



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 58 856 A1** 2004.07.08

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 58 856.2**
(22) Anmeldetag: **17.12.2002**
(43) Offenlegungstag: **08.07.2004**

(51) Int Cl.7: **A01N 25/30**
A01N 47/36

(71) Anmelder:
Bayer CropScience GmbH, 65929 Frankfurt, DE

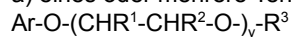
(72) Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Flüssige Adjuvantien**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssiges Adjuvant, enthaltend

a) eines oder mehrere Tenside der Formel (I),



worin

Ar Aryl ist, welches durch mindestens zwei (C₁-C₃₀)Alkylreste substituiert ist,

R¹ H oder (C₁-C₆)Alkyl ist,

R² H oder (C₁-C₆)Alkyl ist,

R³ H, ein unsubstituierter oder substituierter (C₁-C₃₀)Kohlenwasserstoffrest ist, ein Sulfonatrest, ein Phosphonatrest oder ein Acylrest ist und

y eine ganze Zahl von 1 bis 100 bedeutet, und

b) einen oder mehrere Fettsäureester. Das Adjuvant eignet sich insbesondere im Bereich des Pflanzenschutzes.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue flüssige Adjuvantien, insbesondere solche, die sich im Bereich des Pflanzenschutzes vorteilhaft eignen, z.B. in Kombination mit agrochemischen Wirkstoffen.

Stand der Technik

[0002] Agrochemische Wirkstoffe, insbesondere agrochemische Wirkstoffe, die im Nachauflauf appliziert werden und die über das Blatt in die Pflanzen aufgenommen werden, z.B. Nachauflaufherbizide werden häufig mit sogenannten Adjuvantien gemischt, z.B. um die biologische Wirkung der agrochemischen Wirkstoffe zu steigern. Unter Adjuvantien werden dabei biologische Wirkungsverstärker verstanden, die selbst nicht biologisch aktiv sind.

[0003] Diese Technologie findet eine weite praktische Bedeutung und wird in der Fach-Literatur intensiv beschrieben (siehe z.B. C.L.Foy, D.W. Pritchard (Ed.), „Pesticide Formulation and Adjuvant Technology“, CRC Press, Inc, 1996, Boca Raton, Florida, USA; C.L. Foy (Ed.), „Adjuvants for Agrochemicals, CRC Press, Inc, 1992, Boca Raton, Florida, USA). So ist beispielsweise bekannt, Sulfonylharnstoffe mit Adjuvantien auf Basis von Pflanzenölen zu mischen, die auch kommerziell erhältlich sind (WO 01/30155).

[0004] Es bestand die Aufgabe, neue Adjuvantien zur Verfügung zu stellen, die vorteilhafte Eigenschaften aufweisen, insbesondere in Kombination mit agrochemischen Wirkstoffen, wie Herbiziden.

[0005] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch die speziellen Adjuvantien der vorliegenden Erfindung gelöst wird.

[0006] Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein flüssiges Adjuvant, enthaltend

a) eines oder mehrere Tenside der Formel (I),



worin

Ar Aryl ist, welches durch mindestens zwei, vorzugsweise 2 bis 10, (C₁-C₃₀)Alkylreste substituiert ist,

R¹ H oder (C₁-C₆)Alkyl ist,

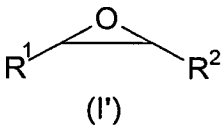
R² H oder (C₁-C₆)Alkyl ist,

R³ H, ein unsubstituierter oder substituierter (C₁-C₃₀) Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise (C₁-C₃₀)Alkyl, (C₂-C₃₀)Alkenyl oder (C₂-C₃₀)Alkynyl, ein Sulfonatrest, ein Phosphonatrest, ein Acylrest ist, und

y eine ganze Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 20 bedeutet, und

b) einen oder mehrere Fettsäureester.

[0007] In den Tensiden der Formel (I) können für y > 1 die y Einheiten (CHR¹-CHR²-O) gleich (z.B. Ethylenoxid-Homopolymereinheiten oder Propylenoxid-Homopolymereinheiten) oder voneinander verschieden (z.B. Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymereinheiten) sein. Tenside der Formel (I) sind allgemein bekannt und auch kommerziell erhältlich, z.B. aus der Sapogenat® T-Reihe von Clariant AG. Außerdem können Tenside der Formel (I) durch bekannte Reaktionen hergestellt werden, z.B. Tenside der Formel (I) mit R³ = H durch Umsetzung von kommerziell erhältlichen Epoxiden, z.B. der Formel (I'), mit Hydroxylaromaten, z.B. der Formel (I''), unter katalytischen Bedingungen (z.B. NaOH und/oder NaAcetat; Temperatur ca. 100 – 200°C; Überdruck von ca. 2 – 10 bar).



(I'')

[0008] Die Reste R¹ und R² in Formel (I') und der Rest Ar in Formel (I'') sind definiert wie in Formel (I). Tenside der Formel (I) mit R³ ≠ H lassen sich aus Tensiden der Formel (I) mit R³ = H nach Standardreaktionen gewinnen. Beispielsweise lassen sich Tenside der Formel (I) gewinnen mit R³ = (substituierter) Kohlenwasserstoffrest wie Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl durch Alkylierung, Alkenylierung oder Alkinylierung, z.B. mit Alkylhalogeniden, Alkenylhalogeniden oder Alkynylhalogeniden unter basischer Katalyse; mit R³ = Sulfonatrest durch Sulfatierung mit anschließender Neutralisation; mit R³ = Phosphonatrest durch Phosphatierung; mit R³ = Acylrest durch Acylierung.

[0009] Diese Reaktionen sind dem Fachmann gut bekannt und sind z.B. beschrieben in "Surfactants in Consumer Products" (J. Falbe, Springer Verlag Heidelberg, 1987, sowie dort zitierte Literatur) oder J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, John Wiley & Sons, New York, 1992.

[0010] Die Epoxide der Formel (I') lassen sich nach bekannten Methoden, z.B. aus den korrespondierenden Alkenen herstellen und sind kommerziell erhältlich, z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid.

[0011] Die Verbindungen der Formel (I'') sind kommerziell erhältlich, sowie in der Literatur beschrieben, ebenso können sie durch Standardreaktionen, die dem Fachmann bekannt sind, hergestellt werden. So können beispielsweise Hydroxyaromaten, wie z.B. Phenol, mit Alkoholen, Olefinen oder Alkylhalogeniden unter katalytischen Bedingungen (Protonensäuren wie Schwefel- oder Phosphorsäure oder Lewissäuren wie Aluminiumchlorid oder Bortrifluorid-diethylether) zu den Verbindungen der Formel (I'') umgesetzt werden. Einen breiten Überblick bietet z.B. "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl) 4. Auflage, 1976, Bd 6/1c, S. 925 ff; (ISBN 3-13-204204-8).

[0012] Bevorzugt sind Tenside der Formel (I), worin Ar in Formel (I) ein Naphthyl- oder Phenylrest ist, der 3 bis 7, vorzugsweise 3 bis 5 (C₁-C₁₀)Alkylreste trägt. Bevorzugt ist Ar ein Phenylrest, der 3 bis 5 (C₁-C₁₀)-Alkylreste trägt wie Tri(C₁-C₆)Alkyl-Phenyl, besonders bevorzugt Tri-butyl-Phenyl wie Tri-2,4,6-sec-Butyl-Phenyl.

[0013] R¹ und R² sind bevorzugt N oder Methyl, besonders bevorzugt H.

[0014] R³ ist bevorzugt H, (C₁-C₂₂)Alkyl, (C₂-C₂₂)Alkenyl, (C₂-C₂₂)Alkinyl, ein Acylrest wie CO-(C₁-C₃₀)Alkyl, CO-(C₂-C₃₀)Alkenyl, CO-(C₂-C₃₀)Alkinyl, CO-(C₁-C₃₀)Alkoxy, CO-(C₂-C₃₀)Alkenyloxy, CO-(C₂-C₃₀)Alkinyloxy oder COH, oder ein Sulfonatrest wie SO₃X, worin X gleich H oder ein Kation ist wie ein anorganisches Kation, z.B. ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation wie Na, K oder Mg oder ein organisches Kation, z.B. ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres Ammoniumion wie NH₃CH₃, NH₂(CH₃)₂, NH(C₂H₅)₃ oder N(CH₃)₄, oder ein Phosphonatrest wie (O)P(OR') (OR''), worin R', R'' unabhängig voneinander H oder ein Kation sind wie ein anorganisches Kation, z.B. ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallkation wie Na, K oder Mg oder ein organisches Kation z.B. ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres Ammoniumion wie NH₃CH₃, NH₂(CH₃)₂, NH(C₂H₅)₃ oder N(CH₃)₄, und R', R'' auch Ar-O-(CHR¹CHR²)_y sein können, wobei Ar, R¹, R² und y wie in Formel (I) definiert sind.

[0015] Besonders bevorzugt ist R³ = H, (C₁-C₆)Alkyl oder SO₃M, worin M ein Kation ist.

[0016] Für y sind Werte von 2 bis 20 bevorzugt, besonders bevorzugt sind Werte von 2 bis 14, ganz besonders bevorzugt von 2 bis 9.

