

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : A01N 65/00, A23L 1/221	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 01981 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. April 1986 (10.04.86)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP85/00333 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juli 1985 (06.07.85) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 34 36 859.0 (32) Prioritätsdatum: 8. Oktober 1984 (08.10.84) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : PFEIFFER, Hans [DE/DE]; Röntgenstrasse 32, D-5657 Haan (DE). BIERMANN, Manfred [DE/DE]; Stooterstrasse 18, D-4330 Mülheim/Ruhr (DE). SCHRÖDER, Peter [DE/DE]; Gerretsfeld 5, D-4060 Viersen (DE). GÖBEL, Gerd [DE/DE]; Lindenstrasse 10, D-4006 Erkrath (DE). MÜLLER, Annemarie [DE/DE]; Innsbrucker Strasse 9, D-4019 Monheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR OBTAINING A PEPPER EXTRACT WITH AN INSECTICIDAL ACTION		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR GEWINNUNG EINES PFEFFER-EXTRAKTES MIT INSEKTIZIDER WIRKUNG		
(57) Abstract		
<p>An insecticidal fraction is obtained from black pepper by means of a process which consists of the following steps: a) extraction of black pepper, in ground form, by means of CO₂ at 30°-70°C and at 150-500 bar; b) separation of the strong-smelling portios in an initial decompression stage at 25°-35°C and at 70-150 bar; c) separation of an oil fraction which contains the insecticidally active components as well as the majority of essential oils in a second decompression stage at 15°-30°C and 40-70 bar; d) removal of essential oils by steam distillation and, if necessary, e) hydrogenation.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Aus schwarzem Pfeffer wird eine insektizidwirkende Fraktion durch ein Verfahren gewonnen, das aus folgenden Schritten besteht: a) Extraktion von schwarzem Pfeffer in gemahlener Form mit CO₂ bei 30 bis 70°C und 150 bis 500 bar, b) Abscheiden der scharfschmeckenden Anteile in einer ersten Entspannungsstufe bei 25 bis 35°C und 70 bis 150 bar, c) Abscheiden einer öligen Fraktion, die die insektizidwirksamen Bestandteile sowie den Hauptteil der ätherischen Öle enthält, in einer zweiten Entspannungsstufe bei 15 bis 30°C und 40 bis 70 bar, d) Abtrennung ätherischer Öle durch Wasserdampfdestillation und gegebenenfalls, e) Hydrierung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

"Verfahren zur Gewinnung eines Pfeffer-Extraktes mit
insektizider Wirkung"

5 Marktübliche insektizide Mittel auf der Basis synthetischer Chemika-
lien sind zwar wirksam, stoßen jedoch wegen ihrer synthetischen Her-
kunft in breiten Bevölkerungskreisen auf wachsende Bedenken. In die-
sem Zusammenhang finden natürliche pflanzliche Inhaltsstoffe mit in-
sektizider Wirksamkeit steigendes Interesse. Bekanntestes Beispiel
hierfür ist Pyrethrum aus *Chrysanthemum cinerariaefolium*.

10 In jüngerer Zeit wurde auch festgestellt und beschrieben, daß schwar-
zer Pfeffer bzw. ein Extrakt hieraus gegen eine Vielzahl von Insekten
toxische Wirksamkeit zeigt. Es wurde zunächst vermutet, daß das scharf-
schmeckende Prinzip des Pfeffers, das Piperin bzw. ein Abkömmling des
Piperins für die insektizide Wirkung verantwortlich zu machen sei. In
15 späteren Arbeiten wurde jedoch gezeigt, daß nicht das Piperin, son-
dern andere Alkaloide des Pfeffers insektizide Wirkung besitzen (Su-
lić Horvat, *Agricult. Food Chem.* 29, 115 (1981). Die genannten Autoren
haben gemahlene schwarzen Pfeffer mit Aceton extrahiert und aus dem
Extrakt mit Hilfe von chromatographischen Methoden Amidgruppen ent-
haltende Alkaloide mit insektizider Wirksamkeit isoliert. Schwarzer
20 Pfeffer ist die getrocknete unreife Frucht der tropischen Pflanze
Piper nigrum L. und enthält ca. 5 - 10 % Piperin, sowie andere scharf-
schmeckende Alkaloide, 1 - 2,5 % ätherische Öle, sowie in unterge-
ordneten Mengen andere Alkaloide, die nicht unter die Scharfstoffe
zu rechnen sind.

