



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 048 539 A1** 2007.04.12

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 048 539.1**

(22) Anmeldetag: **11.10.2005**

(43) Offenlegungstag: **12.04.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **A01N 25/04** (2006.01)

**A01N 43/50** (2006.01)

**A01N 53/00** (2006.01)

**A01P 7/04** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayer CropScience AG, 40789 Monheim, DE**

(72) Erfinder:

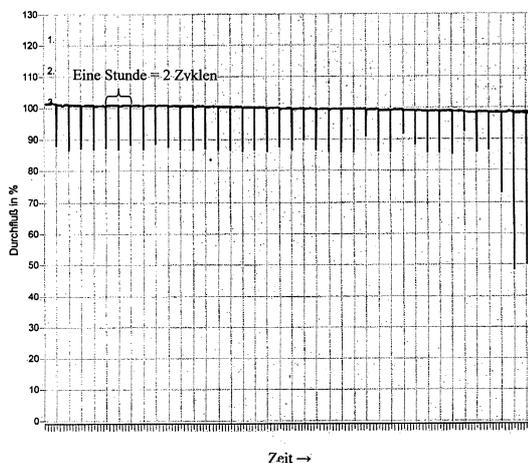
**Vermeer, Ronald, Dr., 51371 Leverkusen, DE;**

**Eberhard, Manuela, 51371 Leverkusen, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Suspensionskonzentrate auf Ölbasis**

(57) Zusammenfassung: Agrochemische Formulierung, enthaltend mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Neonikotinoide, mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Pyrethroide, mindestens einen Penetrationsförderer, mindestens ein Pflanzenöl, Cyclohexanon, mindestens ein nicht-ionisches Tensid und/oder mindestens ein anionisches Tensid und einen oder mehrere Zusatzstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadorganismen.



### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft neue, ölbasierende Suspensionskonzentrate von agrochemische Wirkstoffen, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe.

**[0002]** Systemische agrochemische Wirkstoffen, insbesondere systemische Insektizide, brauchen zur Entfaltung der biologischen Wirkung eine Formulierung, welche es ermöglicht, dass die Wirkstoffe in die Pflanze/den Zielorganismen aufgenommen werden. Üblicherweise werden deshalb systemische agrochemische Wirkstoffen als Emulsionskonzentrat (EC), Soluble Liquid (SL) und/oder ölbasierendes Suspensionskonzentrat (OD) formuliert. In einer EC und SL liegt der Wirkstoff in gelöster Form vor, bei einer OD-Formulierung als Feststoff. Im letzten Fall wird die biologische Wirkung durch Zugabe von Penetrationsförderern ermöglicht. Kontaktwirkstoffe wie zum Beispiel Pyrethroide, werden, vor allem wenn eine hohe Initialwirkung notwendig ist, bevorzugt als EC formuliert. Suspensionskonzentrate (SC) oder Wetttable Granules (WG) sind meistens technisch möglich, zeigen aber nicht die geforderte Initialwirkung.

**[0003]** Mischformulierungen von systemischen und Kontaktinsektiziden wie zum Beispiel eine Mischung von Imidacloprid mit Beta-Cyfluthrin, sind von hohem Interesse als Alternative für die sehr akuttoxischen Organophosphate. Solche Mischungen kommen als Alternative für die Anwendung von Organophosphaten nur in Frage, wenn eine hohe Initialwirkung vorhanden ist und Formulierungen mit einem hohen Wirkstoffgehalt vorliegen. Es sind keine EC-Formulierungen mit hohen Gehalten an sowohl Imidacloprid als auch Beta-Cyfluthrin bekannt, weil es kein Lösemittel gibt welches beide Wirkstoffe in geeigneten Menge lösen kann. Deshalb kommen nur ölbasierende oder wasserfreie Suspensionskonzentrate in Frage.

### Stand der Technik

**[0004]** Es sind bereits zahlreiche wasserfreie Suspensionskonzentrate von agrochemischen Wirkstoffen bekannt geworden. So werden in der EP-A 0 789 999 Formulierungen dieses Typs beschrieben, die neben Wirkstoff und Öl ein Gemisch verschiedener Tenside – darunter auch solche, die als Penetrationsförderer dienen – sowie ein hydrophobisiertes Alumoschichtsilikat als Verdickungsmittel enthalten. Im genannte Patent sind als geeignete Wirkstoffe beschrieben, die eine Löslichkeit in Öl kleiner als 5 g/l, bevorzugt kleiner als 1 g/l insbesondere kleiner als 0,1 g/l zeigen.

**[0005]** Weiterhin sind aus der US-A 6 165 940 schon nicht-wässrige Suspensionskonzentrate bekannt, in denen außer agrochemischem Wirkstoff, Penetrationsförderer und Tensid bzw. Tensid-Gemisch ein organisches Solvens vorhanden ist, wobei als derartige Lösungsmittel auch Paraffinöl oder Pflanzenöl-Ester in Frage kommen. Diese Erfindung beschreibt Suspensionskonzentrate bestehende aus festen Wirkstoff(en) und organische Lösemittel, wobei der Wirkstoff weniger als gemäßigt löslich ist. Eine Löslichkeit von weniger als 10 g/l, bevorzugt weniger als 5 g/l ist explizit genannt.

**[0006]** DE-A 10 129 855 beschreibt weitere Suspensionskonzentrate auf Ölbasis, die agrochemische Wirkstoffe, Penetrationsförderer und Tenside enthalten.

**[0007]** Nachteil der oben genannten Formulierungen ist es, dass es nicht möglich ist, einen schlecht löslichen Wirkstoff (weniger als 10 g/l) in Kombination mit einem gemäßigt löslichen Wirkstoff (10 bis 50 g/l bei Raumtemperatur) als stabile ölbasierende Suspensionskonzentrat zu entwickeln, ohne dass Kristallwachstum nach Lagerung auftritt. Das Wachsen der Wirkstoff Kristalle in einer Formulierung ist ein erheblicher Nachteil für den Anwender, weil dadurch die Siebe seiner Spritzanlage bei der Anwendung des Produkts verstopft werden können.

### Aufgabenstellung

**[0008]** Die vorliegende Erfindung hat als Ziel stabile, lagerbare, ölbasierende Suspensionskonzentrate bestehend aus einem schlecht löslichen Wirkstoff und einem gemäßigt löslichen Wirkstoff, welcher in höherer Konzentration als die Löslichkeitsgrenze in der Formulierung enthalten ist, zu entwickeln.

**[0009]** Es wurden nun neue Suspensionskonzentrate auf Ölbasis gefunden, enthaltend

- mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Neonikotinoide,
- mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Pyrethroide,
- mindestens einen Penetrationsförderer.

- mindestens ein Pflanzenöl,
- Cyclohexanon
- mindestens ein nicht-ionisches Tensid und/oder mindestens ein anionisches Tensid und
- einen oder mehrere Zusatzstoffen aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Spreitmittel, der Farbstoffe und/oder einen Verdicker.

**[0010]** Als Penetrationsförderer kommen im vorliegenden Zusammenhang alle diejenigen Substanzen in Betracht, die üblicherweise eingesetzt werden, um das Eindringen von agrochemischen Wirkstoffen in Pflanzen zu verbessern. Penetrationsförderer werden in diesem Zusammenhang dadurch definiert, dass sie aus der wässrigen Spritzbrühe und/oder aus dem Spritzbelag in die Kutikula der Pflanze eindringen und dadurch die Stoffbeweglichkeit (Mobilität) von Wirkstoffen in der Kutikula erhöhen können. Die nachher und in der Literatur (Baur et al., 1997, Pesticide Science 51, 131–152) beschriebene Methode kann zur Bestimmung dieser Eigenschaft eingesetzt werden.

**[0011]** Weiterhin wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis herstellen lassen, indem man

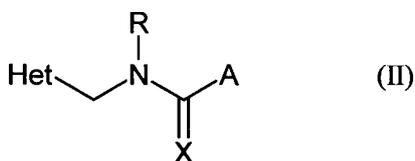
- mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Neonikotinoide,
- mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Pyrethroide,
- mindestens einen Penetrationsförderer,
- mindestens ein Pflanzenöl,
- Cyclohexanon
- mindestens ein nicht-ionisches Tensid und/oder mindestens ein anionischen Tensid und
- einen oder mehrere Zusatzstoffe aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Spreitmittel, der Farbstoffe und/oder einen Verdicker

miteinander vermischt und die entstehende Suspension gegebenenfalls anschließend mahlt.

**[0012]** Schließlich wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis sehr gut zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum eignen.

**[0013]** Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, dass die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis eine sehr gute Stabilität aufweisen, und insbesondere dass auch nach Lagerung bei wechselnder Temperatur kein signifikantes Kristallwachstum beobachtet wurde. Unerwartet ist auch, dass sie eine deutlich bessere biologische Wirksamkeit zeigen als die am ähnlichsten zusammengesetzten, vorbenannten Formulierungen. Insbesondere ist es unerwartet, dass eine sehr hohe Initialwirkung des Kontaktwirkstoffes gefunden wird obwohl dieser Wirkstoff teilweise als Feststoff vorliegt.

