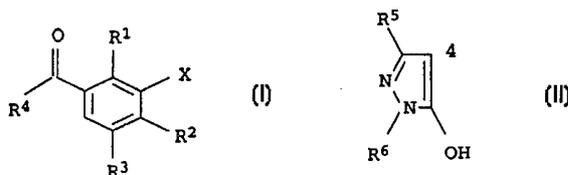




<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 43/80, 43/78, C05G 3/02, 3/06 // (A01N 43/80, 59:00, 25:30) (A01N 43/78, 59:00, 25:39)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/63823</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Dezember 1999 (16.12.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03676</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Mai 1999 (27.05.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 25 588.8 9. Juni 1998 (09.06.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRATZ, Matthias [DE/DE]; Sachsenweg 10, D-67117 Limburgerhof (DE). BERGHAUS, Rainer [DE/DE]; Rotkehlchenweg 25, D-67346 Speyer (DE). OTTEN, Martina [DE/DE]; Gunterstrasse 28, D-67069 Ludwigshafen (DE). SIEVERNICH, Bernd [DE/DE]; Brahmstrasse 8, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). KIBLER, Elmar [DE/DE]; Im Wachtelschlag 13, D-67454 Haßloch (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, UZ, VN, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	

(54) Title: HERBICIDAL MIXTURE CONTAINING A 3 HETEROCYCLYL-SUBSTITUTED BENZOYL DERIVATIVE

(54) Bezeichnung: HERBIZIDE MISCHUNG, ENTHALTEND EIN 3 HETEROCYCLYL-SUBSTITUIERTES BENZOYLDERIVAT



(57) Abstract

Herbicide mixture containing a) a herbicidally effective amount of a 3 heterocyclyl-substituted benzoyl derivative of formula (I), wherein the variables have the following meanings: R¹, R² = hydrogen, halogen, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkylthio, C₁-C₆ alkylsulfonyl, C₁-C₆ halogen alkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₆ halogenalkoxy; R³ = hydrogen, halogen, C₁-C₆ alkyl; X = a heterocycle from the group of isoxazolyl, 4,5-dihydroisoxazolyl and thiazolyl, whereby said heterocycle can be substituted once or more with halogen, C₁-C₆ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ halogenalkyl, C₁-C₄ halogenalkoxy, C₁-C₄ alkylthio; R⁴ = a cross-linked pyrazol in position 4 of formula (II), whereby R⁵ = hydrogen or C₁-C₆ alkyl and R⁶ = C₁-C₆ alkyl, or the environmentally compatible salts thereof; b) a fertiliser containing nitrogen in a synergistically effective quantity and c) an adjuvant in a synergistically effective quantity.

(57) Zusammenfassung

Herbizide Mischung, enthaltend a) eine herbizid wirksame Menge eines 3-heterocyclyl-substituierten Benzoylderivates der Formel (I), in der die Variablen folgende Bedeutung haben: R¹, R² Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy; R³ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl; X Heterocyclus aus der Gruppe Isoxazolyl, 4,5-Dihydroisoxazolyl und Thiazolyl, wobei der Heterocyclus gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio substituiert sein kann; R⁴ ein in 4-Stellung verknüpftes Pyrazol der Formel (II), wobei R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, R⁶ C₁-C₆-Alkyl bedeuten, oder deren umweltverträglichen Salze; b) einen stickstoffhaltigen Dünger in einer synergistisch wirksamen Menge und c) ein Adjuvant in einer synergistisch wirksamen Menge.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

HERBIZIDE MISCHUNG, ENTHALTEND EIN 3 HETEROCYCLYL-SUBSTITUIERTES BENZOYLDERIVAT

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine herbizide Mischung mit synergistischer Wirkung aus einem 3 heterocyclyl-substituierten Benzoylderivat, einem stickstoffhaltigen Dünger und einem

10 Adjuvant.

3-Heterocyclyl-substituierte Benzoylderivate sind bekannt und werden beispielsweise in WO 96/26206, WO 97/41116, WO 97/41117 und WO 97/41118 beschrieben.

15

Aus der EP-B-0584 227 sind herbizide Zusammensetzungen aus substituierten Cyclohexandionen und Stickstoffdüngern bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine herbizide

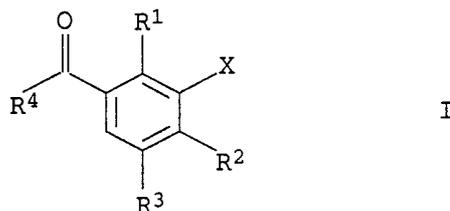
20 Mischung zur Verfügung zu stellen, die 3-heterocyclyl-substituierte Benzoylderivate enthält und deren herbizide Wirkung erhöht ist gegenüber der Wirkung des reinen Wirkstoffs.

Diese Aufgabe konnte gelöst werden mit einer herbiziden Mischung,

25 die

- a) eine herbizid wirksame Menge eines 3-heterocyclyl-substituierten Benzoylderivates der Formel I

30



35

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 40 R^1, R^2 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl
 C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Halogenalkoxy;

R^3 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_6 -Alkyl;

- 45 X Heterocyclus aus der Gruppe Isoxazolyl, 4,5-Dihydroisoxazolyl und Thiazolyl, wobei der Heterocyclus gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogen, C_1-C_6 -Alkyl,

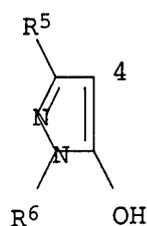
2

C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy,
C₁-C₄-Alkylthio substituiert sein kann;

R⁴ ein in 4-Stellung verknüpftes Pyrazol der Formel II

5

10



II

15

wobei

R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,

20

R⁶ C₁-C₆-Alkyl

bedeuten, oder deren umweltverträglichen Salze;

25

b) einen stickstoffhaltigen Dünger in einer synergistisch wirksamen Menge und

c) ein Adjuvant in einer synergistisch wirksamen Menge

enthält.