[0017] Ganz besonders bevorzugt sind Tenside der Formel (I), worin Ar Tri(C₁-C₆)Alkyl-Phenyl, besonders bevorzugt Tri-butyl-Phenyl wie Tri-2,4,6-sec-Butyl-Phenyl ist, R¹ = R² = R³ = H ist und y eine ganze Zahl von 2 bis 14 ist, z.B. Tenside aus der Sapogant[®] T-Reihe von Clariant, z.B. Sapogenat[®] T 040, Sapogenat[®] T 060, Sapogenat[®] T 070, Sapogenat[®] T 080, Sapogenat[®] T 090, Sapogenat[®] T 100, Sapogenat[®] T 110 und Sapogenat[®] T 130. Bevorzugt sind als Komponente a) auch Gemische von zwei oder mehr verschiedenen Tensiden der Formel (I), z.B. von zwei oder mehr verschiedenen Tensiden aus der Sapogenat[®] T-Reihe.

[0018] In Formel (I) und allen anderen Formeln dieser Beschreibung können kohlenstoffhaltige Reste wie Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, weisen diese Reste im allgemeinen 1 bis 30 C-Atome auf, wobei die niederen Kohlenstoffgerüste, z.B. mit 1 bis 6 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 6 C-Atomen, bevorzugt sind. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z.B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder sec-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Alkenyl- und Alkinylreste haben die Bedeutung der den Alkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Alkinyl bedeutet z.B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl, 1-Methyl-but-3-in-1-yl.

[0019] Alkenyl in der Form (C₃-C₄)Alkenyl, (C₃-C₅)Alkenyl, (C₃-C₆)Alkenyl, (C₃-C₈)Alkenyl oder (C₃-C₁₂)-Alkenyl bedeutet vorzugsweise einen Alkenylrest mit 3 bis 4, 3 bis 5, 3 bis 6, 3 bis 8 bzw. 3 bis 12 C-Atomen, bei dem die Doppelbindung nicht an dem C-Atom liegt, das mit dem übrigen Molekülteil der Verbindung der Formel (I) verbunden ist ("yl"-Position). Entsprechendes gilt für (C₃-C₄)Alkinyl etc., (C₃-C₄)Alkenyloxy etc. und (C₃-C₄)Alkinyloxy etc.

[0020] Ein Kohlenwasserstoffrest bedeutet ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer und gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, z.B. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl. Ein Kohlenwasserstoffrest weist bevorzugt 1 bis 40 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome auf; besonders bevorzugt bedeutet ein Kohlenwasserstoffrest Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit bis zu 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3, 4, 5, 6 oder 7 Ringatomen oder Phenyl.

[0021] Aryl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl, Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl.

[0022] Ein heterocyclischer Rest oder Ring (Heterocyclyl) kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch und unsubstituiert oder substituiert sein; er enthält vorzugsweise ein oder mehrere Heteroatome im Ring, vorzugsweise aus der Gruppe N, O und S; vorzugsweise ist er ein aliphatischer Heterocyclylrest mit 3 bis 7 Ringatomen oder ein heteroaromatischer Rest mit 5 oder 6 Ringatomen und enthält 1, 2 oder 3 Heteroatome. Der heterocyclische Rest kann z.B. ein heteroaromatischer Rest oder Ring (Heteroaryl) sein, wie z.B. ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein oder mehrere Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl,

Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl, oder ist ein partiell oder vollständig hydrierter Rest wie Oxiranyl, Oxetanyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl. Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxogruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z.B. bei N und S, auftreten.

[0023] Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z.B. CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; Haloalkoxy ist z.B. OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 und $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

[0024] Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z.B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heterocycl oder Heteroaryl, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Carboxy, Cyano, Azido, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino, wie Acylamino, Mono- und Dialkylamino, und Alkylsulfanyl, Haloalkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy etc. bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z.B. Fluor und Chlor, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor.

[0025] Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ Alkyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ Alkoxy, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ Halogenalkyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z.B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

[0026] Ein Acylrest bedeutet den Rest einer organischen Säure, der formal durch Abspaltung einer OH-Gruppe aus der organischen Säure entsteht, z.B. der Rest einer Carbonsäure und Reste davon abgeleiteter Säuren wie der Thiocarbonsäure, gegebenenfalls N-substituierten Iminocarbonsäuren oder die Reste von Kohlensäuremonoestern, gegebenenfalls N-substituierter Carbaminsäuren, Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren.

[0027] Ein Acylrest ist bevorzugt Formyl oder aliphatisches Acyl aus der Gruppe CO-R^x , CS-R^x , CO-OR^x , CS-OR^x , CS-SR^x , SOR^y oder SO_2R^y , wobei R^x und R^y jeweils einen $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der unsubstituiert oder substituiert ist, oder Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl, wobei die beiden letztgenannten Reste unsubstituiert, N-monosubstituiert oder N,N-disubstituiert sind.

[0028] Acyl bedeutet beispielsweise Formyl, Halogenalkylcarbonyl, Alkylcarbonyl wie $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ Alkylcarbonyl, Phenylcarbonyl, wobei der Phenylring substituiert sein kann, z.B. wie oben für Phenyl angegeben, oder Alkylloxycarbonyl, Phenylloxycarbonyl, Benzylloxycarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfanyl, N-Alkyl-1-iminoalkyl und andere Reste von organischen Säuren.

[0029] Von Formel (I) und den anderen Formeln in dieser Beschreibung sind auch alle Stereoisomeren und deren Gemische umfaßt. Solche Verbindungen der enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere sind alle von den jeweiligen Formeln umfaßt und können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.

[0030] Die in den erfindungsgemäßen Adjuvantien enthaltenen Fettsäureester können z.B. natürlichen Ursprungs sein, z.B. natürliche Öle wie tierische Öle oder Pflanzenöle, oder synthetischen Ursprungs sein. Die Fettsäureester sind bevorzugt Ester von $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$, vorzugsweise $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ -Fettsäuren. Die $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$ -Fettsäureester sind beispielsweise Ester ungesättigter oder gesättigter $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$ -Fettsäuren, insbesondere mit gerader Kohlenstoffatomzahl, z.B. Erucasäure, Laurinsäure, Palmitinsäure und insbesondere C_{18} -Fettsäuren wie Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

[0031] Beispiele für Fettsäureester wie $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$ -Fettsäure-Ester sind Glycerin- und Glykolester von Fettsäuren wie $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$ -Fettsäuren oder deren Umesterungsprodukte, z.B. Alkyl-Fettsäureester wie $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl- $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$ -Fettsäure-Ester, wie sie z.B. durch Umesterung der vorgenannten Glycerin- oder Glykol-Fettsäureester wie $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$ -Fettsäure-Ester mit $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoholen (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol) erhalten werden können. Die Umesterung kann nach bekannten Methoden erfolgen, wie sie z.B. beschrieben sind im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 2, Seite 1343, Thieme Verlag Stuttgart.

[0032] Als Alkyl-Fettsäureester wie C_1 - C_{20} -Alkyl- C_{10} - C_{22} -Fettsäure-Ester bevorzugt sind Methylester, Ethylester, Propylester, Butylester, 2-ethyl-hexylester und Dodecylester. Als Glykol- und Glycerin-Fettsäureester wie C_{10} - C_{22} -Fettsäure-Ester bevorzugt sind die einheitlichen oder gemischten Glykolester und Glycerinester von C_{10} - C_{22} -Fettsäuren, insbesondere solcher Fettsäuren mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen, z.B. Eruca-säure, Laurinsäure, Palmitinsäure und insbesondere C_{18} -Fettsäuren wie Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

[0033] In den erfindungsgemäßen Adjuvantien enthaltene tierische Öle b) sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich. Unter dem Begriff tierische Öle im Sinne der vorliegenden Erfindung werden z.B. Öle tierischen Ursprungs verstanden wie Waltranöl, Lebertranöl, Moschusöl oder Nerzöl.

[0034] In den erfindungsgemäßen Adjuvantien enthaltene Pflanzenöle b) sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich. Unter dem Begriff Pflanzenöle im Sinne der vorliegenden Erfindung werden z.B. Öle aus ölliefernden Pflanzenarten wie Sojaöl, Rapsöl, Maiskeimöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Leinöl, Kokosöl, Palmöl, Distelöl, Walnussöl, Erdnussöl, Olivenöl oder Rhizinusöl, insbesondere Rapsöl verstanden, wobei unter den Pflanzenölen auch deren Umesterungsprodukte verstanden werden, z.B. Alkylester wie Rapsölmethylester oder Rapsölethylester.

[0035] Die Pflanzenöle sind bevorzugt Ester von C_{10} - C_{22} -, vorzugsweise C_{12} - C_{20} -Fettsäuren. Die C_{10} - C_{22} -Fettsäureester sind beispielsweise Ester ungesättigter oder gesättigter C_{10} - C_{22} -Fettsäuren, insbesondere mit gerader Kohlenstoffatomzahl, z.B. Eruca-säure, Laurinsäure, Palmitinsäure und insbesondere C_{18} -Fettsäuren wie Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

[0036] Beispiele für Pflanzenöle sind C_{10} - C_{22} -Fettsäure-Ester von Glycerin oder Glykol mit den C_{10} - C_{22} -Fettsäuren, oder C_1 - C_{20} -Alkyl- C_{10} - C_{22} -Fettsäure-Ester, wie sie z.B. durch Umesterung der vorgenannten Glycerin- oder Glykol- C_{10} - C_{22} -Fettsäure-Ester mit C_1 - C_{20} -Alkoholen (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol) erhalten werden können. Die Umesterung kann nach bekannten Methoden erfolgen, wie sie z.B. beschrieben sind im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 2, Seite 1343, Thieme Verlag Stuttgart.