**[0014]** Als Wirkstoffe kommen Insektizide aus der Reihe der Neonikotinoide in Frage. Diese eignen sich hervorragend zur Bekämpfung tierischer Schädlinge. Insektizide aus der Reihe der Neonikotinoide lassen sich durch folgende Formel (II)



worin

Het für einen Heterocyclus ausgewählt au der folgenden Gruppe von Heterocyclen steht: 2-Chlorpyrid-5-yl, 2-Methylpyrid-5-yl, 1-Oxido-3-pyridino, 2-Chlor-1-oxido-5-pyridino, 2,3-Dichlor-1-oxido-5-pyridino, Tetrahydrofuran-3-yl, 5-Methyl-tetrahydrofuran-3yl, 2-Chlorothiazol-5-yl,

A für N(R<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>) oder S(R<sup>2</sup>) steht,

worin

R<sup>1</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl steht, und

R<sup>2</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl-C(=O)-CH<sub>3</sub> oder Benzyl steht,

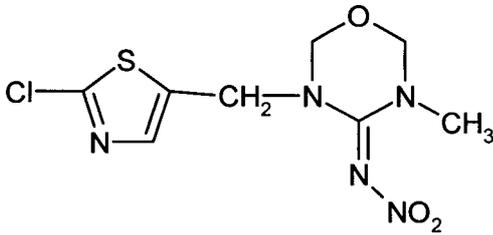
R für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl-C(=O)-CH<sub>3</sub> oder Benzyl steht oder gemeinsam mit R<sup>2</sup> für eine der folgenden Gruppen steht:

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-N-(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- und X für N-NO<sub>2</sub>, N-CN oder CH-NO<sub>2</sub> steht,

beschreiben (siehe z.B. EP-A1-192 606, EP-A2-580 533, EP-A2-376 279, EP-A2-235 725).

**[0015]** Im Einzelnen seien folgende Verbindungen genannt, die erfindungsgemäß verwendet werden können.

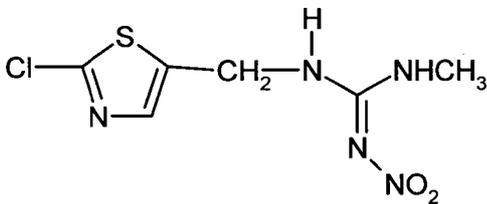
**[0016]** Eine erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbindung ist Thiamethoxam. Thiamethoxam besitzt die Formel



und ist bekannt aus EP A2 0 580 533.

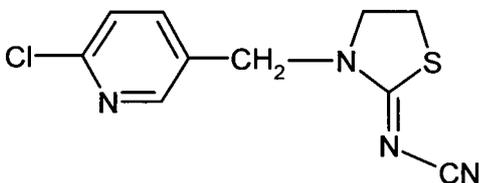
**[0017]** Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbindung ist Clothianidin.

**[0018]** Clothianidin besitzt die Formel



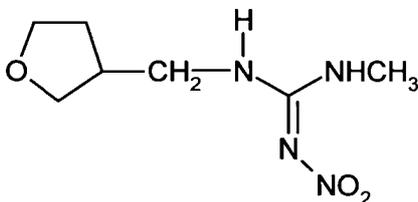
und ist bekannt aus EP A2 0 376 279.

**[0019]** Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbindung ist Thiacloprid. Thiacloprid besitzt die Formel



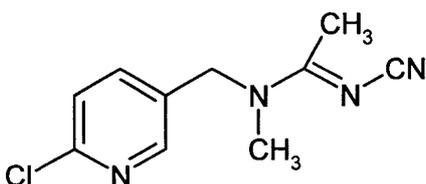
und ist bekannt aus EP A2 0 235 725.

**[0020]** Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbindung ist Dinotefuran. Dinotefuran besitzt die Formel



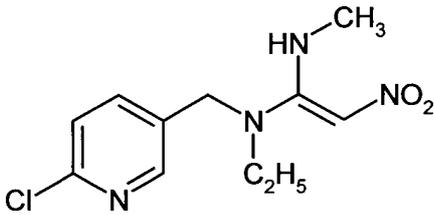
und ist bekannt aus EP A1 0 649 845.

**[0021]** Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Verbindung ist Acetamiprid. Acetamiprid besitzt die Formel



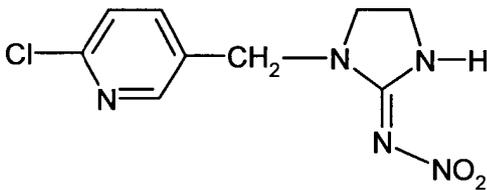
und ist bekannt aus WO A1 91/04965.

**[0022]** Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Verbindung ist Nitenpyram. Nitenpyram besitzt die Formel



und ist bekannt aus EP A2 0 302 389.

**[0023]** Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Verbindung ist Imidacloprid. Imidacloprid besitzt die Formel



und ist bekannt aus EP 0 192 060. Besonders bevorzugt ist Imidacloprid.

**[0024]** Als weitere Wirkstoffe kommen solche aus der Gruppe der Pyrethroide in Frage, z.B. Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlovaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Cloocythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin (1R-isomer), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenpyrithrin, Fenvalerate, Flubrocycytrinate, Flucytrinate, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Phenothrin (1R-trans isomer), Prallethrin, Profluthrin, Protrifenbutate, Pyresmethrin, Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (-1R-isomer), Tralomethrin, Transfluthrin, ZXI 8901, Pyrethrin (pyrethrum). Bevorzugt werden beta-Cyfluthrin und Deltamethrin.

**[0025]** Bevorzugte Penetrationsförderer sind Alkanol-alkoxylate der Formel



in welcher

R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

R' für H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl steht,

AO für einen Ethylenoxid-Rest, einen Propylenoxid-Rest, einen Butylenoxid-Rest oder für Gemische aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Resten oder Butylenoxid-Resten steht und

m für Zahlen von 2 bis 30 steht.

**[0026]** Eine besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanolalkoxylate der Formel



in welcher

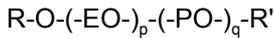
R die oben angegebene Bedeutung hat,

R' die oben angegebene Bedeutung hat,

EO für -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- steht und

n für Zahlen von 2 bis 20 steht.

**[0027]** Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-alkoxylate der Formel



(I-b)

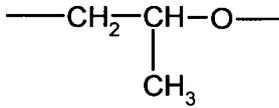
in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

R' die oben angegebene Bedeutung hat,

EO für  $-CH_2-CH_2-O-$  steht,

PO für

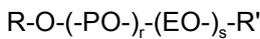


steht,

p für Zahlen von 1 bis 10 steht und

q für Zahlen von 1 bis 10 steht.

**[0028]** Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-Alkoxylate der Formel



(I-c)

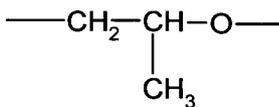
in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat,

R' die oben angegebene Bedeutung hat,

EO für  $-CH_2-CH_2-O-$  steht,

PO für

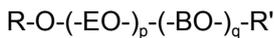


steht,

r für Zahlen von 1 bis 10 steht und

s für Zahlen von 1 bis 10 steht.

**[0029]** Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-alkoxylate der Formel (I-e)



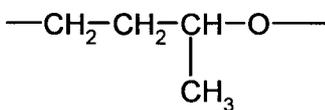
(I-d)

in welcher

R und R' die oben angegebenen Bedeutungen haben,

EO für  $CH_2-CH_2-O-$  steht,

BO für

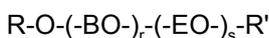


steht,

p für Zahlen von 1 bis 10 steht und

q für Zahlen von 1 bis 10 steht.

**[0030]** Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-alkoxylate der Formel (I-f)

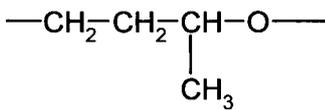


(I-e)

in welcher

R und R' die oben angegebenen Bedeutungen haben,

BO fü



steht,  
EO für CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- steht,  
r für Zahlen von 1 bis 10 steht und  
s für Zahlen von 1 bis 10 steht.

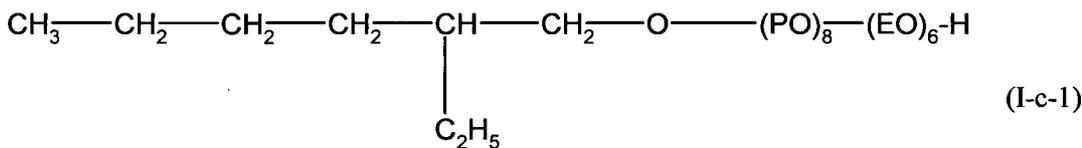
**[0031]** Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Penetrationsförderern sind Alkanol-Alkoxylate der Formel



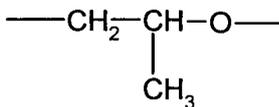
in welcher  
R' die oben angegebene Bedeutung hat,  
t für Zahlen von 8 bis 13 steht  
u für Zahlen von 6 bis 17 steht.

**[0032]** In den zuvor angegebenen Formeln steht  
R vorzugsweise für Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Octyl, i-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, Nonyl, i-Nonyl, Decyl, n-Dodecyl, i-Dodecyl, Lauryl, Myristyl, i-Tridecyl, Trimethyl-nonyl, Palmityl, Stearyl oder Eicosyl.

**[0033]** Als Beispiel für ein Alkanol-Alkoxyolat der Formel (I-e) sei 2-Ethyl-hexyl-alkoxyolat der Formel



in welcher  
EO für -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- steht,  
PO für

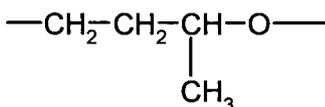


steht und  
die Zahlen 8 und 6 Durchschnittswerte darstellen, genannt.