30

Die erfindungsgemäße herbizide Mischung zeigt eine synergistische Wirkung und ist für diejenigen Kulturpflanzen selektiv, für welche die Einzelverbindungen selbst auch verträglich sind.

35

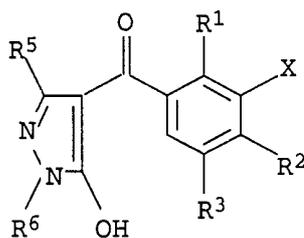
Im Hinblick auf die synergetische herbizide Wirkung besonders bevorzugte 3-heterocyclyl-substituierte Benzoylderivate der Formel Ib sind solche, in denen

40

45

3

5



Ib

10

R¹, R² Chlor, Methyl, Ethyl, SCH₃, SOCH₃, SO₂CH₃

R³ Wasserstoff und Methyl;

15

R⁵ Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl;

R⁶ Methyl, Ethyl, i-Propyl;

20

x Heterocyclus aus der Gruppe: Isoxazolyl, 4,5-Dihydroisoxazolyl und Thiazolyl, wobei der Heterocyclus gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogenen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio substituiert sein kann,

25 bedeuten oder deren umweltverträglichen Salze.

Bevorzugte Verbindungen der Formel Ib sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

30

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	X	
1	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	2-Thiazolyl	
2	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	2-Thiazolyl	
3	Cl	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl	
35	4	Cl	Cl	H	CH ₃	CH ₃	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl
5	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl	
6	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5-methyl-isoxazol-3-yl	
40	7	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5,5-dimethyl-isoxazol-3-yl
8	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5-ethyl-isoxazol-3-yl	
9	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5,5-diethyl-isoxazol-3-yl	
45	10	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5-chlormethyl-isoxazol-3-yl
11	Cl	SCH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl	

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	X	
5	12	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5-ethoxy-isoxazol-3-yl
	13	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5-methoxy-isoxazol-3-yl
	14	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl
10	15	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-4,5-dimethyl-isoxazol-3-yl
	16	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5-thioethyl-isoxazol-3-yl
	17	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5-trifluor-methylisoxazol-3-yl
15	18	SCH ₃	SCH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-isocazol-3-yl
	19	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	2-Thiazolyl
	20	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-isocazol-3-yl
20	21	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-5-methyl-isoxazol-3-yl
	22	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-5,5-dimethyl-isoxazol-3-yl
	23	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-5-ethyl-isoxazol-3-yl
25	24	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-5,5-diethyl-isoxazol-3-yl
	25	Cl	SCH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl
	26	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-5-chlormethyl-isoxazol-3-yl
30	27	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-5-ethoxy-isoxazol-3-yl
	28	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-4,5-dimethyl-isoxazol-3-yl
	29	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl
35	30	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-5-thioethyl-isoxazol-3-yl
	31	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-5-trifluor-methylisoxazol-3-yl
	32	SCH ₃	SCH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl
40	33	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	i-C ₄ H ₉	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl
	34	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	3-Methyl-isoxazol-5-yl
	35	Cl	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	3-Methyl-isoxazol-5-yl
	36	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	3-Methyl-isoxazol-5-yl
	37	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl
45	38	CH ₃	Cl	H	CH ₃	CH ₃	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl
	39	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5-methyl-isoxazol-3-yl

5

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶	X	
40	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5,5-dimethyl- isoxazol-3-yl	
5	41	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5-ethyl- isoxazol-3-yl
	42	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-5,5-ethyl- isoxazol-3-yl
	43	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl
10	44	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃	4,5-Dihydro-4,5-dimethyl- isoxazol-3-yl
	45	CH ₃	Cl	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl
	46	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-5-methyl- isoxazol-3-yl
15	47	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-5,5-dimethyl- isoxazol-3-yl
	48	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-5-ethyl- isoxazol-3-yl
	49	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	4,5-Dihydro-4,5-dimethyl- isoxazol-3-yl
20	50	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	H	i-C ₄ H ₉	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen

- 25 4-[2-Chlor-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol,
 4-[2-Methyl-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol,
 4-[2-Chlor-3-(3-methyl-isoxazol-5-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol,
 30 oder deren umweltverträglichen Salze.

Geeignete umweltverträgliche Salze sind Salze von beispielsweise Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Ammoniak oder Aminen.

- 35 Geeignete stickstoffhaltige Dünger b) sind Ammoniak und Ammoniumsalze, Harnstoff, Thioharnstoff und deren Gemische.

Beispiele für geeignete Dünger sind

- 40 wss. Ammoniaklösung, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumacetat, Ammoniumformiat, Ammoniumoxalat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumnitrat, Ammoniumthiosulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumhydrogendiphosphat, Ammoniumdihydrogenmonophosphat, Ammoniumnatriumhydrogenphosphat, Ammoniumthiocyanat, Harnstoff und Thioharn-
- 45

6

stoff sowie deren Gemische als auch Ammoniumnitrat-Harnstofflösungen (UAN oder AHL-Lösungen).

Bevorzugte stickstoffhaltige Dünger sind

5

Harnstoff, Ammoniumnitrat, Ammoniumnitrat-Harnstofflösungen, Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumhydrogendiphosphat, Ammoniumdihydrogenmonophosphat und Ammoniumnatriumhydrogenphosphat.

