
				BR	112020017813	A2	29 December 2020
				CL	2020002614	A1	29 January 2021
				CN	111935979	A	13 November 2020
				EC	SP20063701	A	29 January 2021
				EP	3772955	A1	17 February 2021
				IL	277679	A	30 November 2020
				JP	2021521196	A	26 August 2021
				KR	20200142501	A	22 December 2020
				MA	52187	A	17 February 2021
				PE	20210399	A1	02 March 2021
				TW	202002788	A	16 January 2020
				US	2021161128	A1	03 June 2021
				WO	2019197631	A1	17 October 2019
WO	2019197618	A1	17 October 2019	AU	2019250600	A1	22 October 2020
				BR	112020020766	A2	19 January 2021
				CL	2020002616	A1	29 January 2021
				CN	112312768	A	02 February 2021
				EP	3772939	A1	17 February 2021
				IL	277928	A	30 November 2020
				JP	2021521151	A	26 August 2021
				PH	12020551690	A1	19 July 2021
				WO	2019197618	A1	17 October 2019
WO	2019197634	A1	17 October 2019	AR	114531	A1	16 September 2020
				AU	2019250616	A1	29 October 2020
				BR	112020018589	A2	29 December 2020
				CL	2020002615	A1	11 December 2020
				CN	111902043	A	06 November 2020
				EC	SP20064651	A	31 December 2020
				EP	3772942	A1	17 February 2021
				IL	277959	A	30 November 2020
				JP	2021521187	A	26 August 2021
				KR	20200143371	A	23 December 2020
				MA	52188	A	17 February 2021
				PE	20210459	A1	08 March 2021
				TW	201945371	A	01 December 2019
				US	2021360925	A1	25 November 2021
				WO	2019197634	A1	17 October 2019
CN	104396950	B	02 March 2016	NONE			
US	2015164068	A1	18 June 2015	AU	2013291223	A1	05 February 2015
				BR	112015000692	A2	27 June 2017
				CA	2878556	A1	23 January 2014
				CN	104427868	A	18 March 2015
				CN	108935454	A	07 December 2018
				EP	2875728	A1	27 May 2015
				JP	5990269	B2	07 September 2016
				JP	2016166252	A	15 September 2016
				JP	WO2014013908	A1	30 June 2016
				KR	20150031438	A	24 March 2015

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2023/068582

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		KR 20160121620 A	19 October 2016
		MX 362931 B	26 February 2019
		MY 171247 A	04 October 2019
		PH 12014502887 A1	23 February 2015
		RU 2583069 C1	10 May 2016
		US 2015164068 A1	18 June 2015
		WO 2014013908 A1	23 January 2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	A01N43/90	A01N25/14
	A01N43/12	A01N43/22
	A01P7/00	A01P5/00
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
A01N A01P		
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, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2019/197631 A1 (BAYER AG [DE]; BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 17. Oktober 2019 (2019-10-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 20 - Zeile 25 Seite 28, Zeile 1 - Seite 33, Zeile 13 Formeln (I), (I-2) Anspruch 1	1-13, 15-21
Y	WO 2019/197618 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; BAYER AG [DE]) 17. Oktober 2019 (2019-10-17) Seite 45, Zeile 7 - Zeile 15 Formel (I-2)	1-13, 15-21
	----- -/-	
<input checked="" 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. September 2023		07/09/2023
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 Habermann, Jörg

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2019/197634 A1 (BAYER AG [DE]) 17. Oktober 2019 (2019-10-17) Seite 15, Zeile 20 – Zeile 22 Ansprüche 1, 2 Formel (I) -----	1-21
Y	CN 104 396 950 B (SHAANXI HENTIAN CHEM TECH CO LTD) 2. März 2016 (2016-03-02) Ansprüche 1, 2 -----	1-13, 15-21
T	US 2015/164068 A1 (ENDO YOSHIHISA [JP] ET AL) 18. Juni 2015 (2015-06-18) Absatz [0065] -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2023/068582

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2019197631 A1	17-10-2019	AR 114487 A1	09-09-2020
		AU 2019250613 A1	22-10-2020
		BR 112020017813 A2	29-12-2020
		CL 2020002614 A1	29-01-2021
		CN 111935979 A	13-11-2020
		EC SP20063701 A	29-01-2021
		EP 3772955 A1	17-02-2021
		IL 277679 A	30-11-2020
		JP 2021521196 A	26-08-2021
		KR 20200142501 A	22-12-2020
		MA 52187 A	17-02-2021
		PE 20210399 A1	02-03-2021
		TW 202002788 A	16-01-2020
		US 2021161128 A1	03-06-2021
		WO 2019197631 A1	17-10-2019
WO 2019197618 A1	17-10-2019	AU 2019250600 A1	22-10-2020
		BR 112020020766 A2	19-01-2021
		CL 2020002616 A1	29-01-2021
		CN 112312768 A	02-02-2021
		EP 3772939 A1	17-02-2021
		IL 277928 A	30-11-2020
		JP 2021521151 A	26-08-2021
		PH 12020551690 A1	19-07-2021
		WO 2019197618 A1	17-10-2019
WO 2019197634 A1	17-10-2019	AR 114531 A1	16-09-2020
		AU 2019250616 A1	29-10-2020
		BR 112020018589 A2	29-12-2020
		CL 2020002615 A1	11-12-2020
		CN 111902043 A	06-11-2020
		EC SP20064651 A	31-12-2020
		EP 3772942 A1	17-02-2021
		IL 277959 A	30-11-2020
		JP 2021521187 A	26-08-2021
		KR 20200143371 A	23-12-2020
		MA 52188 A	17-02-2021
		PE 20210459 A1	08-03-2021
		TW 201945371 A	01-12-2019
		US 2021360925 A1	25-11-2021
		WO 2019197634 A1	17-10-2019
CN 104396950 B	02-03-2016	KEINE	
US 2015164068 A1	18-06-2015	AU 2013291223 A1	05-02-2015
		BR 112015000692 A2	27-06-2017
		CA 2878556 A1	23-01-2014
		CN 104427868 A	18-03-2015
		CN 108935454 A	07-12-2018
		EP 2875728 A1	27-05-2015
		JP 5990269 B2	07-09-2016
		JP 2016166252 A	15-09-2016
		JP WO2014013908 A1	30-06-2016
		KR 20150031438 A	24-03-2015
		KR 20160121620 A	19-10-2016
		MX 362931 B	26-02-2019
		MY 171247 A	04-10-2019
		PH 12014502887 A1	23-02-2015

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2023/068582

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

RU	2583069	C1	10-05-2016
US	2015164068	A1	18-06-2015
WO	2014013908	A1	23-01-2014