[0037] Die Pflanzenöle können in den erfindungsgemäßen Adjuvantien z.B. in Form kommerziell erhältlicher Pflanzenöle, insbesondere Rapsöle wie Rapsölmethylester, z.B. Phytob[®]B (Novance, Frankreich, nachfolgend Phytob B genannt), Edenor[®] MESU (Cognis, Deutschland, nachfolgend Edenor genannt) und Agnique[®] ME-Reihe (Cognis, Deutschland, nachfolgend Agnique genannt) oder Biodiesel oder in Form kommerziell erhältlicher ölhaltiger Formulierungszusatzstoffe, insbesondere solcher auf Basis von Rapsölen wie Rapsölmethylester, z.B. Hasten[®] (Victorian Chemical Company, Australien, nachfolgend Hasten genannt, Hauptbestandteil: Rapsölmethylester), Actirob[®]B (Novance, Frankreich, nachfolgend ActirobB genannt, Hauptbestandteil: Rapsölmethylester), Rako-Binol[®] (Bayer AG, Deutschland, nachfolgend Rako-Binol genannt, Hauptbestandteil: Rapsöl), Reno[®] (Stefes, Deutschland, nachfolgend Renol genannt, Pflanzenölbestandteil: Rapsölmethylester) oder Stefes Mero[®] (Stefes, Deutschland, nachfolgend Mero genannt, Hauptbestandteil: Rapsölmethylester) enthalten sein.

[0038] Beispiele für synthetische Fettsäureester sind z.B. solche die sich von Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomanzahl ableiten, wie C_{11} - C_{21} -Fettsäureester.

[0039] Die erfindungsgemäßen Adjuvantien sind bei Normalbedingungen (Normaldruck, Raumtemperatur) flüssig. Sie enthalten im allgemeinen zwischen 1 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 20 Gew.-%, an einem oder mehreren Tensiden der Formel (I), sowie zwischen 99 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 98 und 70 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 98 und 80 Gew.-% an einem oder mehreren Fettsäureestern b) wie Pflanzenölen. In einzelnen Fällen können diese Gehaltsgrenzen auch unter- oder überschritten werden. Bevorzugte erfindungsgemäße Adjuvantien enthalten die Tenside der Formel (I) im Überschuß gegenüber den Fettsäureestern b) wie Pflanzenölen.

[0040] Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Adjuvantien typische Hilfsstoffe wie Zusatzstoffe und Formulierungshilfsstoffe enthalten. Unter dem Begriff Hilfsstoffe werden Stoffe verstanden, die chemisch und biologisch weitgehend inert sind, und deren Einsatz die bestimmungsgemäße Handhabung eines Mittels ermöglichen sollen.

[0041] Beispiele für Hilfsstoffe sind

- Netzmittel wie Genapol[®] LRO (0–20 Gew.-%), Dispergiermittel wie Tamol[®] (0–15 Gew.-%) oder weitere Tenside (nichtionische, kationische, anionische, polymere Tenside) (0–30 Gew.-%);
- Anorganische Salze wie NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂ (0–50 Gew.-%), (oligo-; poly-)Phosphate; Carbonate wie Kaliumcarbonat;
- Dünger wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Harnstoff, Phosphor- und Kaliumhaltige Komponenten, gegebenenfalls weitere Spurenelemente (0–60 Gew.-%);
- Entschäumer wie Fluowel[®] PP (0–2 Gew.-%);
- Bindemittel wie geeignete natürliche oder synthetische Stoffe wie Polyaminosäuren, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure-Derivate (0–15 Gew.-%); oder
- Lösemittel wie Wasser oder organische Solventien (0–15 Gew.-%).

[0042] Bei den für die Hilfsstoffe angegebenen Mengen (Gew.-%) handelt sich um Bereiche, die als typisch anzusehen sind, die aber in Einzelfällen auch unter- oder überschritten werden können.

[0043] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Adjuvantien erfolgt durch übliche Verfahren, z.B. Mischen durch Lösen oder Emulgieren der Einzelkomponenten, bevorzugt bei Raumtemperatur. Sofern weitere Hilfsstoffe enthalten sind, werden diese ebenfalls bevorzugt bei Raumtemperatur eingetragen. Die Zugabereihenfolge der Einzelkomponenten ist dabei im allgemeinen beliebig.

[0044] Die erfindungsgemäßen Adjuvantien können mit einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen c) zu agrochemischen Mitteln kombiniert werden, z.B. in Form von Co-Formulierungen oder Tankmischungen, vorzugsweise in Tankmischungen. Solche agrochemischen Mittel sind ebenfalls neu und Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0045] Als agrochemische Wirkstoffe kommen z.B. Herbizide, Insektizide, Fungizide, Safener und Wachstumsregulatoren in Betracht. Bevorzugt sind Herbizide, z.B. blattaktive Herbizide wie ALS-Inhibitoren (z.B. Sulfonamide wie Flucarbazone, Propoxycarbazone oder Amicarbazone oder Sulfonylharnstoffe wie Mesosulfuron, Iodosulfuron, Amidosulfuron, Foramsulfuron), Diflufenican, Bromoxynilhaltige oder Ioxynilhaltige Produkte, Herbizide aus der Klasse der Anloxy-Phenoxypropionate wie Fenoxaprop-p-ethyl, Zuckerrübenherbizide wie Desmedipham, Phenmedipham, Ethofumesate oder Metamitron, Glyphosate oder Glufosinate oder auch Wirkstoffe aus der Klasse der HPPD-Inhibitoren (z.B. Isoxaflutole, Sulcotrione, Mesotrione) In den erfindungsgemäßen agrochemischen Mitteln enthaltene Herbizide sind z.B. ALS-Inhibitoren (Acetolactat-Synthetase-Inhibitoren) oder von ALS-Inhibitoren verschiedene Herbizide, wie Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxy-carbonsäure-Derivate sowie Heteroaryloxyphenoxyalkancarbonsäure-Derivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyl-oxy-, Pyridyloxy-, Benzoxazyloxy- und Benzthiazolyloxyphenoxyalkan-carbonsäureester, Cyclohexandionabkömmlinge, Phosphor-haltige Herbizide, z.B. vom Glufosinate-Typ oder vom Glyphosate-Typ, sowie S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester.

[0046] Bei den ALS-Inhibitoren handelt es sich insbesondere um Imidazolinone, Pyrimidinyloxy-pyridincarbonsäure-Derivate, Pyrimidyloxy-benzoesäure-Derivate, Triazolo-pyrimidin-sulfonamid-Derivate und um Sulfonamide, vorzugsweise aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, besonders bevorzugt solche mit der allgemeinen Formel (II) und/oder deren Salze,



worin

R^{α} ein Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise ein Arylrest wie Phenyl, der unsubstituiert oder substituiert ist, oder ein heterocyclischer Rest, vorzugsweise ein Heteroarylrest wie Pyridyl, der unsubstituiert oder substituiert ist, und wobei die Reste inklusive Substituenten 1–30 C-Atome, vorzugsweise 1–20 C-Atome aufweisen, oder R^{α} eine elektronenziehende Gruppe wie ein Sulfonamidrest ist,

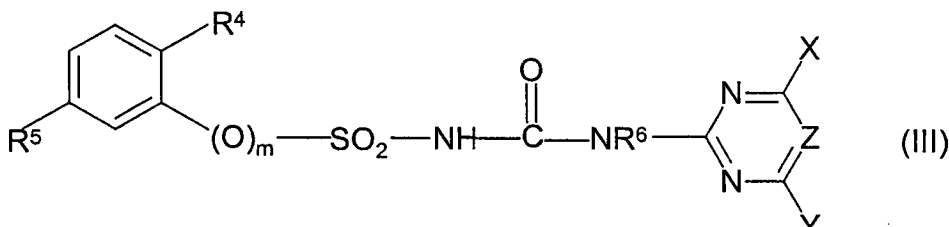
R^{β} ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest ist, der unsubstituiert oder substituiert ist und inklusive Substituenten 1–10 C-Atome aufweist, z.B. unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder Methyl,

R^{γ} ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest ist, der unsubstituiert oder substituiert ist und inklusive Substituenten 1-10 C-Atome aufweist, z.B. unsubstituiertes oder substituiertes $C_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder Methyl,

x gleich Null oder 1 ist, und

R^{δ} ein heterocyclischer Rest ist.

[0047] Besonders bevorzugte ALS-Inhibitoren sind Sulfonylharnstoffe der Formel (III) und/oder deren Salze,



worin

R^4 $C_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, vorzugsweise $C_2\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, oder CO-R^a ist, worin R^a gleich OH, $C_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ oder NR^bR^c ist, worin R^b und R^c unabhängig voneinander gleich oder verschieden N oder $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ sind,

R^5 Halogen oder $(A)_n\text{-NR}^d\text{R}^e$ ist, worin n gleich Null oder 1 ist, A eine Gruppe CR^fR^g ist, worin R^f und R^g unabhängig voneinander gleich oder verschieden N oder $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ sind, R^d gleich H oder $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ist und R^e ein Acyl-Rest wie Formel oder $C_1\text{-C}_4\text{-Alkyl-Sulfonyl}$ ist, und R^5 für den Fall, daß R^4 gleich $C_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, vor-

zugsweise C₂-C₄-Alkoxy, bedeutet auch H sein kann,

R⁶ H oder C₁-C₄-Alkyl ist,

m gleich Null oder 1, vorzugsweise Null ist,

X und Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio sind, wobei jeder der drei genannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Alkylthio substituiert ist, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Alkenyloxy oder C₃-C₆-Alkynyloxy sind, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, und Z gleich CH oder N ist.