10 Ganz besonders bevorzugt sind

Harnstoff, Ammoniumnitrat und Ammoniumnitrat-Harnstofflösungen. Die Ammoniumnitrat-Harnstofflösungen haben bevorzugt einen Gesamtstickstoffgehalt von 28 - 33 % (w/w) und werden beispielsweise unter dem Markennamen Ensol[®] 28 von der BASF vermarktet.

15

Geeignete Adjuvants c) sind Pflanzenöle, die teilhydriert und hydriert sein können, modifizierte Pflanzenöle, Mineralöle, Alkoholalkoxylate, Alkoholethoxylate, alkylierte EO/PO-Blockcopolymeremere, Alkylphenoethoxylate, Polyole, EO/PO-Blockcopolymeremere, Organosiliziumverbindungen, Alkylglycoside, Alkylpolyglycoside, Alkylsulfate, sulfatierte Alkoholalkoxylate, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfonate, Dialkylsulfosuccinate, Phosphatierte Alkoholalkoxylate, Fettaminalkoxylate, Ester, Carboxylate, Esterethoxylate, Dialkyladipate, Dicarbonsäurederivate wie sog. Alkenylsuccinic anhydride condensates mit polyalkylenoxiden oder Polyhydroxyaminen, Dialkylphthalate, ethoxylierte Sorbitanester natürlicher und ethoxylierte Glyceride natürlicher Fettsäuren.

25

30 Bevorzugte Adjuvants sind

Alkoholalkoxylate wie Alkylether von EO/PO-Copolymeren, z.B. Plurafac[®] (BASF AG), Synperionic[®] LF (ICI), Alkoholethoxylate, wobei der Alkohol ein C₈-C₁₈-Alkohol synthetischer oder natürlicher Herkunft ist, der sowohl linear als auch verzweigt sein kann. Der Ethoxylat-Teil enthält je nach verwendetem Alkohol durchschnittlich 3-20 Mol Ethylenoxid. Beispielhaft verwendete Produkte sind Lutensol[®] ON, TO, AO und A der Firma BASF,

35

Alkylarylsulfonate wie Nonylphenoethoxylate mit 5-15 Mol EO, Polyole wie Polyethylenglykol oder Polypropylenglycol, EO/PO-Blockcopolymeremere wie z.B. Pluronic[®] PE (BASF AG) oder Synperionic[®] PE (ICI), Organosiliconverbindungen,

45

Alkylpolyglycoside wie z.B. Agrimul[®] (Henkel KGA), AG 6202 (Akzo-Nobel) Atplus[®] 450 (ICI) oder Lutensol[®] GD 70 (BASF AG), Fettaminalkoxylate wie z.B. Ethomeen[®] und Armobleem[®] der Firma Akzo Nobel,

- 5 Ester natürlicher und synthetischer Fettsäuren wie z.B. Methyl-oleate oder Methyl-cocoate, Dialkyladipate, ethoxylierte Sorbitanester natürlicher Fettsäuren, wie z.B. Tween[®] der Firma ICI Surfactants (Tween[®] 20, Tweeno 85, Tween[®] 80),
- 10 ethoxylierte Glyceride natürlicher Fettsäuren, wie z.B. Glycerox[®] der Firma Croda.

Weitere Beispiele finden sich in:

- 15 McCutcheon's; Emulsifiers and Detergents, Volume 1: Emulsifiers and Detergents 1994 North American Edition; McCutcheon's Division, Glen Rock NJ, USA,
- 20 McCutcheon's; Emulsifiers and Detergents, Volume 2: Emulsifiers and Detergents 1994 International Edition; McCutcheon Division, Glen Rock NJ, USA,
- 25 Surfactants in Europe; A Directory of surface active agents available in Europe 2nd Ed. 1989; Terg Data, Darlington, England,
- 30 Ash, Michael; Handbook of cosmetic and personal care additives 1994; Gower Publishing Ltd, Aldershot, England
- 35 Ash, Michael; Handbook of industrial Surfactants 1993; Gower Publishing Ltd. Aldershot, England.
- 40 Die erfindungsgemäße herbizide Mischung enthält die Komponenten a) bis c) in folgenden Mengen:
- 0,5 bis 90 Gew. -% des 3-heterocyclyl-substituierten Benzoylderivates a);
- 45 5 bis 94,5 Gew.-% des stickstoffhaltigen Düngers b);

8

5 bis 50 Gew.-% des Adjuvants c).

Bevorzugte Mengenverhältnisse sind:

5 0,5 bis 50 Gew.-% des 3-heterocyclyl-substituierten Benzoylderivates a)

5 bis 90 Gew.-% des stickstoffhaltigen Düngers b)

10 5 bis 50 Gew.-% des Adjuvants c).

Hierbei ergänzen sich die Komponenten auf 100 Gew.-%.

Die einzelnen Komponenten a) bis c) der erfindungsgemäßen
15 herbiziden Mischung können zusammen oder einzeln formuliert und
verpackt werden. Weiterhin können die Komponenten a) mit b) oder
a) mit c) formuliert und verpackt werden.

Der Landwirt verwendet die herbizide Mischung oder deren einzelne
20 Komponenten für die Anwendung im Spritztank.

Dabei wird die herbizide Mischung mit Wasser verdünnt wobei ggf.
weitere Hilfs- und Zusatzmittel zugegeben werden. Der Landwirt
kann aber auch die einzelnen Komponenten a) bis c) der
25 erfindungsgemäßen herbiziden Mischung selber im Spritztank mi-
schen und ggf. weitere Hilfs- und Zusatzmittel zugeben (Tankmix-
verfahren).

Beim Tankmixverfahren werden die Komponenten a) bis c) im Spritz-
30 tank gemischt und mit Wasser auf die gewünschte Anwendungskonzen-
tration gebracht.