25 Weiterhin hat man bereits Gewürzen, z. B. schwarzem Pfeffer, die
Aroma-Bestandteile mit in bezug auf Temperatur und Druck überkriti-
schem Gas, z. B. CO₂, entzogen und den Extrakt durch Druck- und/oder

...

ERSATZBLATT

- 2 -

Temperaturänderung abgeschieden (DE-OS 21 27 611). Man kann auch Gewürzextrakte, z. B. aus schwarzem Pfeffer, dadurch gewinnen, daß man die als Geruchskomponenten wirkenden ätherischen Öle in erster Stufe mit flüssigem unterkritischem CO₂, und die als Geschmacksträger wirkenden Anteile in zweiter Stufe mit überkritischem CO₂ entzieht und die Extrakte durch Druck- und Temperaturänderung abscheidet und gegebenenfalls miteinander vermischt (EP 23 680). In beiden Fällen ist das Ziel dieser Verfahren aber nicht auf die Gewinnung insektizid wirksamer Extrakte aus schwarzem Pfeffer gerichtet, sondern auf die Herstellung von Geruchs- oder Aromastoffen für die Nahrungsmittel- oder Kosmetikindustrie.

Es wurde nun gefunden, daß eine nicht scharfschmeckende Fraktion, die Träger insektizider Wirksamkeit ist, aus dem schwarzen Pfeffer mittels komprimiertem CO₂ extrahiert und unter geeigneten Verfahrensbedingungen in reiner Form gewonnen werden kann. Bei diesem Extraktions- und Gewinnungsverfahren ist darauf zu achten, daß die scharfschmeckenden Bestandteile, insbesondere das Piperin nicht mit angereichert bzw. während des Verfahrensablaufs abgetrennt werden, da diese bei der Anwendung des insektiziden Mittels zu Schleimhautreizungen bei Personen führen können, die unbeabsichtigt oder unvermeidlich mit dem Mittel in Berührung kommen. Ein solches Extraktions- und Gewinnungsverfahren muß außerdem preiswert und in möglichst einfacher Weise durchführbar sein.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung eines Pfefferextraktes mit insektizider Wirkung, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- a) Extraktion von schwarzem Pfeffer in gemahlener Form mit CO₂ bei 30 - 70°C und 150 - 500 bar,
- b) Abscheiden der scharfschmeckenden Anteile in einer ersten Entspannungsstufe bei 25 - 35°C und 70 - 150 bar,

...
ERSATZBLATT

- 3 -

- c) Abscheiden einer öligen Fraktion, die die insektizid wirksamen Bestandteile sowie den Hauptteil der ätherischen Öle enthält, in einer zweiten Entspannungsstufe bei 15 - 30°C und 40 - 70 bar,
- d) Gewinnung der insektizid wirksamen Bestandteile durch Abtrennen der ätherischen Öle mittels Wasserdampfdestillation.

Man kann das Verfahren auch in der Weise durchführen, daß man die Extraktion des schwarzen Pfeffers entsprechend den Bedingungen der Stufe b) mit CO₂ bei 25 - 35°C und 70 - 150 bar durchführt und daraus durch Entspannung bei 15 - 30°C und 40 - 70 bar entsprechend Stufe c) eine ölige Fraktion abscheidet, die gemäß d) weiterbehandelt wird. In diesem Falle verbleiben die scharfschmeckenden Bestandteile im Extraktionsrückstand und können daraus gegebenenfalls durch eine weitere Extraktion entsprechend den unter a) genannten Bedingungen gewonnen werden.