**[0034]** Als Beispiel für ein Alkanol-Alkoxyolat der Formel (I-d) sei die Formel



in welcher  
EO für CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- steht,  
BO für



steht und  
die Zahlen 10, 6 und 2 Durchschnittswerte darstellen, genannt.

**[0035]** Besonders bevorzugte Alkanol-Alkoxylate der Formel (I-1) sind Verbindungen dieser Formel, in denen  
t für Zahlen von 9 bis 12 und  
u für Zahlen von 7 bis 9  
steht.

**[0036]** Ganz besonders bevorzugt genannt sei Alkanol-Alkoxyolat der Formel (I-f-1)



in welcher

t für den Durchschnittswert 10,5 steht und

u für den Durchschnittswert 8,4 steht.

**[0037]** Die Alkanol-Alkoxyolate sind durch die obigen Formeln allgemein definiert. Bei diesen Substanzen handelt es sich um Gemische von Stoffen des angegebenen Typs mit unterschiedlichen Kettenlängen. Für die Indices errechnen sich deshalb Durchschnittswerte, die auch von ganzen Zahlen abweichen können.

**[0038]** Die Alkanol-Alkoxyolate der angegebenen Formeln sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. WO 98-35 553, WO 00-35 278 und EP-A 0 681 865).

**[0039]** Als Pflanzenöle kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren, aus Pflanzen gewinnbaren Öle in Frage. Beispielhaft genannt seien Sonnenblumenöl, Rapsöl, Olivenöl, Rizinusöl, Rüböl, Maiskernöl, Baumwollsaatöl und Sojabohnenöl.

**[0040]** Die erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis enthalten mindestens ein nicht-ionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel und/oder mindestens ein anionisches Tensid bzw. Dispergierhilfsmittel.

**[0041]** Als nicht-ionische Tenside bzw. Dispergierhilfsmittel 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 Alkylethoxyolate und Alkylarylethoxyolate, die gegebenenfalls phosphatiert und gegebenenfalls mit Basen neutralisiert sein können, wobei Sorbitolethoxyolate beispielhaft genannt seien, sowie Polyoxyalkylenamin-Derivate.

**[0042]** Als anionische Tenside kommen alle üblicherweise in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen dieses Typs in Frage. Bevorzugt sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Salze von Alkylsulfonsäuren oder Alkylarylsulfonsäuren.

**[0043]** Eine weitere bevorzugte Gruppe von anionischen Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln sind in Pflanzenöl wenig lösliche Salze von Polystyrolsulfonsäuren, Salze von Polyvinylsulfonsäuren, Salze von Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, Salze von Kondensationsprodukten aus Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd sowie Salze von Ligninsulfonsäure.

**[0044]** Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein können, kommen Emulgatoren, schaumhemmende Mittel, Konservierungsmittel, Antioxydantien, Spreitmittel, Farbstoffe und Verdickungsmittel in Betracht.

**[0045]** Bevorzugte Emulgatoren sind ethoxylierte Nonylphenole, Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, ethoxylierte Arylalkylphenole, weiterhin ethoxylierte und propoxylierte Arylalkylphenole, sowie sulfatierte oder phosphatierte Arylalkylethoxyolate bzw. -ethoxy-propoxyolate, wobei Sorbitan-Derivate, wie Polyethylenoxid-Sorbitan-Fettsäureester und Sorbitan-Fettsäureester, beispielhaft genannt seien.

**[0046]** Als schaumhemmende Stoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt sind Silikonöle und Magnesiumstearat.

**[0047]** Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln dieses Typs einsetzbaren Substanzen in Frage. Als Beispiele genannt seien Preventol® (Fa. Bayer AG) und Proxel®.

**[0048]** Als Antioxydantien kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt sind Butylhydroxytoluol und/oder Zitronensäure.

**[0049]** Als Spreitmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agro-chemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht. Bevorzugt sind Alkylsiloxane.

**[0050]** 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.

**[0051]** Als Verdickungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Substanzen in Betracht, die als Verdickungsmittel fungieren. Bevorzugt sind anorganische Partikel, wie Carbonate, Silikate und Oxide, sowie auch organische Substanzen, wie Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate. Beispielhaft erwähnt seien Kaolin, Rutil, Siliciumdioxid, sogenannte hochdisperse Kieselsäure, Kieselgele, sowie natürliche und synthetische Silikate, außerdem Talkum.

**[0052]** Der erfindungsgemäßen Formulierungen können in einer besonderen Ausführungsform noch mindestens einen weiteren Wirkstoff (Insektizide, Lockstoffe, Sterilantien, Bakterizide, Akarizide, Nematizide, Fungizide, wachstumsregulierenden Stoffe oder Herbizide) enthalten. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

**[0053]** Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

#### Fungizide:

##### Inhibitoren der Nucleinsäure Synthese

Benalaxyl, Benalaxyl-M, Bupirimat, Chiralaxyl, Clozylacon, Dimethirimol, Ethirimol, Furalaxyl, Hymexazol, Metalaxyl, Metalaxyl-M, Ofurace, Oxadixyl, Oxolinsäure

##### Inhibitoren der Mitose und Zellteilung

Benomyl, Carbendazim, Diethofencarb, Fuberidazole, Pencycuron, Thiabendazol, Thiophanat-methyl, Zoxamid

##### Inhibitoren der Atmungskette Komplex I

Diflumetorim

##### Inhibitoren der Atmungskette Komplex II

Boscalid, Carboxin, Fenfuram, Flutolanil, Furametpyr, Mepronil, Oxycarboxin, Penthiopyrad, Thifluzamid

##### Inhibitoren der Atmungskette Komplex III

Azoxystrobin, Cyazofamid, Dimoxystrobin, Enestrobin, Famoxadon, Fenamidon, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Pyraclostrobin, Picoxystrobin

##### Entkoppler

Dinocap, Fluazinam

##### Inhibitoren der ATP Produktion

Fentinacetat, Fentinehlorid, Fentinhydroxid, Silthiofam

##### Inhibitoren der Aminosäure- und Proteinbiosynthese

Andoprim, Blastocidin-S, Cyprodinil, Kasugamycin, Kasugamycinhydrochlorid Hydrat, Mepaniprim, Pyrimethanil

##### Inhibitoren der Signal-Transduktion

Fenpiclonil, Fludioxonil, Quinoxifen

##### Inhibitoren der Fett- und Membran Synthese

Chlozolinat, Iprodion, Procymidon, Vinclozolin

Ampropylfos, Kalium-Ampropylfos, Edifenphos, Iprobenfos (IBP), Isoprothiolan, Pyrazophos

Tolclofos-methyl, Biphenyl

Iodocarb, Propamocarb, Propamocarb hydrochlorid

##### Inhibitoren der Ergosterol Biosynthese

Fenhexamid,

Azaconazol, Bitertanol, Bromuconazol, Cyproconazol, Diclobutrazol, Difenconazol, Diniconazol, Diniconazol-M, Epoxiconazol, Etaconazol, Fenbuconazol, Fluquinconazol, Flusilazol, Flutriafol, Furconazol, Furconazol-cis, Hexaconazol, Imibenconazol, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil, Paclobutrazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triticonazol, Uniconazol, Voriconazol, Imazalil, Imazalilsulfat, Oxpoconazol, Fenarimol, Flurprimidol, Nuarimol, Pyrifenox, Triforin, Pefurazoat, Prochloraz, Triflumizol, Viniconazol,

Aldimorph, Dodemorph, Dodemorphacetat, Fenpropimorph, Tridemorph, Fenpropidin, Spiroxamin, Naftifin, Pyributicarb, Terbinafin

## Inhibitoren der Zellwand Synthese

Benthiavalicarb, Bialaphos, Dimethomorph, Flumorph, Iprovalicarb, Polyoxins, Polyoxorim, Validamycin A

## Inhibitoren der Melanin Biosynthese

Capropamid, Diclocymet, Fenoxanil, Phtalid, Pyroquilon, Tricyclazol

## Resistenzinduktion

Acibenzolar-S-methyl, Probenazol, Tiadinil

## Multisite

Captafol, Captan, Chlorothalonil, Kupfersalze wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux Mischung, Dichlofluamid, Dithianon, Dodin, Dodin freie Base, Ferbam, Fluorofolpet, Guazatin, Guazatinacetat, Iminoctadin, Iminoctadinalbesilat, Iminoctadintriacetat, Man-kupfer, Mancozeb, Maneb, Metiram, Metiram Zink, Propineb, Schwefel und Schwefelpräparate enthaltend Calciumpolysulphid, Thiram, Tolyfluanid, Zineb, Ziram