Für das Tankmixverfahren haben sich folgende Adjuvants bewährt:

35 Mineralöle, Paraffinöle, Pflanzenöle, hydrierte oder methylierte
Pflanzenöle wie beispielsweise Sojaöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl,
Ester und Salze natürlicher Carbonsäuren wie beispielsweise Me-
thyl-Oleat, sog. methylated seed oils, nichtionische Tenside wie
ethoxylierte Alkohole, ethoxylierte Phenole, Fettaminethoxylate
40 sowie deren Gemische.

Zur besseren Verarbeitung können weitere Hilfs- und Zusatzmittel
zugegeben werden. Als Hilfs- und Zusatzmittel haben sich folgende
Komponenten bewährt:

45

Lösungsmittel, Entschäumer, Puffersubstanzen, Verdicker, Spreitmittel, Kompatibilitätsfördernde Mittel.

Beispiele und Marken für Adjuvants und Hilfs- und Zusatzmittel werden beschrieben in Farm Chemicals Handbook 1997; Meister Publishing 1997 S. C10 "adjuvant" oder 1998 Weed Control Manual S. 86.

Die erfindungsgemäße Mischung eignet sich als Herbizid. Die herbizide Mischung bekämpft Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle wirkt sie gegen Unkräuter und Schadgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf. In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode kann die herbizide Mischung noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera und Zea mays.

40

Darüber hinaus kann die herbizide Mischung auch in Kulturen, die durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwandt werden.

Die Applikation der herbiziden Mischung kann im Vorlauf- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Ist die herbizide Mischung für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungs-

techniken angewandt werden, bei welchen die herbizide Mischung mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt wird, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die herbizide Mischung auf die Blätter darunter
5 wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die herbizide Mischung kann beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch
10 hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie
15 sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen herbiziden Mischung gewährleisten.

Als inerte Zusatzstoffe kommen im Wesentlichen in Betracht. Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kero-
20 sin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphtaline oder deren Derivate, alkylierte Benzole oder deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol,
25 Butanol, Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon oder Wasser.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren
30 Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kann die herbizide Mischung als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer
35 Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-,
40 Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensati-
45 onsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxy-

11

ethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen- oder
5 Polyoxyproylennalkylether, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder ge-
10 meinsames Vermahlen der herbiziden Mischung mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der herbiziden Mischung an feste Träger-
15 stoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,
20 Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Konzentrationen der herbiziden Mischung in den anwendungs-
25 fertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Im allgemeinen enthalten die Formulierungen etwa von 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-% der herbiziden Mischung. Die Komponenten der Mischung werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-
30 Spektrum) eingesetzt.

Die erfindungsgemäße herbizide Mischung kann beispielsweise wie folgt formuliert werden:

35 A) Konzentrate für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung

1) Suspensionskonzentrat

108 g 4-[2-Chlor-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-Yl)-4-methylsulfonyl-
40 benzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol (techn. 92%), 20 g/l Wet-
tol[®] D1 der Fa. BASF, 30 g Pluronic[®] PE 10500 der BASF AG, 3 g Kelzan[®], 1,4 g Kathon[®] MK, 70 g 1,2-Propylenglykol und 5 g Silico-
nemulsion der Fa. Wacker wurden mit Wasser auf 1 l aufgefüllt und
anschließend in einer Kugelmühle auf eine Teilchengröße von 60 %
45 < 2 Mikron vermahlen.

2) Suspensionskonzentrat

503 g 4-[2-Chlor-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol (techn. 99%), 20 g/l Wettol[®] DI der Fa. BASF, 30 g Pluronic[®] PE 10500 der BASF AG, 3 g Kelzan[®], 1,4 g Kathon[®] MK, 70 g 1,2-Propylenglykol und 5 g Silicemulsion der Fa. Wacker wurden mit Wasser auf 1 l aufgefüllt und anschließend in einer Kugelhülle auf eine Teilchengröße von 60 % < 2 Mikron vermahlen.

10

3) Wasserlösliches Konzentrat der Komponente a)

100 g des Wirkstoffs 4-[2-Chlor-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol. (99 % techn.) werden in ca. 800 ml Wasser dispergiert. Mit verdünnter Kalilauge (KOH) wird der Wirkstoff neutralisiert und die Formulierung auf pH 8,5 eingestellt. Danach wird das Produkt auf 1 Liter aufgefüllt.

20 B) Erfindungsgemäße herbizide Mischungen

4) Suspensionskonzentrat

100 ml des unter 2) hergestellten Konzentrats wurden mit 220 ml Wasser und 360 ml Ammonium-Nitrat-Harnstofflösung (ENSOL[®] 28, BASF AG) vermischt. Mittels eines Intensivührers wurden in diese Mischung eine Lösung von 14 g eines Ca-Dodecylbenzolsulfonats (Wettol[®] EM 1, BASF AG) 14 g eines Rizinunsölethoxylats mit 40 Mol EO (Wettol[®] EM 31, BASF AG) und 250 ml eines Adipinsäurediostylesters (Plastomoll[®] DOA, BASF AG) ein emulgiert. Man erhielt eine stabile Suspension des 4-[2-Chlor-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol mit einem Wirkstoffgehalt von 50 g/l.

35 5) Suspensionskonzentrat

100 ml des unter 2) hergestellten Konzentrats wurden mit 220 ml Wasser und 360 ml Ammonium-Nitrat-Harnstofflösung (ENSOL[®] 28, BASF AG) vermischt. Mittels eines intensivührers wurden in diese Mischung 250 ml Methyloleat ein emulgiert. Man erhielt eine stabile Suspension des 4-[2-Chlor-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol mit einem Wirkstoffgehalt von 50 g/l.