- In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens wird das insektizid wirksame Produkt des Schritts d) in einem weiteren Schritt e) hydriert. Dadurch läßt sich eine Steigerung der insektiziden Wirkung erreichen. Die Hydrierung erfolgt nach an sich bekannten Verfahren zur Hydrierung von C-C-Doppelbindungen, vorzugsweise unter Druck in Gegenwart von Metallkatalysatoren.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die Verwendung der Verfahrenprodukte als insektizide Wirkstoffe sowie Mittel zur Insektenbekämpfung, die diese Wirkstoffe enthalten.

Bei den in den Verfahrensschritten d) und e) gewonnenen insektiziden Wirkstoffen handelt es sich um helle, meist gelbe, mit Wasserdampf nicht flüchtige Öle, die eine hohe Wirksamkeit gegen Hygieneschädlinge und Lästlinge wie Fliegen, Mücken, Schaben, Heimchen, Silberfischchen, Ameisen, Ohrwürmer, Asseln, Flöhe, Läuse und Wanzen, Wespen, Pflanzenschädlinge wie Blattläuse, Zikaden, Schmetterlingslarven, Käfer und deren Larven, Vorrats- und Materialschädlinge wie Mehlkäfer, Kornkäfer, Getreideplattkäfer, Messingkäfer, Brotkäfer, Speisebohnenkäfer, Getreide-, Mehl- und Dörrobstmotten, Kleider-

ERSATZBLATT

- 4 -

motten, Teppichkäfer, Pelzkäfer, Speckkäfer, Staubläuse aufweisen. Insbesondere wurde eine starke synergistische Wirkung in Kombination mit Pyrethrum sowie synthetischen Pyrethroiden gefunden, wodurch sich erhebliche Einsparungen an diesen relativ teuren Wirkstoffen und/oder kürzere Abtötungszeiten ergeben. Die insektiziden Wirkstoffe der Erfindung werden mit Pyrethrum oder synthetischen Pyrethroiden im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,1 bis 1 : 50, vorzugsweise 1 : 0,2 bis 1 : 10 kombiniert.

Bereits die im Verfahrensschritt c) gewonnene ölige Fraktion besitzt insektizide Eigenschaften und kann ohne weitere Aufarbeitung in Insektenbekämpfungsmitteln als Wirkstoff eingesetzt werden. Die Wirksamkeit ist jedoch deutlich geringer als diejenige der nach d) oder e) gewonnenen Wirkstoffe. Auch kann der erhebliche Anteil an ätherischen Ölen wegen des spezifischen Geruches beziehungsweise der Gefahr von Verunreinigungen bei der Anwendung unerwünscht sein.

Die durch Wasserdampfdestillation gemäß d) abgetrennten ätherischen Öle beziehungsweise die gemäß b) gewonnenen scharfschmeckenden Bestandteile des schwarzen Pfeffers können in bekannter Weise zur Herstellung von Geschmacks- oder Aromakonzentraten für die Nahrungsmittelindustrie beziehungsweise für Duftkompositionen für kosmetische Zwecke und dergleichen verwendet werden.

Die Wirkstoffe können in den üblichen Formulierungen verwendet werden z.B. als Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Aerosole, Schäume, Pasten, oder Granulate. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln wie flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen. Zusätzlich können in den Formulierungen oberflächenaktive Mittel, also Emulgatoren und/oder Dispergiermittel und/oder schaum erzeugende Mittel Verwendung finden. Die Verwendung von Hilfslösungsmitteln, z.B. im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel, ist ebenfalls möglich. Zusätzlich können den Formulierungen Haftmittel, Farbstoffe und im Falle von Aerosolen Treib-

...

ERSATZBLATT

- 5 -

gas beigefügt werden. Auch Kombinationen mit anderen bekannten Insektiziden und/oder Synergisten, insbesondere Pyrethrum oder synthetischen Pyrethroiden sowie Mischungen mit Fungiziden, Akariziden, Repellents, Wuchsstoffen und Pflanzennährstoffen sind möglich. Der Gehalt an insektizidem Wirkstoff aus Pfeffer beträgt in derartigen Formulierungen bis zu 80, vorzugsweise 0,02 bis 50 Gewichtsprozent.