## Unbekannter Mechanismus

Amibromdol, Benthiazol, Bethoxazin, Capsimycin, Carvon, Chinomethionat, Chloropicrin, Cufraneb, Cyflu-fenamid, Cymoxanil, Dazomet, Debacarb, Diclomezine, Dichlorophen, Dicloran, Difenzoquat, Difenzoquat Me-thylsulphat, Diphenylamin, Ethaboxam, Ferimzon, flumetover, Flusulfamid, Fluopicolid, Fluoroimid, Hexachlo-robenzol, 8-Hydroxychinolinsulfat, Irumamycin, Methasulphocarb, Metrafenon, Methyl Isothiocyanat, Mildio-mycin, Natamycin, Nickel dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Octhilinon, Oxamocarb, Oxyfenthiiin, Pentachlorophenol und Salze, 2-Phenylphenol und Salze, Piperalin, Propanosin-Natrium, Proquinazid, Pyrrol-nitrin, Quintozen, Teclotalam, Tecnazen, Triazoxid, Trichlamid, Zarilamid und 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsul-fonyl)-pyridin, N-(4-Chlor-2-nitrophenyl)-N-ethyl-4-methyl-benzenesulfonamid, 2-Amino-4-methyl-N-phe-nyl-5-thiazolecarboxamid, 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid, 3-[5-(4-Chlorphenyl)-2,3-dimethylisoxazolidin-3-yl]pyridin, cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cyc-loheptanol,

2,4-Dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[[[1-[3-(trifluoromethyl)-phenyl]-ethyliden]-amino]-oxy]-methyl]-phenyl]-3H-1,2,3-triazol-3-on (185336-79-2), Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carbo-xylat, 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril, Methyl-2-[[[cyclopropyl]((4-methoxyphenyl)imino)methyl]thio]me-thyl]-.alpha.-(methoxymethylen)-benzacetat, 4-Chlor-alpha-propinyloxy-N-[2-[3-methoxy-4-(2-propinylo-xy)phenyl]ethyl]-benzacetamide, (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propinyl]oxy]-3-methoxyphe-nyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid, 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluoro-phenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 5-Chlor-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-N-[(1R)-1,2,2-trimethylpropyl][1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin-7-amin, 5-Chlor-N-[(1R)-1,2-dimethylpropyl]-6-(2,4,6-trifluorophenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-amine, N-[1-(5-Brom-3-chloropyridin-2-yl)ethyl]-2,4-dichloronicotinamid, N-(5-Brom-3-chloropyridin-2-yl)methyl-2,4-dichloronicotinamid, 2-Butoxy-6-iod-3-propyl-benzopyranon-4-on, N-{(Z)-[(cyclopropylmethoxy)imino][6-(difluormethoxy)-2,3-difluorphenyl]methyl}-2-benzacetamid, N-(3-Ethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl)-3-formylamino-2-hydroxy-benzamid, 2-[[[1-[3(1Fluor-2-phenyle-thyl)oxy]phenyl]ethyliden]amino]oxy]methyl]-alpha-(methoxyimino)-N-methyl-alphaE-benzacetamid, N-{2-[3-Chlor-5-(trifluormethyl)pyridin-2-yl]ethyl}-2-(trifluormethyl)benzamid, N-(3',4'-dichlor-5-fluorbiphe-nyl-2-yl)-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxa-mid, 1-[(4-Methoxyphenoxy)methyl]-2,2-dimethylpropyl-1H-imidazol-1-carbonsäure, O-[1-[(4-Methoxypheno-xy)methyl]-2,2-dimethylpropyl]-1H-imidazol-1-carbothioicacid, 2-(2-[[6-(3-Chlor-2-methylphenoxy)-5-fluorpyri-midin-4-yl]oxy]phenyl)-2-(methoxyimino)-N-methylacetamid

## Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyridin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Teclotalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

## Insektizide/Akarizide/Nematizide:

## Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren

## Carbamate,

zum Beispiel Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allyxycarb, Aminocarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Dimetilan, Ethio-fencarb, Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocacarb, Metam-sodium, Methiocarb, Me-thomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xy-lylcab, Triazamate

## Organophosphate,

zum Beispiel Acephate, Azamethiphos, Azinphos(-methyl, -ethyl), Bromophos-ethyl, Bromfenvinfos(-methyl), Butathiofos, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos(-me-

thyl/-ethyl), Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chlorfenvinphos, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, Flupyrazofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Heptenophos, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isufenphos, Isopropyl Osalicylate, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion(-methyl/-ethyl), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Pirimiphos(-methyl/-ethyl), Profenofos, Propaphos, Propetamphos, Prothiofos, Prothoate, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion

Natrium-Kanal-Modulatoren/Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker

DDT

Oxadiazine,

zum Beispiel Indoxacarb

Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten/-Antagonisten

Chloronikotinyne,

zum Beispiel Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Nithiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam

Nicotine, Bensultap, Cartap

Acetylcholin-Rezeptor-Modulatoren

Spinosyne,

zum Beispiel Spinosad

GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten

Organochlorine,

zum Beispiel Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH, Heptachlor, Lindane, Methoxychlor

Fiprole,

zum Beispiel Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Pyrafluprole, Pyriprole, Vaniliprole

Chlorid-Kanal-Aktivatoren

Mectine,

zum Beispiel Avermectin, Emamectin, Emamectin-benzoate, Ivermectin, Milbemycin

Juvenilhormon-Mimetika,

zum Beispiel Diufenolan, Epofenonane, Fenoxycarb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxifen, Triprene

Ecdysonagonisten/disruptoren

Diacylhydrazine,

zum Beispiel Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide

Inhibitoren der Chitinbiosynthese

Benzoylharnstoffe,

zum Beispiel Bistrifluron, Chlofluazuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucyclozuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron, Teflubenzuron, Triflumuron

Buprofezin

Cyromazine

Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren

Diafenthiuron

Organozinnverbindungen,

zum Beispiel Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-oxide

Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten

Pyrrole,

zum Beispiel Chlorfenapyr

Dinitrophenole,

zum Beispiel Binapacyrl, Dinobuton, Dinocap, DNOC

Seite-I-Elektronentransportinhibitoren

METI's,

zum Beispiel Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad

Hydramethylnon

Dicofol

Seite-II-Elektronentransportinhibitoren

Rotenone

Seite-III-Elektronentransportinhibitoren

Acequinocyl, Fluacrypyrim

Mikrobielle Disruptoren der Insektendarmmembran

Bacillus thuringiensis-Stämme

Inhibitoren der Fettsynthese

Tetronsäuren,

zum Beispiel Spirodiclofen, Spiromesifen

Tetramsäuren,

zum Beispiel Spirotetramat (CAS-Reg.-No.: 203313-25-1) und 3-(2,5-Dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylethylcarbonate (alias: Carbonicacid, 3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylethylester, CAS-Reg.-No.: 382608-10-8)

Carboxamide,

zum Beispiel Flonicamid

Oktopaminerge Agonisten,

zum Beispiel Amitraz

Inhibitoren der Magnesium-stimulierten ATPase,

Propargite

Benzoessäuredicarboxamide,

zum Beispiel Flubendiamide

Nereistoxin-Analoge,

zum Beispiel Thiocyclam hydrogenoxalate, Thiosultap-sodium

Biologika, Hormone oder Pheromone

Azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.

Wirkstoffe mit unbekanntem oder nicht spezifischen Wirkmechanismen

Begasungsmittel,

zum Beispiel Aluminium phosphide, Methyl bromide, Sulfurylfluoride

Fraßhemmer,

zum Beispiel Cryolite, Flonicamid, Pymetrozine

Milbenwachstumsinhibitoren,

zum Beispiel Clofentezine, Etoxazole, Hexythiazox

Amidoflumet, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazoben, Cycloprene, Cyflumetofen, Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentriphanil, Flubenzimine, Flufenerim, Flutenzin, Gossyplure, Hydramethylnone, Japonilure, Metoxadiazone, Petroleum, Piperonyl butoxide, Potassium oleate, Pyridalyl, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Triarathene, Verbutin

**[0054]** Der Gehalt an den einzelnen Komponenten kann in den erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrationen auf Ölbasis innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. So liegen die Konzentrationen

- an agrochemischen Wirkstoffen zwischen 5 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 37,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 12,5 und 35 Gew.-%,
- an Penetrationsförderer zwischen 5 und 55 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 35 Gew.-%,
- an Pflanzenöl zwischen 15 und 55 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 50 Gew.-%,
- Cyclohexanon zwischen 5 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7 und 16 Gew.-%,
- an Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln zwischen 2,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5,0 und 25 Gew.-% und
- an Zusatzstoffen zwischen 0,1 und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 20 Gew.-%.

**[0055]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis erfolgt in der Weise, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt. Die Reihenfolge, in der die Bestandteile miteinander vermengt werden, ist beliebig. Zweckmäßigerweise setzt man die festen Komponenten in feingemahlenem Zustand ein. Es ist aber auch möglich, die nach dem Vermengen der Bestandteile entstehende Suspension zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung zu unterziehen, so dass die mittlere Teilchengröße unterhalb von 20 µm liegt. Bevorzugt sind Suspensionskonzentrate, in denen die festen Partikel eine mittlere Teilchengröße zwischen 1 und 10 µm aufweisen.

**[0056]** Die Temperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem bestimmten Bereich variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 10°C und 60°C, vorzugsweise zwischen 15°C und 40°C.

**[0057]** Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen übliche Misch- und Mahlgeräte in Betracht, die zur Herstellung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

**[0058]** Bei den erfindungsgemäßen Suspensionskonzentraten auf Ölbasis handelt es sich um Formulierungen, die auch nach längerer Lagerung bei erhöhten Temperaturen oder in der Kälte stabil bleiben, da kein signifikantes Kristallwachstum beobachtet wird. Sie lassen sich durch Verdünnen mit Wasser in homogene Spritzflüssigkeiten überführen. Die Anwendung dieser Spritzflüssigkeiten erfolgt nach üblichen Methoden, also zum Beispiel durch Verspritzen, Gießen oder Injizieren.