45 6) Wasserdispergierbares Granulat

13

50 g des Wirkstoffs 4-[2-Chlor-3-(4,s-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol (99 % techn.), 50 g Naphthalinsulfonsäure~Formaldehyd-kondensat 10 g Na-Ligninsulfonat und 600 g Ammoniumsulfat werden inniglich ver-
5 mischt und in einer Luftstrahlmühle vermahlen. Das erhaltene Pulver wird in einem Mischer mit 31 g Ethylhexylglucosid (65 %ige wss. Lösung) vermischt. Das Gemisch wird in einem Extruder (DGL-1 Fa. Fitzpatrick, Belgien, Lochdurchmesser 0,8 mm) extrudiert. Ggf. wird hierfür noch mehr Flüssigkeit zugefügt um eine
10 Extrudierbarkeit zu erreichen. Die Granulate werden getrocknet und man erhält ein wasserdispergierbares Granulat mit einem Wirkstoffgehalt von 5 %.

7) Wasserlösliches Konzentrat

15

50 g des Wirkstoffs 4-[2-Chlor-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol. (99 % techn.) werden in 200 ml Wasser dispergiert und mit verdünnter Kalilauge (KOH) neutralisiert. Dazu werden 360 g Ammonium-Nitrat-
20 harnstofflösung (ENSOL[®] 28, BASF AG) und 250 g Lutensol[®] ON 80 (BASF AG) gegeben. Das Produkt wird mit KOH auf pH 8,5 eingestellt und mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

8) Wasserlösliches Konzentrat

25

100 g des Wirkstoffs 4-[2-Chlor-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol. (99 % techn.) werden in ca. 300 ml Wasser dispergiert. Mit verdünnter Kalilauge (KOH) wird der Wirkstoff neutralisiert und
30 die Formulierung auf pH 8,5 eingestellt. Dazu werden 500 g AG 6202 gerührt. Nach der Homogenisierung wird der pH-Wert noch einmal kontrolliert und eventuell korrigiert. Danach wird das Produkt auf 1 Liter aufgefüllt.

35 Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte kann die herbizide Mischung mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner 1,2,4-Thiadiazole,
40 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide, (Het)-Aryloxyalkansäure und deren Derivate, Benzoesäure und deren Derivate, Benzothiadiazinone, 2-Aroyl-1,3-cyclohexandione, Hetaryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, Meta-CF₃-phenylderivate, Carbamate, Chinolincarbonsäure
45 und deren Derivate Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole, Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyl-

uracile, Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-
phthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- oder Heteroa-
rylphenoxyphenoxypropionsäureester, Phenyllessigsäure und deren
Derivate, Phenylpropionsäure und deren Derivate, Pyrazole,
5 Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridincarbonsäure und deren
Derivate, Pyrimidylether, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Tri-
azinone, Triazolinone, Triazolcarboxamide, Uracile in Betracht.

Außerdem kann es von Nutzen sein, die herbizide Mischung allein
10 oder in Kombination mit anderen herbiziden auch noch mit weiteren
Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen,
beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder
phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner
die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von
15 Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden.

Die Aufwandmenge an herbizider Mischung beträgt je nach Bekämp-
fungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001
bis 1,0, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 kg/ha aktive Substanz (a. S.),
20 bezogen auf die reinen Komponenten der herbiziden Mischung.

Anwendungsbeispiel

Die herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel ließ sich
25 durch Gewächshausversuche zeigen:

Als Kulturgefäße dienten Plastiktöpfe mit lehmigem Sand mit etwa
3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach
Arten getrennt eingesät.

30

Bei Vorauflaufbehandlung wurde die in Wasser suspendierte oder
emulgierte herbizide Mischung direkt nach Einsaat mittels fein
verteilernder Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht bere-
gnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit
35 durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angew-
achsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen
der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die herbizide Mischung
beeinträchtigt wurde.

40 Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung wurden die Testpflanzen je
nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm ange-
zogen und dann mit der in Wasser suspendierten oder emulgierten
herbiziden Mischung behandelt. Die Testpflanzen wurden dafür ent-
weder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder
45 sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige
Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt.

15

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 - 25°C bzw. 20 - 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

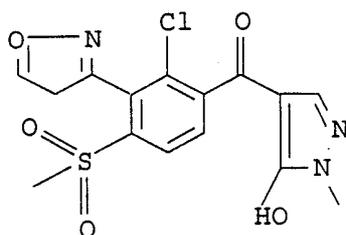
Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler 10 Wachstumsverlauf.

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:

15	Abkürzung	Lateinischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
	ABUTH	Abutilon theophrasti	Chinesischer Hanf	velvet leaf
	CHEAL	Chenopodium album	Weißer Gänsefuß	lainsquarters (goosefoot)
20	ECHCG	Echinochloa crus-galli	Hühnerhirse	barnyardgrass
	POLPE	Polygonum persicaria	Flohknöterich	ladysthumb
25	SETVI	Setaria viridis	Grüne Borstenhirse	green foxtail
	ZEAMX	Zea mays	Mais	corn

Beispiel 1

30



35

Tabelle 1

40

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus			
		Phytotoxizität	
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	ZEAMX	CHEAL
45	BSP. 1	0	20

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus			
5	BSP. 1 + Pluronic® PE 6400	0.0078 + 0.25	0
10	BSP.1 + Pluronic® PE 6400 + ENSOL® 28	0.0078 + 0.25 + 0.375	0