...
ERSATZBLATT

Beispiel 1Gewinnung des insektiziden Wirkstoffes

Die nachfolgend beschriebene Hochdruckextraktion erfolgte in der in Abbildung 1 beschriebenen Anlage. Hierzu wurde der Extraktionsbehälter E 1 mit dem aufgeschlossenen Rohstoff gefüllt, die Anlage mit CO₂ gespült und die Extraktionsbedingungen durch Verdichten und Temperieren des CO₂ eingestellt. Die Stofftrennung aus dem überkritischen Gas erfolgte durch Entspannung in zwei Druckstufen in den beiden Abscheidebehältern A 1 und A 2.

10 Das CO₂ wurde rückverflüssigt, im Pufferbehälter B 1 gesammelt und über die Membrankolbenpumpe erneut auf Extraktionsbedingungen verdichtet. Die Betriebsweise war diskontinuierlich. Extrakt und Extraktionsrückstand wurden nach Beendigung der Extraktion aus den Hochdruck-

15 behältern entnommen.

Einsatz: 20 kg schwarzer Pfeffer, Provenienz Lampong gemahlen, Kornfraktion 200 bis 400 μ

Schritt a): Extraktion

Druck 300 bar, Temperatur 50 °C, Zeit 3 h, CO₂-Umwälzung
20 10 kg/kg Einsatz · Stunde

Schritt b): Abscheidung 1. Entspannungsstufe (Abb. 1, A 1):

Druck 80 bar, Temperatur 35 °C
1450 g gelbes, festes Pulver (wasserfrei)

...

- 7 -

Schritt c): Abscheidung 2. Entspannungsstufe (Abb. 1, A 2):

Druck 55 bar, Temperatur 20 °C
760 g gelbes Öl (wasserfrei)

Der Extrakt aus der zweiten Entspannungsstufe (c) wurde
5 in einer Durchlaufzentrifuge entwässert und eignete sich
ohne weitere Behandlung als Insektizid.

Schritt d): Wasserdampfdestillation

Die weitere Reinigung und Gewinnung der insektizid wirk-
samen Bestandteile erfolgte durch Wasserdampfdestillation
10 in folgender Weise:

115 g Öl aus der zweiten Entspannung wurden in 400 ml
Wasser vorgelegt und vier Stunden einer Wasserdampf-
destillation unterworfen. Aus dem Destillat wurden 60,5 g
gelbgrünes Pfefferöl abgetrennt.

15 Der Destillationsrückstand wurde mit 1 l Ether unter
Magnetührung digeriert und der Ether-Extrakt abgetrennt.
Durch Verdampfen wurden die ätherlöslichen insektiziden
Bestandteile (34 g) als goldgelbes Öl erhalten.

...

ERSATZBLATT

- 8 -

Beispiel 2

Gewinnung eines hydrierten insektiziden Wirkstoffs.

Wie in Beispiel 1 wurde über die Stufen a) - d) ein öliges Produkt hergestellt.

5 Schritt e):

10 g dieses Öls wurden in 25 g Methanol gelöst, mit 1,0 g Palladiumkohle (10,15 Gew.-% Pd) versetzt und 20 Stunden bei Raumtemperatur unter einem Druck von 50 bar Wasserstoff hydriert. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels verblieben 9,3 g eines schwach gelblichen Öls von angenehmem Geruch.

Beispiel 3Prüfung der insektiziden Wirksamkeit

15 Zur Überprüfung der insektiziden Wirksamkeit wurden die gemäß Beispiel 1 Verfahrensschritt c) bzw. d) gewonnenen Substanzen nach Verdünnung mit Aceton in einer Menge von 1,5 mg in Petrischalen vom Durchmesser 10 cm eingebracht und nach Abdampfen des Lösemittels 10 weibliche Fliegen der Art *Musca domestica* in die bedeckten Schalen gesetzt. Der Versuch wurde dreimal wiederholt; es ergaben sich folgende durchschnittliche Abtötungsraten:

	Abtötungsrate in % nach Minuten:				
	15	20	30	35	45
20 Substanz aus Verfahrensschritt c)	30	47	80	90	100
25 Substanz aus Verfahrensschritt d)	40	53	87	100	

...