**[0059]** Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Suspensionskonzentraten auf Ölbasis kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen agrochemischen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Formulierungen.

**[0060]** Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Suspensionskonzentrate auf Ölbasis lassen sich agrochemische Wirkstoffe, insbesondere aus der Reihe der Neonikotinoide, in besonders vorteilhafter Weise auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum ausbringen.

**[0061]** Mit den erfindungsgemäßen Formulierungen 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 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 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.

**[0062]** Hervorgehoben sei hierbei die besonders vorteilhafte Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel hinsichtlich der Anwendung in Getreidepflanzen, wie z.B. Weizen, Hafer, Gerste, Dinkel, Triticale und Roggen, aber auch in Mais, Hirse, Reis, Zuckerrohr, Soja, Sonnenblumen, Kartoffeln, Baumwolle, Raps, Canola, Tabak, Zuckerrüben Futterrüben, Spargel, Hopfen sowie Obstpflanzen (umfassend Kernobst wie z.B. Äpfel und Birnen, Steinobst wie z.B. Pfirsiche, Nektarinen, Kirschen, Pflaumen und Aprikosen, Zitrusfrüchte wie z.B. Orangen, Grapefruits, Limetten, Zitronen, Kumquats, Mandarinen und Satsumas, Nüsse wie z.B. Pistazien, Mandeln, Walnüsse und Pecannüsse, tropische Früchte wie z.B. Mango, Papaya, Ananas, Datteln und Bananen, und Weintrauben) und Gemüse (umfassend Blattgemüse, wie z.B. Endivien, Feldsalat, Knollenfenchel, Kopf- und Pflücksalate, Mangold, Spinat und Zichoriensalat, Kohlgemüse wie z.B. Blumenkohl, Brokkoli, Chinakohl, Grünkohl (Winter- oder Krauskohl), Kohlrabi, Rosenkohl, Rotkohl, Weißkohl und Wirsing, Fruchtgemüse wie z.B. Auberginen, Gurken, Paprika, Speisekürbisse, Tomaten, Zucchini und Zuckermais, Wurzelgemüse wie z.B. Knollensellerie, Mairüben, Möhren, Gelbe Rüben, Radieschen, Rettich, Rote Rüben, Schwarzwurzeln und Stangensellerie, Hülsenfrüchte wie z.B. Erbsen und Bohnen sowie Zwiebelgemüse wie z.B. Lauch und Speisewiebeln).

**[0063]** Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den erfindungsgemäßen Formulierungen 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 ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

**[0064]** Die enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe entfalten dabei eine bessere biologische Wirksamkeit als bei Applikation in Form der entsprechenden herkömmlichen Formulierungen.

**[0065]** Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

Ausführungsbeispiel

Beispiele

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

**[0066]** Zur Herstellung eines Suspensionskonzentrates werden

144,0 g	Imidacloprid
38,4 g	Deltamethrin
100,0 g	Arlaton T
75,0 g	Cyclohexanon
130,0 g	Atlox 3467
20,0 g	Ligninsulfonat (Borresperse NA)
25,0 g	Propylenglycol
0,5 g	Polydimethylsiloxan
2,0 g	wasserfreie Zitronensäure
2,0 g	2-6-Di-tert-butyl-4-methylphenol

unter Rühren bei Raumtemperatur in ein Gemisch aus

200,0 g	der Verbindung der Formel (I-c-1) und
263,1 g	Sonnenblumenöl

gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt. Die dabei entstehende homogene Suspension wird zunächst einer Grob- und dann einer Feinmahlung unterworfen, so dass eine Suspension erhalten wird, in der 90% der Feststoffpartikel eine Teilchengröße unter 6 µm aufweisen.

**[0067]** Analog an Beispiel 1 sind folgende Rezepturen hergestellt worden

Tabelle 1

	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Beta-Cyfluthrin		85,5		46,5	84	84	84	85,5	84
Deltamethrin	38,5		38,5						
Imidacloprid	144	198	144	102	196	196	196	198	196
Thiacloprid									
2-6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Agnique KE 3552		150							
Arlatone T	100	100		100	100	100	100	100	100
Atlox 3467			113						
Atlox 4894	50	50		50	80	50		50	
Atlox 4913 (Wasserfrei)									
Atlox 4914							50		50
Borresperse NA			20						5
Cyclohexanon	75	150	75	75	100	100	150	150	150
Genagen 4166									
Kraftspere DW 5						5			
Maisöl	383								
Morwet D 425	5	5		5			5	5	
N-Methylpyrrolidon									
Polydimethylsiloxan	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylenglycol			25						
Solvesso 100									
Sonnenblumenöl		257	280	417	235,5	260,5	260,5	257	260,5
Trylox 6746			100						
Verbindung (I-c-1)	200		200	200	200	200	150		150
Verbindung (I-d-1)									
Verbindung (I-f-1)								150	
wasserfreie Zitronensäure	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tabelle 1 (Fortsetzung):

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Beta-Cyfluthrin		46,5	46,5	85,5		85,5				85,5
Deltamethrin	38,5				38,5		38,5	38,5	72,5	
Imidacloprid	144	102	102	198	144	198	144	144		198
Thiacloprid									143	
2-6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Agnique KE 3552	200									
Arlatone T	100	100	100		100	100		100	100	100
Atlox 3467		113			130		130		110	
Atlox 4894	50			50		50		50		50
Atlox 4913 (Wasserfrei)					30					
Atlox 4914			50							
Borresperse NA					30					
Cyclohexanon	75	75	75	150	75	150	100	75	125	150
Genagen 4166										
Kraftsperser DW 5										
Maisöl			417							
Morwet D 425	5		5	5		5		5		5
N-Methylpyrrolidon										
Polydimethylsiloxan	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylenglycol					25					
Solvesso 100										
Sonnenblumenöl	383	359		257	223	257	283	383	245	257
Trylox 6746				100			100			
Verbindung (I-c-1)		200	200	150	200	150	200		200	
Verbindung (I-d-1)								200		150
Verbindung (I-f-1)										
wasserfreie Zitronensäure	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tabelle 1 (Fortsetzung):

	21	22	23	24
Beta-Cyfluthrin			84	46,5
Deltamethrin	72,5	38,5		
Imidacloprid		144	196	102
Thiacloprid	143			
2-6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	2	2	2	2
Agnique KE 3552				
Arlatone T	100	100	75	100
Atlox 3467				113
Atlox 4894	50	50		
Atlox 4913 (Wasserfrei)				
Atlox 4914			50	
Borresperse NA			20	
Cyclohexanon	125	75	200	75
Genagen 4166				
Kraftspere DW 5				
Maisöl				
Morwet D 425	5	5		
N-Methylpyrrolidon				
Polydimethylsiloxan	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylenglycol				
Solvesso 100				
Sonnenblumenöl	300	383	220,5	359
Trylox 6746				
Verbindung (I-c-1)	200	200	150	
Verbindung (I-d-1)				200
Verbindung (I-f-1)				
wasserfreie Zitronensäure	2	2	2	2

## Vergleichsbeispiele

[0068] Analog zu Beispiel 1 sind folgende Rezepturen hergestellt worden

Tabelle 2

	1	2	3	4	5	6	7
Beta-Cyfluthrin			94,5	46,5	85,5	85,5	85,5
Deltamethrin	39,5	94,5					
Imidacloprid	147	187	187	102	198	198	198
Thiacloprid							
2-6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	2	2	2	2	2	2	2
Agnique KE 3552							
Arlatone T	100	100	100	100	100	100	100
Atlox 3467	130	130	130	113			
Atlox 4894					50	50	50
Atlox 4913 (Wasserfrei)							
Atlox 4914							
Borrespere NA		20					
Cyclohexanon							
Genagen 4166							150
Kraftspere DW 5							
Maisöl							
Morwet D 425			20		5	5	5
N-Methylpyrrolidon						150	
Polydimethylsiloxan	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propylenglycol							
Solvesso 100				75	150		
Sonnenblumenöl	379	264	264	359	257	257	257
Trylox 6746							
Verbindung (I-c-1)	200	200	200	200	150	150	150
Verbindung (I-d-1)							
Verbindung (I-f-1)							
wasserfreie Zitronensäure	2	2	2	2	2	2	2

## Kristallisationsverhalten

**[0069]** Zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens werden 100 ml Formulierung acht Wochen unter wechselnde Temperaturbedingungen gelagert. Die Temperaturbedingungen sind

- 48 Stunden bei 30°C,
- in 22, 5 Stunden Verringern der Temperatur mit 2°C/Stunde bis -15°C,
- 75 Stunden bei -15°C,
- in 22,5 Stunden Erhöhen der Temperatur mit 2°C/Stunde bis 30°C.

**[0070]** Anschließend an die Lagerung wird die Probe auf Raumtemperatur gebracht und das Kristallisations-

verhalten wird überprüft.