[0048] Bevorzugte Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel (III) und/oder deren Salze sind solche, worin m gleich Null ist, und

a) R⁴ gleich CO-(C₁-C₄-Alkoxy) ist und R⁵ gleich Halogen, vorzugsweise Jod ist, oder R⁵ gleich CH₂-NHR^e ist, worin R^e ein Acylrest, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl-Sulfonyl ist, oder

b) R⁴ gleich CO-N(C₁-C₄-Alkyl)₂ und R⁵ gleich NHR^e ist, worin R^e ein Acylrest, vorzugsweise Formyl ist.

[0049] Unter den in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln als Komponente enthaltenen Wirkstoffen aus der Gruppe der ALS-Inhibitoren wie Sulfonylharnstoffe sind im Sinne der vorliegenden Erfindung neben den neutralen Verbindungen stets auch deren Salze mit anorganischen und/oder organischen Gegenionen zu verstehen. So können z.B. Sulfonylharnstoffe Salze bilden, bei denen der Wasserstoff der -SO₂-NH-Gruppe durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt ist. Diese Salze sind beispielsweise Metallsalze, insbesondere Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Ebenso kann Salzbildung durch Anlagerung einer Säure an basischen Gruppen, wie z.B. Amino und Alkylamino, erfolgen. Geeignete Säuren hierfür sind starke anorganische und organische Säuren, beispielsweise HCl, HBr, H₂SO₄ oder HNO₃.

[0050] Bevorzugte ALS-Inhibitoren entstammen aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe, z.B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)-alkylamino-]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)-alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen wie F, Cl, Br oder J, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Acylamino wie Formylamino, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, Alkylsulfonylaminoalkyl, (Alkansulfonyl)alkylamino. Solche geeigneten Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

A1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z.B.

1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Chlorsulfuron),

1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Chlorimuron-ethyl),

1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Metsulfuron-methyl),

1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Triasulfuron),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)harnstoff (Sulfumeturon-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Bensulfuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)-harnstoff, (Primisulfuron-methyl),

3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo-[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (EP-A 0 796 83),

3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]-thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (EP-A 0 079 683),

3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-jod-phenylsulfonyl)-harnstoff (Iodosulfuron-methyl und dessen Salze wie das Natriumsalz, WO 92/13845),

DPX-66037, Triflursulfuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. – Weeds – 1995, S. 853),

CGA-277476, (s. Brighton Crop Prot. Conf. – Weeds – 1995, S. 79),

Methyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methansulfon-amidomethyl-benzoat (Mesosulfuron-methyl und dessen Salze wie das Natriumsalz, WO 95/10507),

N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylaminobenzamid (Foramsulfuron und dessen Salze wie das Natriumsalz, WO 95/01344);

A2) Thienylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl);

A3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfu-

ron-methyl);

Methyl-3-chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazol-4-carboxylat (EP-A 0 282 613);

5-(4,6-Dimethylpyrimidin in-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference 'Weeds' 1991, Vol. 1, S. 45 ff.),
DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot..Conf. 'Weeds' 1995, S. 65);

A4) Sulfondiamid-Derivate, z.B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylamino-sulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron) und dessen Strukturanaloge (EP-A 0 131 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990));

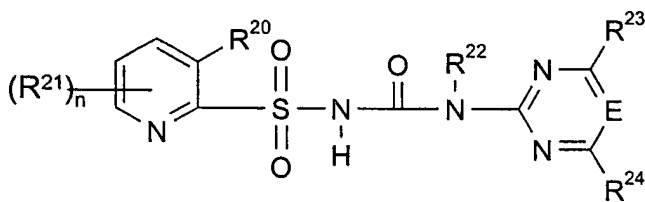
A5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),

1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Rimsulfuron),

2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-pyridincarbonsäuremethylester, Natriumsalz (DPX-KE 459, Flupyrsulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. Weeds, 1995, S. 49),

Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie z.B. in DE-A 40 00 503 und DE-A 40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R²⁰ Jod oder NR²⁵R²⁶,

R²¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Halogenalkyl, (C₁-C₃)-Halogenalkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, (C₁-C₃)-Alkoxy-(C₁-C₃)-alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di-(C₁-C₃)-alkyl-amino, (C₁-C₃)-Alkylsulfinyl oder -sulfonyl, SO₂-NR^xR^y oder CO-NR^xR^y, insbesondere Wasserstoff,

R^x, R^y unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkenyl, (C₁-C₃)-Alkyl oder zusammen -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- oder -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,

n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1 ist,

R²² Wasserstoff oder CH₃,

R²³ Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, insbesondere CF₃, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder OCH₂CF₃,

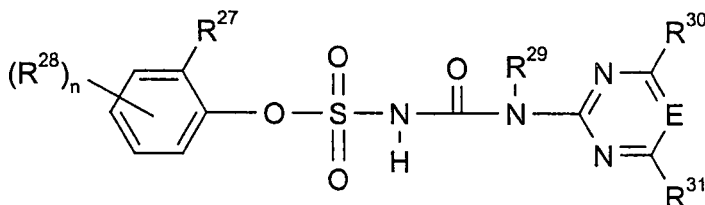
R²⁴ (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂, oder (C₁-C₂)-Alkoxy,

R²⁵ (C₁-C₄)-Alkyl,

R²⁶ (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl oder

R²⁵ und R²⁶ gemeinsam eine Kette der Formel -(CH₂)₃SO₂- oder -(CH₂)₄SO₂-bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methyl-aminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

A6) Alkoxyphenoxy-sulfonylharnstoffe, wie sie z.B. in EP-A 0 342 569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R²⁷ Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,

R²⁸ Halogen, NO₂, CF₃, CN, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio oder (C₁-C₃)-Alkoxy-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,

n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1,

R²⁹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₃-C₄)-Alkenyl,

R³⁰, R³¹ unabhängig voneinander Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, (C₁-C₂)-Ha-

logenalkoxy oder (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl, vorzugsweise OCH₃ oder CH₃, bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

A7) Imidazolylsulfonylharnstoffe, z.B.

MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds', 1995, S: 57), und andere verwandte Sulfonylharnstoff-Derivate und Mischungen daraus.

[0051] Typische Vertreter dieser Wirkstoffe sind unter anderem die nachfolgend aufgeführten Verbindungen: Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-Ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfuron, Ethametsulfuronmethyl, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Flupyralsulfuron-Methyl-Natrium, Halosulfuron-Methyl, Imazosulfuron, Metsulfuron-Methyl, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primisulfuron-Methyl, Prosulfuron, Pyrazosulfuron-Ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-Methyl, Sulfosulfuron, Thifensulfuron-Methyl, Triasulfuron, Tribenuron-Methyl, Triflursulfuron-Methyl, Iodosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (WO 92/13845), Meso-sulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 347, 3. März 2000, Seite 22 (PJB Publications Ltd. 2000)) und Foramsulfuron und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 338, 15. Oktober 1999, Seite 26 (PJB Publications Ltd. 1999)).

[0052] Die vorstehend aufgeführten Wirkstoffe sind z.B. bekannt aus „The Pesticide Manual“, 12. Auflage (2000), The British Crop Protection Council oder den nach den einzelnen Wirkstoffen aufgeführten Literaturstellen.

[0053] Weitere geeignete ALS-Inhibitoren sind z.B.

B) Imidazolinone, z.B.

2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäure-methylester und 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäure (Imazamethabenz),
5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethapyr),
2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),
2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),
5-Methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethamethapyr);

C) Triazolopyrimidinsulfonamid-Derivate, z.B.

N-(2,6-Difluorphenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid (Flumetsulam),
N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,
N-(2,6-Difluorphenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,
N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid,
N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid (EP-A 0 343 752, US-A 4,988,812);

D) Pyrimidinyl-oxo-pyridincarbonsäure- bzw. Pyrimidinyl-oxo-benzoesäure-Derivate, z.B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäurebenzyl-ester (EP-A 0 249 707),
3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäuremethylester (EP-A 0 249 707),
2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure (EP-A 0 321 846),
2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure-1-(ethoxycarbonyl-oxyethyl)-ester (EP-A 0 472 113).

[0054] Bei den in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln enthaltenen von ALS-Inhibitoren verschiedenen herbiziden Wirkstoffen handelt es sich z.B. Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxy-carbonsäure-Derivate sowie Heteroaryloxy-phenoxyalkancarbonsäure-Derivate, wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxalyloxy- und Benzthiazolyloxyphenoxyalkancarbonsäureester, Cyclo-hexandionabkömmlinge, Phosphor-haltige Herbizide, z.B.