ERSATZBLATT

- 9 -

Zur Überprüfung der synergistischen Leistung wurden nach gleicher Methode 1,5 mg Substanz gemäß Verfahrensschritt d) und 0,03 mg Pyrethrine jeweils allein und in Kombination an resistenten Fliegen getestet. Es ergaben sich folgende Werte:

5		Abtötungsrate in % nach Minuten:					
		25	35	40	50	120	150
	Substanz aus Verfahrensschritt d)	-	-	-	50	100	-
	Pyrethrine	-	50	-	-	-	100
10	Pyrethrine + Substanz aus Verfahrensschritt d)	50	90	100	-	-	-

Beispiel 4

Prüfung der insektiziden Wirksamkeit

- 15 Die aus den Verfahrensschritten d) und e) des Beispiels 2 stammenden Substanzen wurden nach Verdünnen mit Aceton in Mengen von 0,15 mg in Petrischalen von 10 cm Durchmesser eingebracht. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurden 10 weibliche Fliegen der Art *Musca domestica* in die bedeckten Schalen gesetzt. Bei dreimaliger Wiederholung ergaben sich folgende durchschnittliche Abtötungsraten:

25		Abtötungsrate in % nach Minuten				
		25	40	60	90	120
	Substanz aus Verfahrensschritt d)	-	3	40	67	73
	Substanz aus Verfahrensschritt e)	10	33	73	93	100

ERSATZBLATT

- 10 -

Zur Bestimmung der synergistischen Leistung wurden nach gleicher Methode 0,03 mg Pyrethrine allein sowie in Kombination mit 0,15 mg der Substanzen aus den Verfahrensschritten d) bzw. e) des Beispiels 2 geprüft. Es ergaben sich aus jeweils 3 Versuchen folgende durchschnittliche Abtötungsraten:

		Abtötungsrate in % nach Minuten				
		10	20	40	90	150
	Pyrethrine	-	-	73	80	87
10	Pyrethrine + Substanz aus Schritt d)	-	-	90	100	-
	Pyrethrine + Substanz aus Schritt e)	50	100	-	-	-

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung eines Pfefferextraktes mit insektizider Wirkung, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 - 5 a) Extraktion von schwarzem Pfeffer in gemahlener Form mit CO_2 bei 30 bis 70°C und 150 bis 500 bar,
 - b) Abscheiden der scharfschmeckenden Anteile in einer ersten Entspannungsstufe bei 25 bis 35°C und 70 bis 150 bar,
 - 10 c) Abscheiden einer öligen Fraktion, die die insektizid wirksamen Bestandteile sowie den Hauptteil der ätherischen Öle enthält, in einer zweiten Entspannungsstufe bei 15 bis 30°C und 40 bis 70 bar,
 - d) Gewinnung der insektizid wirksamen Bestandteile durch Abtrennen der ätherischen Öle mittels Wasserdampfdestillation.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als weiterer Verfahrensschritt
15 e) eine Hydrierung der wirksamen Produkte aus Schritt d) angeschlossen wird.
3. Verwendung des Verfahrensproduktes gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 als insektizider Wirkstoff.
4. Verwendung nach Anspruch 3 zusammen mit Pyrethrum oder synthetischen Pyrethroiden.
- 20 5. Verwendung nach Anspruch 4, bei der das Verfahrensprodukt und Pyrethrum oder die synthetischen Pyrethroide im Gewichtsverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 50 verwendet werden.
- 25 6. Verwendung nach Anspruch 5, bei der das Verfahrensprodukt und Pyrethrum oder die synthetischen Pyrethroide im Gewichtsverhältnis 1 : 0,2 bis 1 : 10 verwendet werden.

...