**[0071]** Zur Prüfung der Kristallisationseigenschaften werden jeweils 500 ml einer wässrigen Spritzbrühe, die einen Konzentratgehalt von 0,5 Gew.-% aufweisen, in einer Durchflussapparatur mit Hilfe einer Pumpe 30 Minuten lang durch ein feinmaschiges Sieb umgepumpt. Während dieser Prozedur wird der Durchfluss über das Sieb gemessen. Bei gleich bleibendem Durchfluss werden vierzig Wiederholungen dieser Vorgang mit jeweils 500 ml frisch eingesetzter Spritzbrühe durchgeführt. Kristallwachstum in den geprüften Formulierungen wird zum Blockieren des Siebs führen and dadurch einer Durchflussverlust über das Sieb verursachen. Bei einem Durchfluss unter 20% wird der Messungszyklus abgebrochen. Beispielhaft sind 2 Ergebnisse als Grafik wiedergegeben. Grafik 1 zeigt das Ergebnis einen Durchflusstest mit einer erfindungsgemäßen Formulierung, bei der nach vierzig Zyklen (20 Stunden) der Durchfluss noch unverändert ist. Grafik 2 zeigt das Ergebnis für 20 eine Vergleichsrezeptur. Nach vier Zyklen (2 Stunden) ist der Durchfluss auf 20% gefallen (siehe [Abb. 1](#) und [Abb. 2](#)).

**[0072]** [Abb. 1](#): Ergebnis eines Durchflusstests mit der erfindungsgemäßen Formulierung 16, gemessen über 40 Zyklen

**[0073]** [Abb. 2](#): Ergebnis eines Durchflusstests mit der Vergleichsformulierung 3, gemessen 25 über 4 Zyklen

#### Verwendungsbeispiel II: Kristallisationsverhalten

**[0074]** Nach acht Wochen Lagerung der Formulierung unter wechselnden Temperaturbedingungen und bei 54°C wird das Wachsen der Wirkstoffkristalle mittels Lichtmikroskopie bestimmt. Direkt nach Herstellung zeigen alle Formulierungen Partikelgrößen bis 10 Mikrometer. Alle erfindungsgemäßen Formulierungen zeigen nach Lagerung Partikelgrößen bis maximal 20 Mikrometer. Die Vergleichsformulierungen zeigen erheblich größere Teilchen, bis über 100 Mikrometer (siehe [Abb. 3](#) bis [Abb. 5](#)).

**[0075]** [Abb. 3](#): Lichtmikroskopische Untersuchung von Vergleichsbeispiel 3 nach oben beschriebener achtwöchiger Lagerung

**[0076]** [Abb. 4](#): Lichtmikroskopische Untersuchung von Vergleichsbeispiel 1 nach oben beschriebener achtwöchiger Lagerung

**[0077]** [Abb. 5](#): Lichtmikroskopische Untersuchung der erfindungsgemäßen Formulierung 16 nach oben beschriebener achtwöchiger Lagerung

#### Beispiele für biologische Wirkung

##### Knock-Down-Wirkung: Myzus persicae-Test

**[0078]** Zur Herstellung einer zweckmäßigen Anwendungslösung verdünnt man 1 Gewichtsteil formulierte Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

**[0079]** Paprikapflanzen (*Capsicum annum*), die von allen Stadien der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden mit einer Anwendungslösung der gewünschten Konzentration 20 gespritzt.

**[0080]** Unmittelbar nach Abtrocknen des Spritzbelages wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Blattläuse geschädigt wurden; 0% bedeutet, dass keine Blattläuse geschädigt wurden.

**[0081]** Bei diesem Test zeigen z. B. die folgende Formulierungen überlegene Wirksamkeit gegenüber dem 25 Stand der Technik: 15, 16.

Tabelle 3

## Pflanzenschädigende Insekten

## Myzus persicae-Test

Wirkstoff/Produkt	Konzentration in g ai/ha	Abtötung in % nach 2 <sup>h</sup>
<b>Beispiel 16</b> erfindungsgemäß	<b>1 + 0,43</b>	<b>80</b>
<b>Beispiel 15</b> erfindungsgemäß	<b>1 + 0,27</b>	<b>90</b>
<b>Imidacloprid OD 200</b>		
Stand der Technik	<b>1</b>	<b>60</b>
<b>β-Cyfluthrin EC 100</b>		
Stand der Technik	<b>0,43</b>	<b>50</b>
<b>β-Cyfluthrin SC 125</b>		
Stand der Technik	<b>0,43</b>	<b>20</b>
<b>Deltamethrin EC 025</b>		
Stand der Technik	<b>0,27</b>	<b>80</b>
<b>Deltamethrin SC 200</b>		
Stand der Technik	<b>0,27</b>	<b>0</b>

Mortalität/Effektivität: Myzus persicae-Test

**[0082]** Zur Herstellung einer zweckmäßigen Anwendungslösung verdünnt man 1 Gewichtsteil formulierte Ware mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

**[0083]** Paprikapflanzen (*Capsicum annum*), die von allen Stadien der Grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden mit einer Anwendungslösung der gewünschten Konzentration gespritzt.

**[0084]** Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Blattläuse abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

**[0085]** Bei diesem Test zeigen z. B. die folgende Formulierungen überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 15, 16

Tabelle 4

## Pflanzenschädigende Insekten

## Myzus persicae-Test

Wirkstoff/Produkt	Konzentration in g ai/ha	Abtötung in % nach 1 <sup>d</sup>
<b>Beispiel 16</b> erfindungsgemäß	<b>1 + 0,43</b>	<b>100</b>
<b>Beispiel 15</b> erfindungsgemäß	<b>1 + 0,27</b>	<b>98</b>
<b>Imidacloprid OD 200</b>		
Stand der Technik	<b>1</b>	<b>94</b>
<b>β-Cyfluthrin EC 100</b>		
Stand der Technik	<b>0,43</b>	<b>55</b>
<b>β-Cyfluthrin SC 125</b>		
Stand der Technik	<b>0,43</b>	<b>20</b>
<b>Deltamethrin EC 025</b>		
Stand der Technik	<b>0,27</b>	<b>94</b>
<b>Deltamethrin SC 200</b>		
Stand der Technik	<b>0,27</b>	<b>0</b>

Testbeschreibung: Penetrationsförderer auf der Ebene der Kutikula

**[0086]** Additive, die als Penetrationsförderer auf der Ebene der Kutikula wirken, seien nachfolgend als Akzelerator-Additive bezeichnet (vgl. Schönherr und Baur, 1994, Pesticide Science 42, 185–208). Akzelerator-Additive zeichnen sich dadurch aus, dass sie aus der wässrigen Spritzbrühe und/oder aus dem Spritzbelag in die Kutikula eindringen und dadurch die Stoffbeweglichkeit (Mobilität) von Wirkstoffen in der Kutikula erhöhen können. Andere Additive wie Polyethylenglykol wirken dagegen nur im Spritzbelag (über die Flüssigphase) oder wirken nur als Netzmittel wie z.B. Natriumdodecylsulfat.

**[0087]** In diesem Test wird der Einfluß von Additiven auf die Penetrationseigenschaften anderer Substanzen auf der Ebene der Kutikula bestimmt. Dabei wird die Mobilität einer Testsubstanz in der Kutikula ohne und mit einem Additiv über eine Desorptionsmethode gemessen. Die Methode ist detailliert in der Literatur veröffentlicht (Baur et al., 1997, Pesticide Science, 51, 131–152) und lediglich die Prinzipien und Abweichungen werden nachfolgend beschrieben.

**[0088]** Als Testsubstanz mit der Funktion eines Tracers wurde hier eine radioaktiv markierte schwache organische Säure ausgewählt. Als Pflanzenmaterial wurden die enzymatisch isolierten Blattkutikeln der Oberseite von Birnenblättern von Freilandbäumen verwendet. Die Kutikeln wurden in speziell angefertigte Diffusionszellen aus Edelstahl eingebaut. Der Tracer wurde in einem Citratpuffer bei pH 3 in gelöstem Zustand auf die ursprünglich dem Blattinneren zugewandten Seite appliziert. Diese Innenseite nimmt die kleine radioaktive Menge des Tracers in der nicht dissoziierten Säureform leicht auf. Anschließend wurde diese Innenseite abgedeckt und bei 100% Luftfeuchte gehalten. Die normalerweise luftexponierte, morphologische Aussenseite der Blattkutikula wurde dann mit einem Puffer (pH7), der Rezeptorlösung in Kontakt gebracht und die Desorption gestartet. Die penetrierte Säureform der Testsubstanz wird durch den Rezeptor dissoziiert und die Desorption erfolgt einer Kinetik erster Ordnung. Die Desorptionskonstante ist proportional der Mobilität des Tracers in der Kutikula.

**[0089]** Nach mindestens 2 Zeiten zur Bestimmung dieser Konstanten wird nun die Desorption mit einem Puffer fortgesetzt, der zusätzlich das zu testende Additiv enthält. Je nach Eigenschaft des Additives kommt es nun zur Sorption des Additives in der Kutikula und je nach Wirksamkeit als Weichmacher für die Kutikula erhöht sich die Mobilität des Tracers in der Kutikula. Dies äußert sich in einer erhöhten Desorptionskonstante und das Verhältnis der Steigungen mit Additiv zu dem ohne Additiv beschreibt den Effekt des Additives auf der Ebene der Kutikula als Penetrationsförderer zu wirken. Der Vergleich des mittleren Effektes verschiedener Additive gibt damit deren Wirksamkeit als Weichmacher der Kutikula zu agieren wieder.