15

20

25

30

35

40

45

5

Tabelle 2

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus			
		Phytotoxizität	
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	ZEAMX	CHEAL
BSP. 1	0.0625	0	50
BSP. 1 +	0.0625 +	0	75
Pluronic® PE 6800	0.25		
BSP.1 +	0.0625 +	0	80
Pluronic® PE 6800	0.25		
+	+		
20 ENSOL® 28	0.375		

Tabelle 3

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus		
		Phytotoxizität
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	ECHCG
BSP. 1	0.0625	50
BSP. 1 +	0.0625 +	75
Agrimul® PG 2067	0.25	
BSP.1 +	0.0625 +	80
Agrimul® PG 2067	0.25	
+	+	
35 ENSOL® 28	0.375	

40

45

Tabelle 4

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus			
5			Phytotoxizität
	Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	ABUTH
	BSP. 1	0.0156	20
10	BSP. 1 +	0.0156 +	70
	Agrimul® PG 2067	0.25	
15	BSP.1 +	0.0156 +	80
	Agrimul® PG 2067 +	0.25 +	
	ENSOL® 28	0.375	

20

Tabelle 5

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus				
25			Phytotoxizität	
	Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	ECHCG	ABUTH
	BSP. 1	0.0312	030	75
30	BSP. 1 +	0.0312 +	40	80
	Agrimul® PG 600	0.25		
35	BSP.1 +	0.0312 +	70	85
	Agrimul® PG 600 +	0.25 +		
	ENSOL® 28	0.375		

40

45

Tabelle 6

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus		
		Phytotoxizität
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	CHEAL
BSP. 1	0.0078	20
BSP. 1 +	+	70
Agrimul® PG 600	0.25	
BSP.1 +	+	98
Agrimul® PG 600	0.25	
+	+	
ENSOL® 28	0.375	

20

Tabelle 7

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus		
		Phytotoxizität
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	CHEAL
BSP. 1	0.0156	20
BSP. 1 +	+	90
Lutensol® GD 70	0.25	
BSP.1 +	+	95
Lutensol® PG 600	0.25	
+	+	
ENSOL® 28	0.375	

40

45

Tabelle 8

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus			
		Phytotoxizität	
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	ZEAMX	CHEAL
BSP. 1	0.0625	0	50
BSP. 1 +	0.0625 +	0	60
AG® 6202	0.25		
BSP.1 +	0.0625 +	0	80
AG® 6202	0.25		
+	+		
15 ENSOL® 28	0.375		

20

Tabelle 9

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus		
		Phytotoxizität
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	ECHCG
BSP. 1	0.0625	50
BSP. 1 +	0.0625 +	90
Lutensol® ON 30	0.25	
BSP.1 +	0.0625 +	100
Lutensol® ON 30	0.25	
+	+	
35 ENSOL® 28	0.375	

40

45

Tabelle 10

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus		
		Phytotoxizität
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	CHEAL
BSP. 1	0.0078	20
BSP. 1 + Lutensol® ON 80	0.0078 + 0.25	80
BSP.1 + Lutensol® ON 80 + ENSOL® 28	0.0078 + 0.25 + 0.375	98

20

Tabelle 11

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus			
		Phytotoxizität	
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	SETVI	CHEAL
BSP. 1	0.0078	30	20
BSP. 1 + Lutensol® ON 110	0.0078 + 0.25	40	60
BSP.1 + Lutensol® ON 110 + ENSOL® 28	0.0078 + 0.25 + 0.375	95	95

40

45

Tabelle 12

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus		
		Phytotoxizität
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	CHEAL
BSP. 1	0.0156	20
BSP. 1 + Lutensol® TO 8	0.0156 + 0.25	50
BSP.1 + Lutensol® TO 8 + ENSOL® 28	0.0156 + 0.25 + 0.375	80

20

Tabelle 13

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus		
		Phytotoxizität
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	CHEAL
BSP. 1	0.0156	20
BSP. 1 + Pluriol® E 600	0.0156 + 0.25	60
BSP.1 + Pluriol® E 600 + ENSOL® 28	0.0156 + 0.25 + 0.375	98

40

45

Tabelle 14

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus		
5		Phytotoxizität
	Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.
		CHEAL
	BSP. 1	0.0156
10	BSP. 1 + Pluriol® E 4000	0.0156 + 0.25
	BSP.1 + Pluriol® E 4000	0.0156 + 0.25
15	BSP.1 + Pluriol® E 4000 + ENSOL® 28	0.0156 + 0.25 + 0.375

20

Tabelle 15

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus		
25		Phytotoxizität
	Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.
		ECHCG
	BSP. 1	0.0625
30	BSP. 1 + Glycerox® L 8	0.0625 + 0.25
	BSP.1 + Glycerox® L 8	0.0625 + 0.25
35	BSP.1 + Glycerox® L 8 + ENSOL® 28	0.0625 + 0.25 + 0.375

40

45

Tabelle 16

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus			
		Phytotoxizität	
Wirkstoff		AWM kg/ha a.S.	ABUTH
5	BSP. 1	0.0156	20
10	BSP. 1 + Glycerox® L 8	0.0156 + 0.25	70
15	BSP.1 + Glycerox® L 8 + ENSOL® 28	0.0156 + 0.25 + 0.375	80

20

Tabelle 17

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus				
		Phytotoxizität		
Wirkstoff		AWM kg/ha a.S.	SETVI	POLPE
25	BSP. 1	0.0078	30	20
30	BSP. 1 + Glycerox® HE	0.0078 + 0.25	20	40
35	BSP.1 + Glycerox® HE + ENSOL® 28	0.0078 + 0.25 + 0.375	95	95