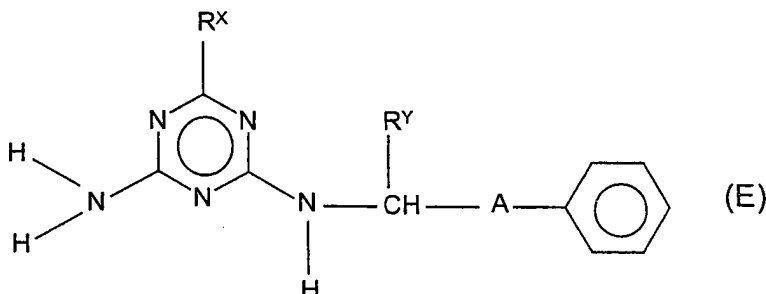
[0055] vom Glufosinate-Typ oder vom Glyphosate-Typ, sowie S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-dithiophosphorsäureester. Bevorzugt sind dabei Phenoxyphenoxy- und Heteroanloxyphenoxy-carbonsäureester und -salze sowie Herbizide wie Bentazon, Cyanazin, Atrazin, Dicamba oder Hydroxybenzonnitrile wie Bromoxynil und loxynil und andere Blattherbizide.

[0056] Geeignete von ALS-Inhibitoren verschiedene herbizide Wirkstoffe, die in den erfindungsgemäßen agrochemischen Mitteln als Komponente enthalten sein können, sind beispielsweise:

E) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroanloxyphenoxy-carbonsäure-Derivate, wie

E1) Phenoxyphenoxy- und Benzylphenoxy-carbonsäure-Derivate, z.B. 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),
2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 26 01 548),
2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (US-A 4,808,750),
2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067),
2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (US-A 4,808,750),
2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 17 487),

4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenoxy)pent-2-en-säureethylester,
 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenoxy)propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067);
 E2) "Einkernige" Heteroanloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z.B.
 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)propionsäureethylester (EP-A 0 002 925),
 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)phenoxy)propionsäurepropargylester (EP-A 0 003 114),
 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäure-methylester (EP-A 0 003 890),
 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäureethylester (EP-A 0 003 890),
 2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäurepropargylester (EP-A 0 191 736),
 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenoxy)propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl);
 E3) "Zweikernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z.B.
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäuremethylester und -ethylester (Quizalofopmethyl und Quizalofopethyl),
 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),
 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)phenoxy)propionsäure-2-isopropylidenaminoxyethylester (Proaquizafop),
 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)phenoxy)propionsäureethylester (Fenoxapropethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)phenoxy)propionsäureethylester (DE-A 26 40 730), 2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)phenoxy)propionsäure-tetrahydro-2-furylmethylester (EP-A 0 323 727);
 F) Chloracetanilide, z.B.
 N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),
 N-(3-Methoxyprop-2-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),
 N-(3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl-methyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid,
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloroessigsäureamid (Metazachlor);
 G) Thiocarbamate, z.B.
 S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC),
 S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate);
 H) Cyclohexandionoxime, z.B.
 3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbonsäuremethylester, (Alloxydim),
 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Sethoxydim),
 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Cloproxydim),
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on,
 2-(1-(3-Chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Clethodim),
 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-enon (Cycloxydim),
 2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Tralkoxydim);
 I) Benzoylcyclohexandione, z.B.
 2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, EP-A 0 137 963), 2-(2-Nitrobenzo-yl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (EP-A 0 274 634),
 2-(2-Nitro-4-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethylcyclohexan-1,3-dion (WO 91/13548, Mesotrione);
 J) S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureester, wie S-[N-(4-Chlorphenyl)-N-isopro-pyl-carbamoylmethyl]-O,O-dimethyl-dithiophosphat (Anilophos).
 K) Alkylazine, z.B. wie beschrieben in WO-A 97/08156, WO-A-97/31904, DE-A-19826670, WO-A-98/15536, WO-A-8/15537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539 sowie auch DE-A-19828519, WO-A-98/34925, WO-A-98/42684, WO-A-99/18100, WO-A-99/19309, WO-A-99/37627 und WO-A-99/65882, vorzugsweise solche der Formel (E)

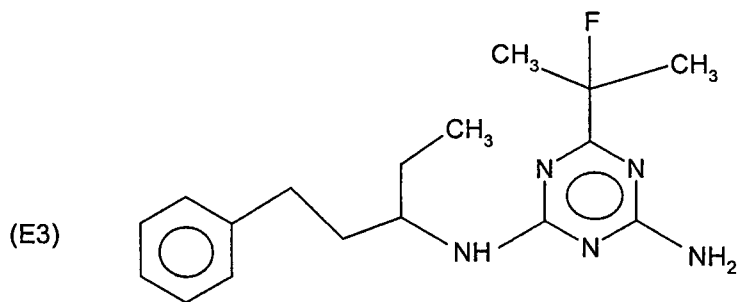
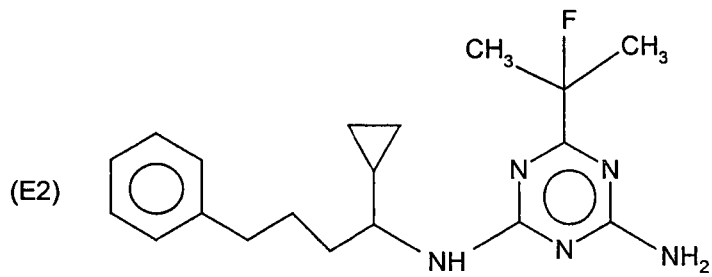
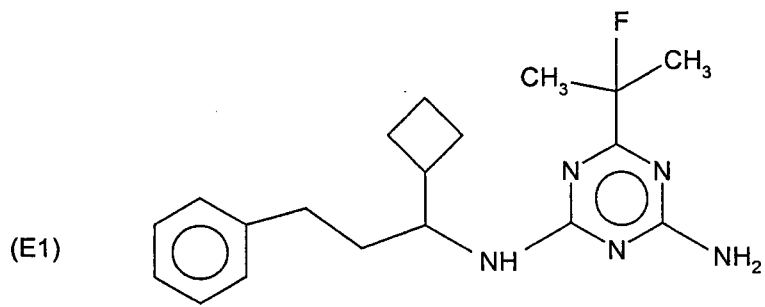


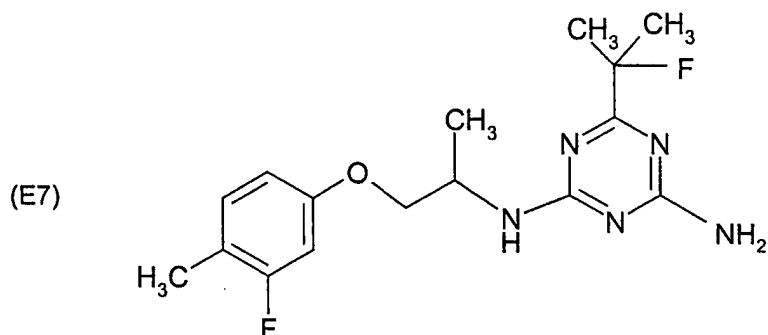
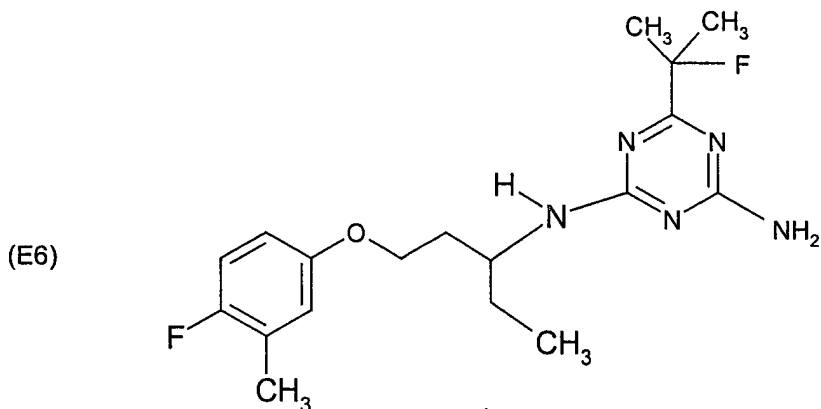
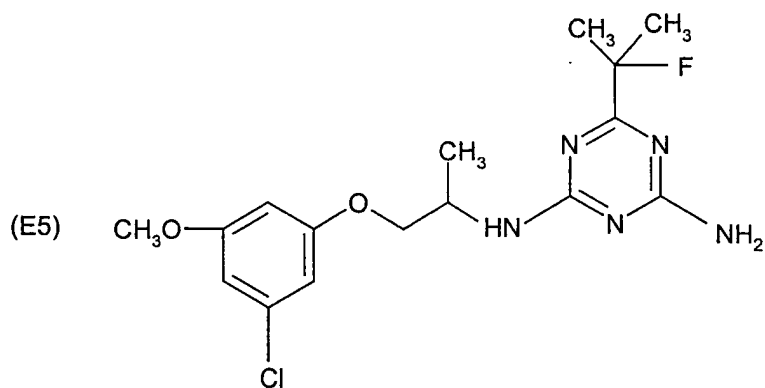
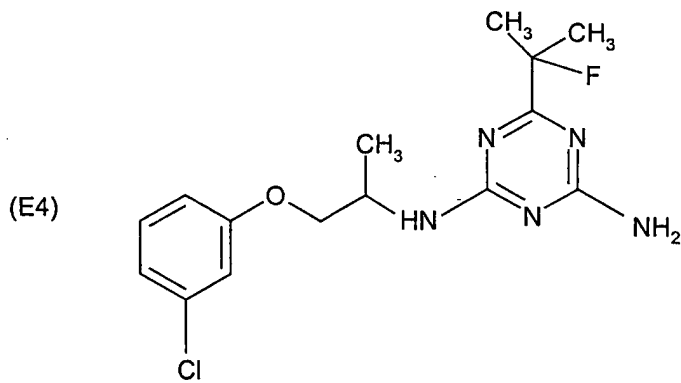
worin