### Patentansprüche

#### 1. Zusammensetzung umfassend

- mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Neonikotinoide,
- mindestens einen bei Raumtemperatur festen Wirkstoff aus der Reihe der Pyrethroide,
- mindestens einen Penetrationsförderer,
- mindestens ein Pflanzenöl,
- Cyclohexanon,
- mindestens ein nicht-ionisches Tensid und/oder mindestens ein anionisches Tensid und
- einen oder mehrere Zusatzstoffe aus den Gruppen der Emulgiermittel, der schaumhemmenden Mittel, der Konservierungsmittel, der Antioxydantien, der Spreitmittel, der Farbstoffe und/oder einen Verdicker.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Neonikotinoid ausgewählt ist aus der Gruppe Thiamethoxam, Clothianidin, Thiacloprid, Dinotofuran, Acetamiprid, Nitenpyram und Imidacloprid.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, wobei das Neonikotinoid Imidacloprid ist.

4. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Pyrethroid ausgewählt ist aus beta-Cyfluthrin und Deltamethrin.

5. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Penetrationsförderer ein Alkanol-alkoxylat der Formel



in welcher

für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen steht,

R' für H, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl steht,

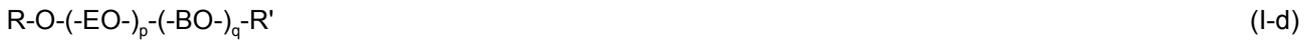
AO für einen Ethylenoxid-Rest, einen Propylenoxid-Rest, einen Butylenoxid-Rest oder für Gemische aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Resten oder Butylenoxid-Resten steht und

m für Zahlen von 2 bis 30 steht,

ist.

6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, wobei der Penetrationsförderer ein Alkanol-Alkoxylat der For-

mel (I-a), (I-b), (I-c), (I-d), (I-e) oder (I-f) ist, R-O-(-EO-)<sub>n</sub>-R'(I-a)

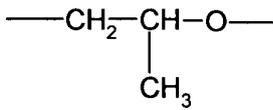


in welchen

R und R' die oben angegebenen Bedeutungen haben,

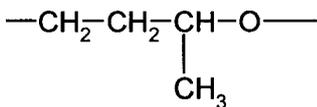
EO für -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- steht,

PO für



steht,

BO für



steht,

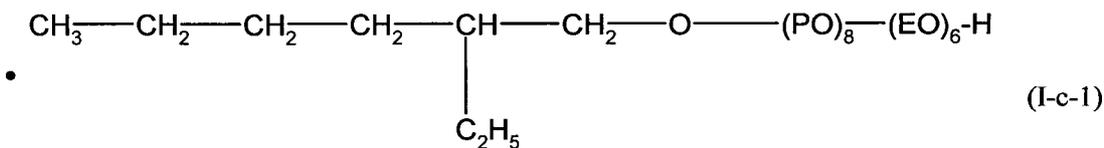
n für Zahlen von 2 bis 20 steht,

p, q, r und s für Zahlen von 1 bis 10 steht,

t für Zahlen von 8 bis 13 steht und

u für Zahlen von 6 bis 17 steht.

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 6, wobei der Penetrationsförderer ein Alkanol-Alkoxyolat der Formel (I-c-1), (I-d-1) oder (I-f-1) ist



wobei die Zahlen 8 und 6 Durchschnittswerte darstellen,



wobei die Zahlen 10, 6 und 2 Durchschnittswerte darstellen,



wobei die Zahlen 10,5 und 8,4 Durchschnittswerte darstellen.

8. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie

– an agrochemischen Wirkstoffen zwischen 5 und 40 Gew.-%,

– an Penetrationsförderer zwischen 5 und 55 Gew.-%,

– an Pflanzenöl zwischen 15 und 55 Gew.-%,

– an Cyclohexanon zwischen 5 und 20 Gew.-%,

– an Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln zwischen 2,5 und 30 Gew.-% und

– an Zusatzstoffen zwischen 0,1 und 25 Gew.-% enthält.

9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie

- an agrochemischen Wirkstoffen zwischen 10 und 37,5 Gew.-%,
- an Penetrationsförderer zwischen 10 und 35 Gew.-%,
- an Pflanzenöl zwischen 20 und 50 Gew.-%,
- an Cyclohexanon zwischen 7 und 16 Gew.-%,
- an Tensiden bzw. Dispergierhilfsmitteln zwischen 5 und 25 Gew.-% und
- an Zusatzstoffen zwischen 0,1 und 20 Gew.-% enthält.

10. Verfahren zu Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Inhaltsstoffe miteinander vermischt und dann gemahlen werden, bis eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm erreicht ist.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei der Mahlvorgang aus einer Grob- und einer Feinmahlung besteht und solange durchgeführt wird, bis 90% der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als 6 µm aufweisen.

12. Verfahren gemäß Anspruch 10 oder 11, wobei zunächst Penetrationsförderer und Pflanzenöl vorgelegt werden und die übrigen Inhaltsstoffe dieser Mischung zugegeben werden.

13. Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 unverdünnt oder verdünnt in solcher Menge auf Insekten oder ihren Lebensraum appliziert wird, dass eine wirksame Menge der enthaltenen insektiziden Wirkstoffe auf die Insekten oder ihren Lebensraum wirkt.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Abbildung 1