- 12 -

7. Mittel zur Insektenbekämpfung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem insektiziden Wirkstoff, wie er nach Verfahren gemäß Ansprüchen 1 oder 2 erhalten wird.
8. Mittel nach Anspruch 7, das zusätzlich Pyrethrum oder synthetische Pyrethroide enthält.
9. Mittel nach Anspruch 8, in dem der insektizide Wirkstoff, wie er nach Verfahren gemäß Ansprüchen 1 oder 2 erhalten wird, und Pyrethrum oder die synthetischen Pyrethroide im Gewichtsverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 50 vorliegen.
10. Mittel nach Anspruch 9, in dem der insektizide Wirkstoff, wie er nach Verfahren gemäß Ansprüchen 1 oder 2 erhalten wird, und Pyrethrum oder die synthetischen Pyrethroide im Gewichtsverhältnis 1 : 0,2 bis 1 : 10 vorliegen.

...

ERSATZBLATT

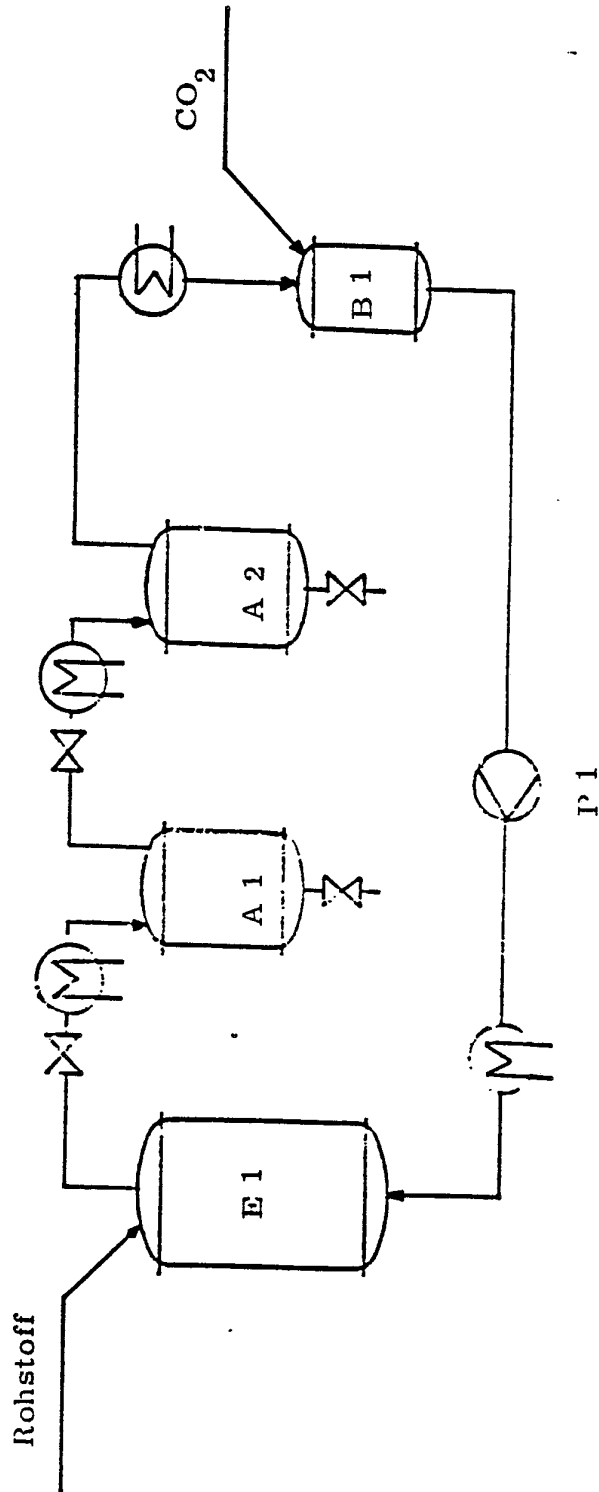


Abb. 1

ERSATZBLATT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 85/00333

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl.4: A 01 N 65/00; A 23 L 1/221		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	A 01 N; A 23 L	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A1, 0023680 (HENKEL) 11 February 1981, see examples 1, 2; claims cited in the application	1
A	Chemical Abstracts, Vol. 76, No. 13, 27 March 1972, Columbus, Ohio (US) A.N.Katyuzhanskaya et al.: 'Extraction of alkaloid-containing plant material with liquid carbon dioxide' see page 190, abstract 70063r, & . Prikl. Biokhim. Mikrobiol. Vol.7, No. 6, June 1971	1
A	Journal of Economic Entomology, Vol. 70, No. 1, January 1977, College Park, Maryland (US) H.C.F. Su : 'Insecticidal Properties of Black Pepper to Rice Weevils and Cowper Weevils', pages 18-21, see page 18, left column, lines 1-41; page 19, left column, line 4 to page 20, right column, line 9	1-3, 7
A	DE, A, 2730340 (INCHCAPE CHEMCO) 02 February 1978, see claims 1-6 13, 14; page 7, line 3 to page 8, line 15; page 9, lines 1-13; page 12 line 25 to page 14, line 9; examples 1, 4 and 7	1, 3, 7
X	-----	4-6, 8-10
<p>⁹ Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
11 October 1985 (11.10.85)	14 November 1985 (14.11.85)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 85/00333 (SA 10044)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/11/85


The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0023680	11/02/81	DE-A- 2931395	26/02/81
		JP-A- 56055175	15/05/81