R^x (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Haloalkyl;

R^y (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl oder (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-Alkyl und

A -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -O-, -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH₂-CH₂-O- bedeuten, besonders bevorzugt solche der Formel E1-E7





L) Phosphor-haltige Herbizide, z.B. vom Glusosinate-Typ wie Glufosinate im engeren Sinne, d. h. D,L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butansäure, Glufosinate-monoammoniumsalz, L-Glufosinate, L- oder (2S)-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butansäure, L-Glufosinate-monoammoniumsalz oder Bialaphos (oder Bilanafos), d.h. L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butanoyl-L-alanyl-L-alanin, insbesondere dessen Natriumsalz, oder vom Glyphosate-Typ wie Glyphosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin, Glyphosate-monoisopropyl-

ammoniumsalz, Glyphosate-natriumsalz, oder Sulfosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin-trimesiumsalz = N-(Phosphonomethyl)-glycintrimethylsulfoxoniumsalz.

[0057] Die Herbizide der Gruppen B bis L sind beispielsweise aus den oben jeweils genannten Schriften und aus "The Pesticide Manual", 12. Auflage, 2000, The British Crop Protection Council, "Agricultural Chemicals Book II – Herbicides", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 und "Farm Chemicals Handbook'90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA, 1990, bekannt.

[0058] Besonders bevorzugte Herbizide sind z.B. Mesosulfuron und dessen Salze und Ester wie Mesosulfuron-methyl (C1) (z.B. Atlantis[®], Archipel[®]), Iodosulfuron und dessen Salze und Ester wie Iodosulfuron-methyl-Natrium (C2) (z.B. Husar[®], Husar[®] OF, Sekkator[®], Chekker[®]), Foramsulfuron und dessen Salze (C3) (z.B. Maister[®], Option[®], Option[®] S), Amidosulfuron und dessen Salze (C4) (z.B. Gratil[®]), ein oder mehrere Zuckerrübenherbizide aus der Gruppe Phenmedipham, Desmedipham, Ethofumesate, Metamitron (C5) (z.B. Betanal[®] Quattro, Betanal[®] Crop, Betanal[®] Expert), Isoproturon (C6), Diflufenican (C7), Ioxynil und dessen Ester wie Ioxyniloctanoat (C8), Bromoxynil und dessen Ester wie Bromoxyniloctanoat (C9) (z.B. Quartz[®], Tolkan[®] flo, First[®], Azur[®]), Fenoxaprop-p-ethyl (C10), Diclofopmethyl (C11).

[0059] Die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel können neben den erfindungsgemäßen Adjuvantien und einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen noch weitere Komponenten enthalten, z.B. Formulierungshilfsstoffe wie Anti-Driftagentien, Stoffe zur Beeinflussung der Feuchtigkeit (Humectants), Dünger wie Ammoniumsulfat, Harnstoff oder Mehrkomponenten-Dünger z.B. auf Phosphor-, Kalium- und Stickstoffbasis wie P,K,N-Dünger, oder handelsübliche von Formel (I) verschiedene Tenside wie nichtionische, kationische, anionische, betainische oder polymere Tenside, Stabilisatoren wie pH-Stabilisatoren, Biocide, UV-Stabilisatoren, Entschäumer, synthetische oder natürliche Polymere, Lösemittel, z.B. polare Lösungsmittel wie Wasser oder Alkohole oder unpolare Lösemittel wie gesättigte oder ungesättigte aliphatische Lösemittel, die verzweigt oder unverzweigt sein können, oder aromatische Lösemittel, wie Solvesso[®] 100, Solvesso[®] 150 oder Solvesso[®] 200 oder Xylol. Diese agrochemischen Mittel sowie deren Anwendung sind ebenfalls neu und Gegenstand dieser Erfindung.

[0060] Die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel zeigen ausgezeichnete agrochemische Wirkung gegenüber Schadorganismen wie Schadpflanzen. Aufgrund der verbesserten Kontrolle der Schadpflanzen durch die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel wird es möglich, die Aufwandmenge zu senken und/oder die Sicherheitsmarge zu erhöhen. Beides ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll.

[0061] In bevorzugter Ausführungsform kennzeichnen sich erfindungsgemäße agrochemische Mittel dadurch, daß sie einen synergistisch wirksamen Gehalt einer Kombination der Tenside a) mit Fettsäureestern b) wie Pflanzenölen und agrochemischen Wirkstoffen c) aufweisen. Dabei ist vor allem hervorzuheben, daß selbst in Kombinationen mit Aufwandmengen oder Gewichtsverhältnissen von a) b): c) bei denen ein Synergismus nicht in jedem Falle ohne weiteres nachzuweisen ist – etwa weil die Einzelverbindungen üblicherweise in der Kombination in sehr unterschiedlichen Aufwandmengen eingesetzt werden oder auch weil die Kontrolle der Schadpflanzen bereits durch die Einzelverbindungen sehr gut ist – den agrochemischen Mitteln der Erfindung in der Regel eine synergistische Wirkung inhärent ist.

[0062] Die Herstellung der erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel kann durch übliche Verfahren erfolgen, z.B. Mischen durch Mahlen, Lösen oder Dispergieren der Einzelkomponenten, bevorzugt bei Raumtemperatur. Sofern weitere Hilfsstoffe enthalten sind, werden diese ebenfalls bevorzugt bei Raumtemperatur eingetragen.

[0063] Die Zugabereihenfolge der Einzelkomponenten spielt dabei im allgemeinen keine entscheidende Rolle.

[0064] Die Komponenten a), b) und c) der erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel können zusammen in einer Fertigformulierung enthalten sein, die dann in üblicher Weise, z.B. im Form einer Spritzbrühe appliziert werden kann oder sie können separat formuliert werden und z.B. im Tank-Misch-Verfahren oder nacheinander appliziert werden. Wenn die Komponenten separat formuliert werden, können die Komponenten a), b) und c) z.B. jeweils einzeln formuliert werden oder die Komponenten a) und b), a) und c) oder b) und c) können gemeinsam formuliert werden und die jeweilige Drittkomponente wird separat formuliert.

[0065] Die erfindungsgemäßen Adjuvantien und agrochemischen Mittel sowie deren Komponenten können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen insbesondere flüssige Formulierungen in Frage beispielsweise: wasserlösliche Konzentrate, Mikroemulsionen (ME), emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Suspoemulsionskonzentrate (SE), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS) und ULV-Formulierungen. Wenn die agrochemischen Wirkstoffe c) separat formuliert werden, können diese auch als feste Formulierung vorliegen, beispielsweise als Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), Mi-

krokapseln, Wachse, Spritzpulver (WP) und wasserlösliche Pulver (SP).

[0066] Die Herstellprozesse bzw. Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und beispielsweise beschrieben in Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London; H. Mollet, A. Grubenmann, "Formulierungstechnik", Wiley-VCH, Weinheim 2000.

[0067] Die Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

[0068] Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen agrochemischen Wirkstoffen, wie Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden, sowie Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

[0069] Spritzpulver (benutzbare Pulver) sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben den Komponenten a), b) und c) gegebenenfalls Verdünnungs- oder Inertstoffe und weitere Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel) z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoymethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die Komponente a) und/oder b) und/oder c) beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

[0070] Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Tensids a) und/oder Fettsäureesters b) wie Pflanzenöl und/oder agrochemischen Wirkstoffs c) in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhensiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylanilpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

[0071] Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Tensids a) und/oder Pflanzenöls b) und/oder agrochemischen Wirkstoffs c) mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

[0072] Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von weiteren Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

[0073] Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls von weiteren Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

[0074] Granulate können entweder durch Verdüsen des Tensids a) und/oder Fettsäureesters b) wie Pflanzenöl und/oder agrochemischen Wirkstoffs c) auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Tenside a) und/oder Fettsäureester b) wie Pflanzenöle und/oder agrochemische Wirkstoffe c) in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln – granuliert werden.

[0075] Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt. Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

[0076] Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A.

- Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101–103.
- [0077] Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Hilfsstoffe wie Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.
- [0078] Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate, werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.
- [0079] Der Einsatz der erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel kann z.B. geschehen durch Applikation auf die Schadorgansimen oder die Orte, an denen sie auftreten, z.B. durch Spritzung. Die erfindungsgemäß zu verwendenden agrochemischen Wirkstoffe c) werden in der Regel zusammen mit den Tensiden a) und Fettsäureestern b) wie Pflanzenölen oder hintereinander ausgebracht, vorzugsweise in Form einer Spritzbrühe, welche die Tenside a), die Fettsäureester b) wie Pflanzenöle und die agrochemischen Wirkstoffe c) in wirksamen Mengen und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsstoffe enthält. Die Spritzbrühe wird bevorzugt auf Basis von Wasser und/oder einem Öl, z.B. einem Pflanzenöl oder einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff wie Kerosin oder Paraffin hergestellt. Dabei können die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel z.B. als Tankmischung oder über eine Co-Formulierung realisiert werden.
- [0080] Die agrochemischen Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 95 Gew.-%, agrochemische Wirkstoffe, wobei je nach Formulierungsart folgende Konzentrationen im allgemeinen üblich sind: In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration im allgemeinen etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%. In Einzelfällen können die angegebenen Gew.-% Angaben auch unter- oder überschritten werden.
- [0081] Bei der Applikation ist das Gewichtsverhältnis agrochemischer Wirkstoff c): erfindungsgemäßem Adjuvant im allgemeinen im Bereich 1 : 10.000 bis 100 : 1, insbesondere 1 : 1000 bis 10 : 1, in Abhängigkeit von der Wirksamkeit des jeweiligen agrochemischen Wirkstoffs.
- [0082] Bei der Applikation ist die Konzentration an agrochemischem Wirkstoff c) im allgemeinen bei 10^{-6} bis 10 Gew.-%, vorzugsweise bei 10^{-5} bis 4 Gew.-% in dem applizierten Mittel, z.B. der Spritzbrühe, bei einer Aufwandmenge von 1 bis 5000 l/ha, vorzugsweise 50 bis 1000 l/ha. Die Konzentration an erfindungsgemäßem Adjuvant ist im allgemeinen bei 0,005 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,05 bis 3 Gew.-% in dem applizierten Mittel, z.B. der Spritzbrühe, bei einer Aufwandmenge von 1 bis 5.000 l/ha, vorzugsweise 50 bis 1.000 l/ha.
- [0083] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel neben den Komponenten a), b) und c) noch Wasser und gegebenenfalls organische Lösungsmittel und werden in Form einer wäßrigen konzentrierten Dispersion oder Emulsion formuliert oder als Tankmix in Form einer verdünnten Dispersion, Emulsion oder Lösung mit einem Verdünnungsgrad bis zu dem der gebrauchsfertigen Spritzbrühe hergestellt. Besonders bevorzugt ist ein als Tankmix hergestelltes agrochemisches Mittel, das zur Anwendung die bevorzugten Mengen an Tensid a), Fettsäureester b) wie Pflanzenöl und agrochemischem Wirkstoff c) enthält.
- [0084] Zur Anwendung werden in handelsüblicher Form vorliegende konzentrierte Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, Dispersionen und wasserdispergierbare Granulate z.B. mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Sprüh- und Absorptionsgranulate, versprühbare Lösungen sowie als Tankmix hergestellte Spritzbrühen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Es kann vorteilhaft sein, den Spritzbrühen weitere Mengen an Tensiden a), Fettsäureester b) wie Pflanzenöl und/oder andere übliche Hilfsstoffe, insbesondere selbstemulgierende Öle oder Paraffinöle zuzugeben.
- [0085] Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, Art des verwendeten Herbizids, variiert die erforderliche Aufwandmenge der agrochemischen Wirkstoffe c). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 10 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie zwischen 0,005 und 5 kg/ha.
- [0086] Die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel, sind bevorzugt herbizide Mittel. Diese weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotylen Schädelpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden gut erfaßt. Dabei können die Mittel z.B. im Vorsaats-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der

- mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.
- [0087] Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. *Apera spica venti*, *Avena* spp., *Alopecurus* spp., *Brachiaria* spp., *Digitaria* spp., *Lolium* spp., *Echinochloa* spp., *Panicum* spp., *Phalaris* spp., *Poa* spp., *Setaria* spp. sowie *Bromus* spp. wie *Bromus catharticus*, *Bromus secalinus*, *Bromus erectus*, *Bromus tectorum* und *Bromus japonicus* und Cyperusarten aus der annualen Gruppe und auf selten der perennierenden Spezies *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* sowie *Sorghum* und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt.
- [0088] Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B. *Abutilon* spp., *Amaranthus* spp., *Chenopodium* spp., *Chrysanthemum* spp., *Galium* spp. wie *Galium aparine*, *Ipomoea* spp., *Kochia* spp., *Lamium* spp., *Matricaria* spp., *Pharbitis* spp., *Polygonum* spp., *Sida* spp., *Sinapis* spp., *Solanum* spp., *Stellaria* spp., *Veronica* spp. und *Viola* spp., *Xanthium* spp., auf der annualen Seite sowie *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* und *Artemisia* bei den perennierenden Unkräutern.
- [0089] Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schadpflanzen wie z.B. *Echinochloa*, *Sagittaria*, *Alisma*, *Eleocharis*, *Scirpus* und *Cyperus* werden von den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls hervorragend bekämpft.
- [0090] Werden die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.
- [0091] Bei Applikation der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.
- [0092] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel zeichnen sich durch eine schnell einsetzende und lang andauernde herbizide Wirkung aus. Die Regenfestigkeit der Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Kombinationen ist in der Regel günstig. Als besonderer Vorteil fällt ins Gewicht, daß die in den herbiziden Mitteln verwendeten und wirksamen Dosierungen von herbiziden Verbindungen so gering eingestellt werden können, daß ihre Bodenwirkung optimal niedrig ist. Somit wird deren Einsatz nicht nur in empfindlichen Kulturen erst möglich, sondern Grundwasser-Kontaminationen werden praktisch vermieden. Durch die erfindungsgemäßen Kombination von Wirkstoffen wird eine erhebliche Reduzierung der nötigen Aufwandmenge der Wirkstoffe ermöglicht.
- [0093] Bei der gemeinsamen Anwendung von erfindungsgemäßen Adjuvantien mit agrochemischen Wirkstoffen, insbesondere Herbiziden treten in bevorzugter Ausführungsform überadditive (= synergistische) Effekte auf. Dabei ist die Wirkung in den Kombinationen stärker als die zu erwartende Summe der Wirkungen der eingesetzten Einzelkomponenten. Die synergistischen Effekte erlauben eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern, einen schnelleren Einsatz der herbiziden Wirkung, eine längere Dauerwirkung, eine bessere Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer bzw. wenigen Applikationen sowie eine Ausweitung des möglichen Anwendungszeitraumes. Teilweise wird durch den Einsatz der Mittel auch die Menge an schädlichen Inhaltsstoffen, wie Stickstoff oder Ölsäure, und deren Eintrag in den Boden reduziert.
- [0094] Die genannten Eigenschaften und Vorteile sind in der praktischen Unkrautbekämpfung von Nutzen, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch diese neuen Mittel hinsichtlich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen.
- [0095] Obgleich die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen z.B. zweikeimblättriger Kulturen wie Soja, Baumwolle, Raps, Zuckerrüben, oder Gramineen-Kulturen wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis oder Mais, nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen oder in Zierpflanzungen.
- [0096] Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.
- [0097] Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder

noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

[0098] Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z. B. von Gramineen-Kulturen wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten. Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Mittel als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

[0099] Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

[0100] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, vorzugsweise in Pflanzenkulturen wie Getreide (z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais, Hirse), Zuckerrübe, Zuckerrohr, Raps, Baumwolle und Soja, besonders bevorzugt in monokotylen Kulturen wie Getreide, z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Kreuzungen davon wie Triticale, Reis, Mais und Hirse, wobei man ein oder mehrere erfindungsgemäße herbizide Mittel auf die Schadpflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Fläche auf der die Pflanzen wachsen, z.B. die Anbaufläche appliziert.

[0101] Die Pflanzenkulturen können auch gentechnisch verändert oder durch Mutationsselektion erhalten sein und sind bevorzugt tolerant gegenüber Acetolactatsynthase (ALS)-Inhibitoren.

[0102] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel aus zur Bekämpfung von Schadpflanzen, vorzugsweise in Pflanzenkulturen.

[0103] Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können auch nicht-selektiv zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses eingesetzt werden, z.B. in Plantagenkulturen, an Wegrändern, Plätzen, Industrieanlagen oder Eisenbahnanlagen.

[0104] Die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel, insbesondere herbiziden Mittel, können sowohl als Mischformulierungen gegebenenfalls mit weiteren agrochemischen Wirkstoffen, Hilfsstoffen wie Zusatzstoffen und/oder Formulierungshilfsmitteln vorliegen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten oder partiell getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden.

[0105] Aufgrund der relativ geringen Aufwandmenge der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel ist deren Verträglichkeit im allgemeinen sehr gut. Insbesondere wird durch die erfindungsgemäßen Kombinationen eine Senkung der absoluten Aufwandmenge erreicht, verglichen mit der Einzelanwendung eines herbiziden Wirkstoffs. Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen, vorzugsweise zur selektiven Bekämpfung von Schadpflanzen in Pflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge der genannten Herbizide c) in Kombination mit mindestens einem der Tenside a) und mindestens einem Fettsäureester b) wie Pflanzenöl appliziert, z.B. im Vorauflauf, Nachauflauf oder im Vor- und Nachauflauf, vorzugsweise im Vorauflauf, zusammen oder hintereinander, auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Fläche auf der die Pflanzen wachsen, z.B. die Anbaufläche.