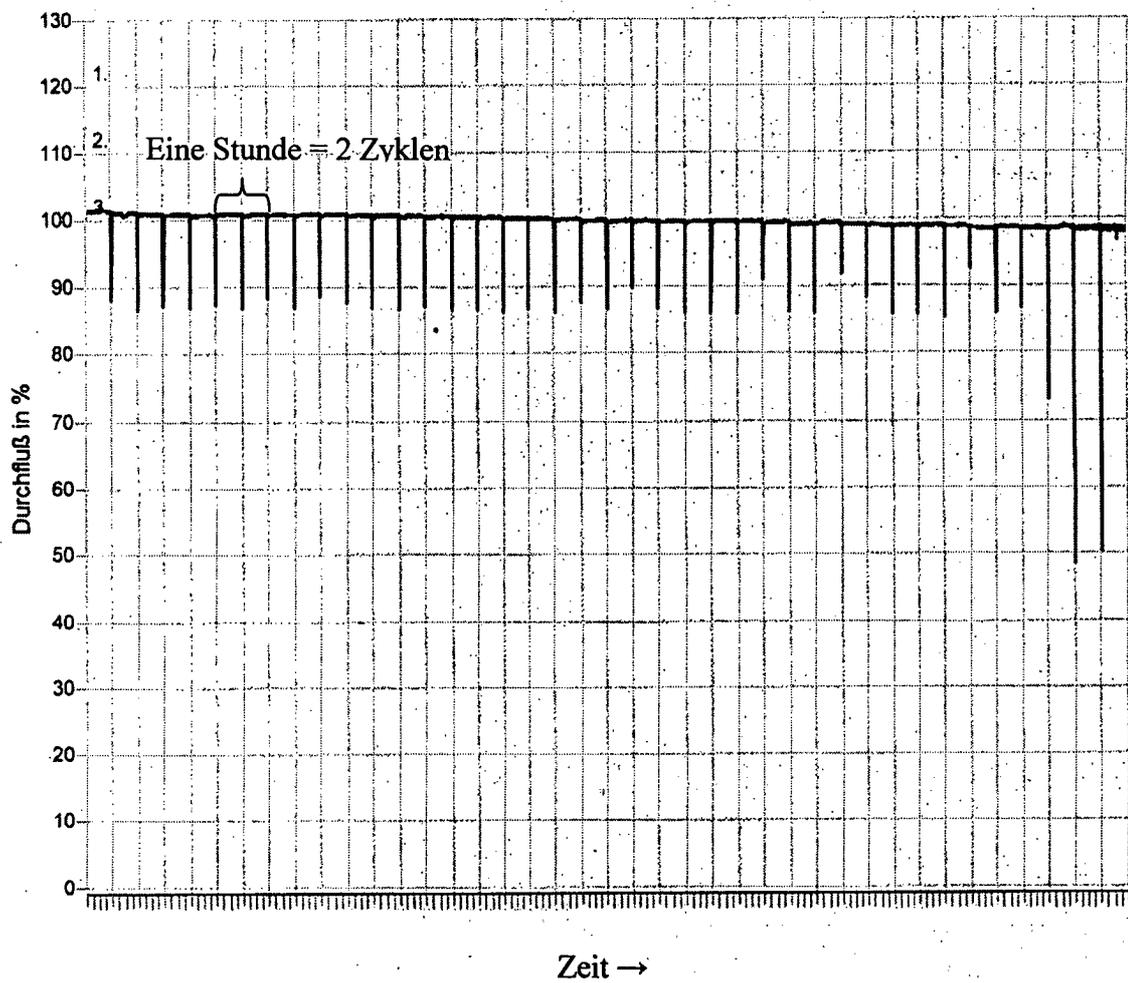


Abbildung 2

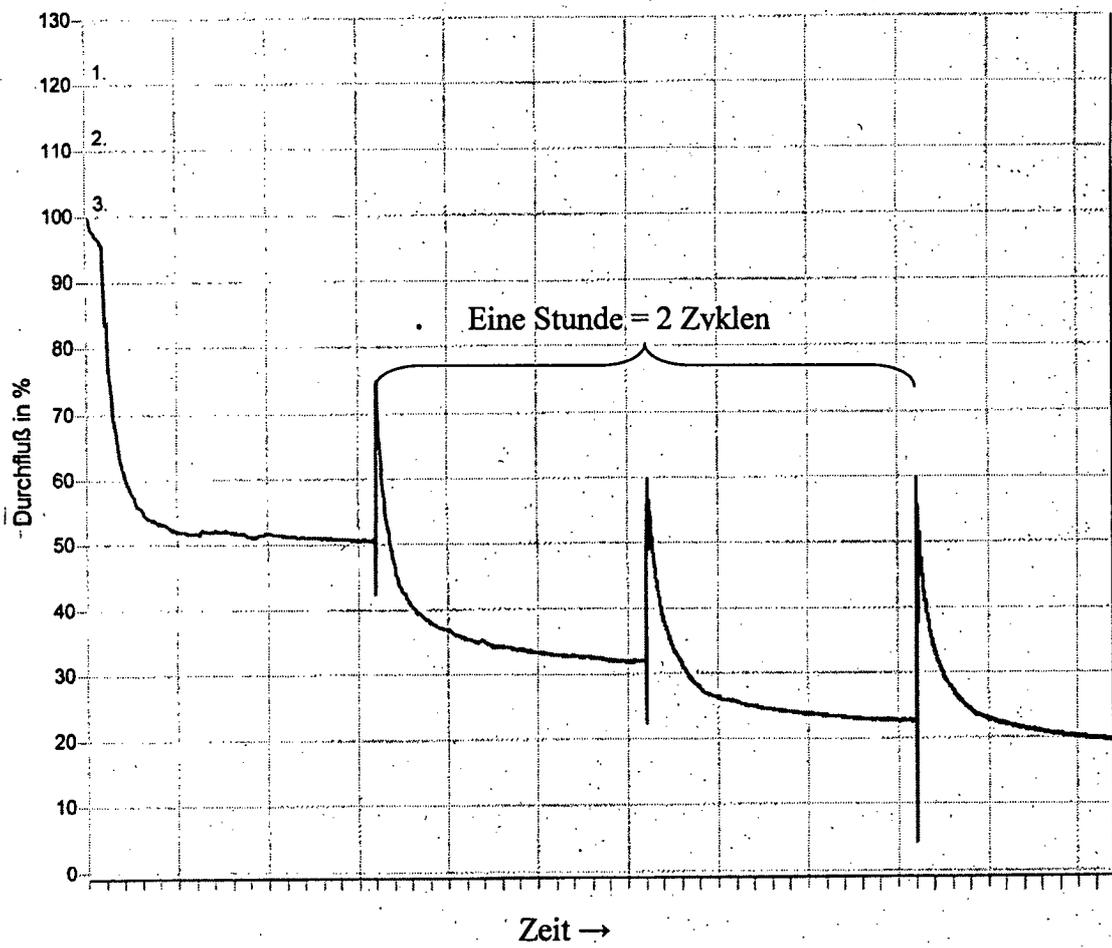


Abbildung 3

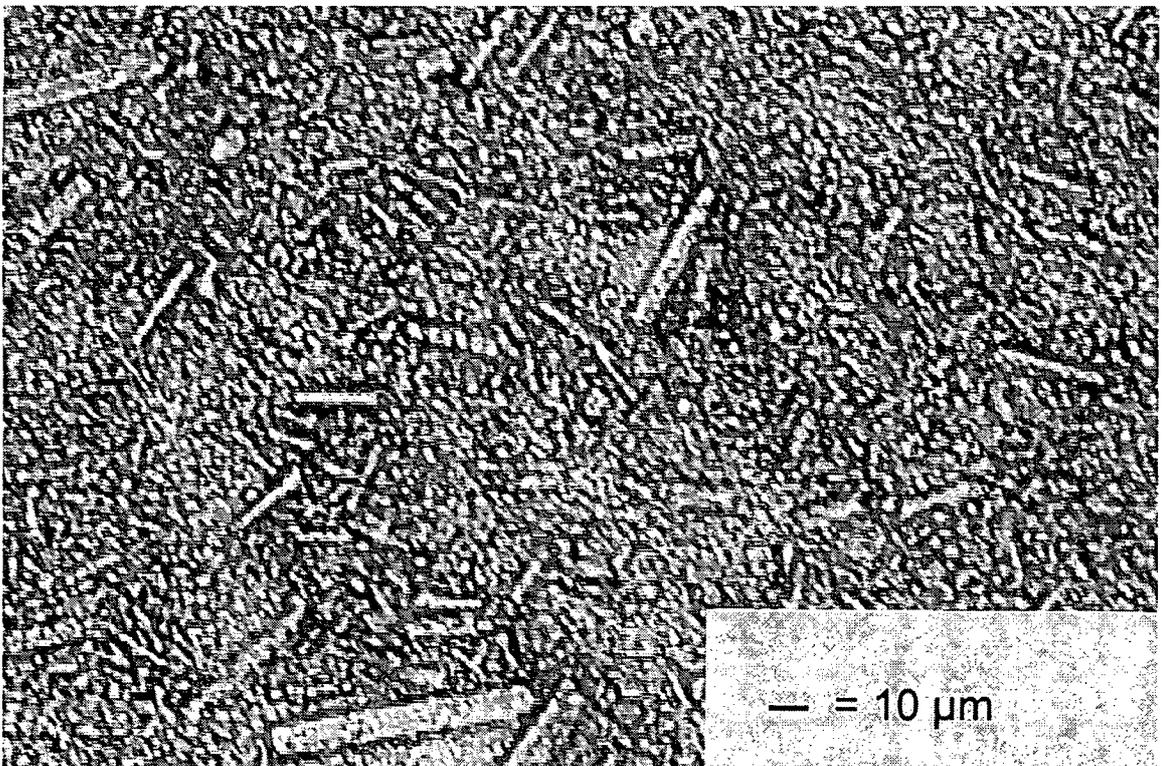


Abbildung 4

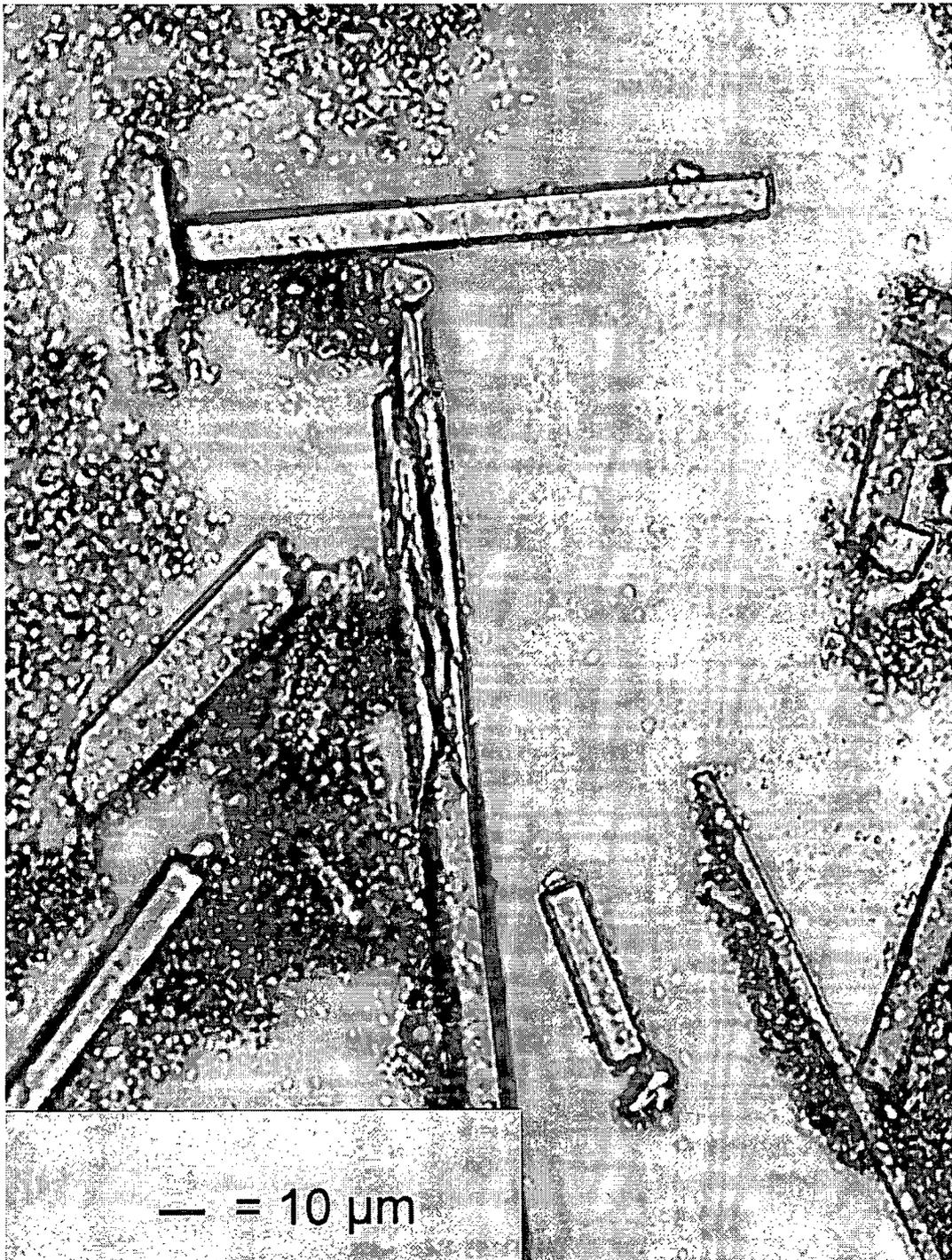


Abbildung 5