40

45

Tabelle 18

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus		
		Phytotoxizität
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	POLPE
BSP. 1	0.0078	70
BSP. 1 + Plastomoll® DOA	0.0078 + 0.25	80
BSP.1 + Plastomoll® DOA + ENSOL® 28	0.0078 + 0.25 + 0.375	95

20

Tabelle 19

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus			
		Phytotoxizität	
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	SETVI	POLPE
BSP. 1	0.0078	40	70
BSP. 1 + Lutensol® TO 15	0.0078 + 0.25	60	80
BSP.1 + Lutensol® TO 15 + ENSOL® 28	0.0078 + 0.25 + 0.375	95	90

40

45

Tabelle 20

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus			
		Phytotoxizität	
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	ZEAMX	SETVI
BSP. 1	0.0078	0	40
BSP. 1 +	0.0078 +	0	55
Lutensol® AT 11	0.25		
BSP.1 +	0.0078 +	0	95
Lutensol® AT 11 +	0.25 +		
ENSOL® 28	0.375		

20

Tabelle 21

Selektive herbizide Aktivität im Nachlaufverfahren im Gewächshaus			
		Phytotoxizität	
Wirkstoff	AWM kg/ha a.S.	SETVI	POLPE
BSP. 1	0.0078	40	70
BSP. 1 +	0.0078 +	45	90
Lutensol® AT 25	0.25		
BSP.1 +	0.0078 +	90	95
Lutensol® AT 25 +	0.25 +		
ENSOL® 28	0.375		

Legende zu den eingesetzten Adjuvants:

40

Name

Pluronic® PE 6400	BASF AG	EO/PO Blockcopolymer
Pluronic® PE 6800	BASF AG	EO/PO Blockcopolymer
Agrimul® PG 2067	Henkel	Alkylglykosid APG
45 Agrimul® PG 600	Henkel	Alkylglykosid APG
AG® 6202	Akzo	Alkylglykosid APG
Lutensol® GD 70	BASF AG	Alkylglykosid APG

27

	Lutensol® ON 30	BASF AG	Alkylethoxylat
	Lutensol® ON 80	BASF AG	Alkylethoxylat
	Lutensol® ON 110	BASF AG	Alkylethoxylat
	Lutensol® TO 8	BASF AG	Alkylethoxylat
5	Lutensol® TO 15	BASF AG	Alkylethoxylat
	Lutensol® AT 11	BASF AG	Alkylethoxylat
	Lutensol® AT 25	BASF AG	Alkylethoxylat
	Pluriol® E 600	BASF AG	Polyethylenglykol
	Pluriol® E 4000	BASF AG	Polyethylenglykol
10	Plastomoll® DOA	BASF AG	Dioctyladipat
	Glycerox® L 8	Croda	ethoxyliertes Monoglycerid
	Glycerox® HE	Croda	ethoxyliertes Monoglycerid
	ENSOL® 28	BASF AG	Ainmoniumnitrat-Harnstofflösung (28% Ges.N)

15

Aus den Werten der Tabelle 1 bis 21 geht eindeutig die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen herbiziden Mischung hervor im Vergleich zu den jeweiligen Zweiermischungen und gegenüber dem reinen Wirkstoff bei gleichzeitig hoher Selktivität gegenüber der

20 Kulturpflanze Mais.

25

30

35

40

45

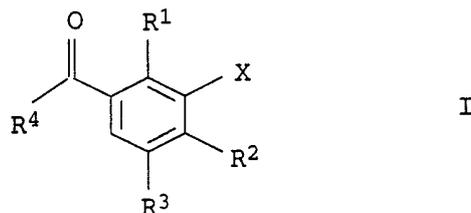
Patentansprüche

1. Herbizide Mischung, enthaltend

5

a) eine herbizid wirksame Menge eines 3-heterocyclyl-substituierten Benzoylderivates der Formel I

10



15

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

20

R¹, R² Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy;

25

R³ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₆-Alkyl;

30

X Heterocyclus aus der Gruppe Isoxazolyl, 4,5-Dihydroisoxazolyl und Thiazolyl, wobei der Heterocyclus gegebenenfalls einfach oder mehrfach mit Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio substituiert sein kann;

R⁴ ein in 4-Stellung verknüpftes Pyrazol der Formel II

35



40

wobei

45

R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,

R⁶ C₁-C₆-Alkyl

bedeuten, oder deren umweltverträglichen Salze;

- 5 b) einen stickstoffhaltigen Dünger in einer synergistisch wirksamen Menge und
- c) ein Adjuvant in einer synergetisch wirksamen Menge.
- 10 2. Herbizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend ein 3-heterocyclyl-substituiertes Benzoylderivat der Formel I nach Anspruch 1, wobei R³ Wasserstoff bedeutet.
3. Herbizide Mischung nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend ein
15 3-heterocyclylsubstituiertes Benzoylderivat der Formel I nach Anspruch 1, wobei
- R¹, R² Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl
- 20 bedeuten.
4. Herbizide Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend ein 3-heterocyclyl-substituiertes Benzoylderivat der
25 Formel I nach Anspruch 1, wobei X für Isoxazolyl und 4,5-Dihydroisoxazolyl steht, die ggf. durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein können.
5. Herbizide Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend ein 3-heterocyclyl-substituiertes Benzoylderivat der
30 Formel I nach Anspruch 1, wobei X für Isoxazol-5-yl, 3-Methylisoxazol-5-yl, 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl, 4,5-Dihydro-5-methylisoxazol-3-yl, 4,5-Dihydro-5-ethylisoxazol-3-yl, 4,5-dihydro-4,5-dimethylisoxazol-3-yl steht.
- 35 6. Herbizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend
4-[2-Chlor-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonylbenzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol.
- 40 7. Herbizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend
4-[2-Methyl-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonylbenzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol.