		AT-T- 1041	15/06/82
DE-A- 2730340	02/02/78	NL-A- 7707450	10/01/78
		FR-A,B 2357177	03/02/78
		BE-A- 856487	05/01/78
		LU-A- 77690	26/03/79
		AU-A- 2674177	11/01/79
		GB-A- 1574609	10/09/80
		AT-B- 356460	25/04/80
		CA-A- 1092020	23/12/80
SE-A- 7707846	07/01/78		

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 85/00333**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int Cl ⁴ A 01 N 65/00; A 23 L 1/221		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int Cl ⁴	A 01 N; A 23 L	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13
A	EP, A1, 0023680 (HENKEL) 11. Februar 1981, siehe Beispiele 1, 2; Patentansprüche (In der Anmeldung angeführt) --	1
A	Chemical Abstracts, Band 76, Nr. 13, 27. März 1972, Columbus, Ohio (US) A.N. Katyuzhanskaya et al.: "Extraction of alkaloid-containing plant material with liquid carbon dioxide" siehe Seite 190, Zusammenfassung 70063r, & Prikl. Biokhim. Mikrobiol. Band 7, Nr. 6, Juni 1971 --	1
A	Journal of Economic Entomology, Band 70, Nr. 1, Januar 1977, College Park, Maryland (US) H.C.F. Su: "Insecticidal Properties of Black Pepper to Rice Weevils and Cowper Weevils", Seiten 18-21, siehe Seite 18, linke Spalte, Zeilen 1-41; Seite 19, linke Spalte, Zeile 4 bis Seite 20, rechte Spalte, Zeile 9 --	1-3,7
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11. Oktober 1985	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 14 NOV. 1985	
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten  M. DE ROO	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE, A, 2730340 (INCHCAPE CHEMCO) 2. Februar 1978, siehe Ansprüche 1-6, 13, 14; Seite 7, Zeile 3 bis Seite 8, Zeile 15; Seite 9, Zeilen 1-13; Seite 12, Zeile 25 bis Seite 14, Zeile 9; Beispiele 1, 4 und 7	1, 3, 7
X	-----	4-6, 8-10

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 85/00333 (SA 10044)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 01/11/85

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0023680	11/02/81	DE-A- 2931395	26/02/81
		JP-A- 56055175	15/05/81
		AT-T- 1041	15/06/82
DE-A- 2730340	02/02/78	NL-A- 7707450	10/01/78
		FR-A,B 2357177	03/02/78
		BE-A- 856487	05/01/78
		LU-A- 77690	26/03/79
		AU-A- 2674177	11/01/79
		GB-A- 1574609	10/09/80
		AT-B- 356460	25/04/80
		CA-A- 1092020	23/12/80
		SE-A- 7707846	07/01/78

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82