8. Herbizide Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend einen Stickstoffhaltigen Dünger b) ausgewählt aus der Reihe Ammoniak, Ammoniumsalze, Harnstoff, Thioharnstoff und deren Mischungen.
- 5
9. Herbizide Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, enthaltend
0,5 - 90 Gew.-% des 3-heterocyclyl-substituierten Benzoylderivates a)
- 10
- 5 - 94,5 Gew.-% des Stickstoffhaltigen Düngers b);
5 - 50 Gew.-% des Adjuvants c).
- 15 10. Verfahren zur Herstellung einer herbiziden Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten a) bis c) der herbiziden Mischung miteinander mischt.
- 20 11. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge der Komponenten a) bis c) der herbiziden Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 getrennt oder gemeinsam auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 25
12. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge der Komponenten a) bis c) der herbiziden Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 miteinander mischt und auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/03676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N43/80 A01N43/78 C05G3/02 C05G3/06 //(A01N43/80,
59:00,25:30),(A01N43/78,59:00,25:39)

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)
IPC 6 A01N C05G

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 26206 A (BASF AG ;DEYN WOLFGANG VON (DE); HILL REGINA LUISE (DE); KARDORFF) 29 August 1996 (1996-08-29) cited in the application page 1, line 21 -page 2, line 24 page 28, line 39 - line 42 ---	1-12
A	WO 92 19107 A (THIELE GERALD H ;THOMAS DAVID A (US)) 12 November 1992 (1992-11-12) the whole document & EP 0 584 227 A cited in the application ---	1-12
A	US 5 658 855 A (NALEWAJA JOHN D ET AL) 19 August 1997 (1997-08-19) column 1, line 54 -column 2, line 59 column 7, line 23 - line 35 ---	1-12
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 29 September 1999	Date of mailing of the international search report 11/10/1999
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lamers, W
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/03676

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Week 8030 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1980-52726C XP002116932 & SU 701 626 A (PENKOV), 10 December 1997 (1997-12-10) abstract ----- </p>	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/03676

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9626206 A	29-08-1996	AU 4665596 A	11-09-1996
		BG 101825 A	30-04-1998
		BR 9607333 A	25-11-1997
		CA 2210693 A	29-08-1996
		CN 1175951 A	11-03-1998
		CZ 9702473 A	13-05-1998
		EP 0811007 A	10-12-1997
		FI 973471 A	22-08-1997
		HU 9800725 A	28-07-1998
		JP 11500438 T	12-01-1999
		LT 97145 A, B	26-01-1998
		LV 11895 A	20-12-1997
		LV 11895 B	20-03-1998
		NO 973861 A	22-10-1997
		NZ 301272 A	25-02-1999
		PL 322277 A	19-01-1998
		SK 104297 A	08-07-1998
US 5846907 A	08-12-1998		
WO 9219107 A	12-11-1992	AT 158919 T	15-10-1997
		DE 69222638 D	13-11-1997
		DE 69222638 T	19-02-1998
		EP 0584227 A	02-03-1994
		ES 2108121 T	16-12-1997
		GR 3024959 T	30-01-1998
US 5658855 A	19-08-1997	CA 2186982 A	27-03-1998
SU 701626 A		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03676

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A01N43/80 A01N43/78 C05G3/02 C05G3/06 //(A01N43/80, 59:00, 25:30), (A01N43/78, 59:00, 25:39)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 A01N C05G		
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)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 26206 A (BASF AG ;DEYN WOLFGANG VON (DE); HILL REGINA LUISE (DE); KARDORFF) 29. August 1996 (1996-08-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 21 -Seite 2, Zeile 24 Seite 28, Zeile 39 - Zeile 42 ---	1-12
A	WO 92 19107 A (THIELE GERALD H ;THOMAS DAVID A (US)) 12. November 1992 (1992-11-12) das ganze Dokument & EP 0 584 227 A in der Anmeldung erwähnt ---	1-12
A	US 5 658 855 A (NALEWAJA JOHN D ET AL) 19. August 1997 (1997-08-19) Spalte 1, Zeile 54 -Spalte 2, Zeile 59 Spalte 7, Zeile 23 - Zeile 35 ---	1-12
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen 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
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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)		"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
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 29. September 1999		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 11/10/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lamers, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03676

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Week 8030 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1980-52726C XP002116932 & SU 701 626 A (PENKOV), 10. Dezember 1997 (1997-12-10) Zusammenfassung -----</p>	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03676

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9626206 A	29-08-1996	AU 4665596 A	11-09-1996
		BG 101825 A	30-04-1998
		BR 9607333 A	25-11-1997
		CA 2210693 A	29-08-1996
		CN 1175951 A	11-03-1998
		CZ 9702473 A	13-05-1998
		EP 0811007 A	10-12-1997
		FI 973471 A	22-08-1997
		HU 9800725 A	28-07-1998
		JP 11500438 T	12-01-1999
		LT 97145 A, B	26-01-1998
		LV 11895 A	20-12-1997
		LV 11895 B	20-03-1998
		NO 973861 A	22-10-1997
		NZ 301272 A	25-02-1999
		PL 322277 A	19-01-1998
		SK 104297 A	08-07-1998
US 5846907 A	08-12-1998		
WO 9219107 A	12-11-1992	AT 158919 T	15-10-1997
		DE 69222638 D	13-11-1997
		DE 69222638 T	19-02-1998
		EP 0584227 A	02-03-1994
		ES 2108121 T	16-12-1997
		GR 3024959 T	30-01-1998
US 5658855 A	19-08-1997	CA 2186982 A	27-03-1998
SU 701626 A		KEINE	