[0106] In bevorzugter Verfahrensvariante werden die Herbizide c) in Aufwandmengen von 0,1 bis 5.000 g Aktivsubstanz/ha, bevorzugt von 0,5 bis 1.000 g Aktivsubstanz/ha, ausgebracht. Weiterhin besonders bevorzugt ist die Ausbringung der Wirkstoffe in Form einer Co-Formulierung oder in Form von Tankmischungen, wobei die Einzelkomponenten, z.B. in Form von Formulierungen, gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt werden und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

[0107] Da die Kulturpflanzenverträglichkeit der erfindungsgemäßen Kombinationen bei gleichzeitig sehr hoher Kontrolle der Schadpflanzen ausgesprochen gut ist, können diese als selektiv angesehen werden. In bevorzugter Verfahrensabwandlung werden herbizide Mittel mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen daher zur selektiven Bekämpfung unerwünschter Pflanzen eingesetzt.

[0108] Um die Verträglichkeit und/oder Selektivität der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gewünschtenfalls noch zu steigern kann es von Vorteil sein, diese gemeinsam in Mischung oder zeitlich – getrennt nacheinander zusammen mit Safenern oder Antidots anzuwenden.

[0109] Als Safener oder Antidots für die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in Frage kommende Verbindun-

gen sind z. B. aus EP-A-333 131 (ZA-89/1960), EP-A-269 806 (US-A-4,891,057), EP-A-346 620 (AU-A-89/34951) und den internationalen Patentanmeldungen PCT/EP 90/01966 (WO-91108202) und PCT/EP 90102020 (WO-911078474) und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Weitere geeignete Safener kennt man aus EP-A-94 349 (US-A-4,902,304), EP-A-191 736 (US-A-4,881,966) und EP-A-0 492 366 und der dort zitierten Literatur.

[0110] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die herbiziden Mittel der vorliegenden Erfindung daher einen zusätzlichen Gehalt an einer oder mehrerer Verbindungen, die als Safener oder Antidots wirken.

[0111] Besonders bevorzugte Antidots oder Safener oder Gruppen von Verbindungen die sich als Safener oder Antidots für die oben beschriebenen herbiziden Mittel der Erfindung eignen sind unter anderem:

a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-1, Mefenpyrdiethyl) und verwandte Verbindungen, wie sie in der internationalen Anmeldung WO 91/07874 (PCT/EP 90102020) beschrieben sind;

b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-3), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 333 131 und EP-A-0 269 806 beschrieben sind;

c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-6, Fenchlorazol) und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-0 174 562 und EP-A-0 346 620);

d) Verbindungen vom Typ der Dichlorbenzyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-8) und verwandte Verbindungen wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08202 (PCT/EP 90/01966) beschrieben sind;

e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxinessigsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)-ester (S2-1; Cloquintocet-mexyl), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (S2-2), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-4-allyl-oxy-butylester (S2-3), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-1-allyl-oxy-prop-2-ylester (S2-4), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureethylester (S2-5), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäuremethylester (S2-6), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureallyylester (S2-7), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-(2-propyliden-iminoxy)-1-ethylester (S2-8), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (S2-9) und verwandte Verbindungen wie sie in EP-A-0 086 750, EP-A-0 094 349 und EP-A-0 191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind;

f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure)-malonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure)-malonsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure)-malonsäurediallyylester, (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure)-malonsäuremethylethylester und verwandte Verbindungen wie sie in der deutschen Patentanmeldung EP-A-0 582 198 beschrieben und vorgeschlagen worden sind;

g) Wirkstoffe vom Typ der Phenoxinessig- bzw. -propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren, wie z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D), 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionsäure (Mecoprop), MCPA oder 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba).

h) Verbindungen vom Typ der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S3-1, Isoxadifen-ethyl).

i) Verbindungen, die als Safener z.B. für Reis bekannt sind wie Fenclorim (= 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin, Pesticide Manual, 11. Auflage, 1997, S. 511–512), Dimepiperate (= Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenylethylester, Pesticide Manual, 11. Auflage, 1997, S. 404–405), Daimuron (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff, Pesticide Manual, 11. Auflage, 1997, S. 330), Cumyluron (= 3-(2-Chlorphenylmethyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff, JP-A-60/087254), Methoxyphenon (= 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, CSB (= 1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)-benzol, CAS-Reg. Nr. 54091-06-4).

[0112] Die genannten Verbindungen sind außerdem zumindest teilweise in der EP-A-0 640 587 beschrieben, auf die hiermit zu Offenbarungszwecken Bezug genommen wird.

[0113] j) Eine weitere wichtige Gruppe von als Safenern und Antidoten geeignete Verbindungen ist aus der WO 95/07897 bekannt.

[0114] Die Safener (Antidote) der vorstehenden Gruppen a) bis j) reduzieren oder unterbinden phytotoxische Effekte, die beim Einsatz der herbiziden Mittel gemäß der Erfindung in Nutzpflanzenkulturen auftreten können, ohne die Wirksamkeit der Herbizide gegen Schadpflanzen zu beeinträchtigen. Hierdurch kann das Einsatzge-

biet der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel erheblich erweitert werden und insbesondere ist durch die Verwendung von Safenern der Einsatz von herbiziden Mitteln möglich, die bislang nur beschränkt oder mit nicht ausreichendem Erfolg eingesetzt werden konnten, d. h. von Kombinationen, die ohne Safener in niedrigen Dosierungen mit wenig Breitenwirkung zu nicht ausreichender Kontrolle der Schadpflanzen führten.

[0115] Die Komponenten a), b) und c) der herbiziden Mittel gemäß der Erfindung und die erwähnten Safener können zusammen (z.B. als fertige Formulierung oder im Tankmisch-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid (Verbindung(en) der Formel (I) und/oder ihre Salze) kann innerhalb weiter Grenzen variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 100 bis 100 : 1, insbesondere von 1 : 100 bis 50 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid(en) und Safener(n) sind üblicherweise vom Typ des herbiziden Mittels und/oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig.

[0116] Die Safener können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Reizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht oder zusammen mit der Herbizidmischung vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit der Herbizidmischung. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

[0117] Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,2 kg Wirkstoff je Hektar.

[0118] Die Ausbringung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrümmengen von etwa 5 bis 4000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sog. Low-Volume- und Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von Granulaten und Mikrogranulaten.

[0119] Eine bevorzugte Verwendung betrifft den Einsatz von herbiziden Mitteln, die Gehalte an Komponenten a), b) und c) in einer synergistisch wirksamen Menge aufweisen.

[0120] Zur Erfindung gehören auch Mischungen von einem oder mehreren Tensiden a), mit einem oder mehreren Fettsäureestern b) wie Pflanzenölen und einem oder mehreren Herbiziden c). Daneben können in den herbiziden Mitteln der Erfindung zur Abrundung der Eigenschaften, meist in untergeordneten Mengen, zusätzlich eines, zwei oder mehrere von den Herbiziden c) verschiedene agrochemische Wirkstoffe (z.B. Insektizide, Fungizide, Safener) enthalten sein.

[0121] Als bevorzugte Beispiele für die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel seien Kombinationen von Sapogenat® mit Pflanzenölen, z.B. Rapsölen wie Rapsölmethylester und herbiziden Wirkstoffen c), insbesondere die nachfolgenden Kombinationen mit den Herbiziden C1 – C11 genannt, ohne daß dadurch eine Einschränkung auf die explizit genannten Kombinationen erfolgen soll:

Sapogenat + Actirob B + C1, Sapogenat + Hasten + C1, Sapogenat + Mero + C1, Sapogenat + Rako-Binol + C1, Sapogenat + Phytorob B + C1, Sapogenat + Edenor + C1, Sapogenat + Agnique + C1;
 Sapogenat + Actirob B + C2, Sapogenat + Hasten + C2, Sapogenat + Mero + C2, Sapogenat + Rako-Binol + C2, Sapogenat + Phytorob B + C2, Sapogenat + Edenor + C2, Sapogenat + Agnique + C2;
 Sapogenat + Actirob B + C3, Sapogenat + Hasten + C3, Sapogenat + Mero + C3, Sapogenat + Rako-Binol + C3, Sapogenat + Phytorob B + C3, Sapogenat + Edenor + C3, Sapogenat + Agnique + C3;
 Sapogenat + Actirob B + C4, Sapogenat + Hasten + C4, Sapogenat + Mero + C4, Sapogenat + Rako-Binol + C4, Sapogenat + Phytorob B + C4, Sapogenat + Edenor + C4, Sapogenat + Agnique + C4;
 Sapogenat + Actirob B + C5, Sapogenat + Hasten + C5, Sapogenat + Mero + C5, Sapogenat + Rako-Binol + C5, Sapogenat + Phytorob B + C5, Sapogenat + Edenor + C5, Sapogenat + Agnique + C5;
 Sapogenat + Actirob B + C6, Sapogenat + Hasten + C6, Sapogenat + Mero + C6, Sapogenat + Rako-Binol + C6, Sapogenat + Phytorob B + C6, Sapogenat + Edenor + C6, Sapogenat + Agnique + C6;
 Sapogenat + Actirob B + C7, Sapogenat + Hasten + C7, Sapogenat + Mero + C7, Sapogenat + Rako-Binol + C7, Sapogenat + Phytorob B + C7, Sapogenat + Edenor + C7, Sapogenat + Agnique + C7;
 Sapogenat + Actirob B + C8, Sapogenat + Hasten + C8, Sapogenat + Mero + C8, Sapogenat + Rako-Binol + C8, Sapogenat + Phytorob B + C8, Sapogenat + Edenor + C8, Sapogenat + Agnique + C8;
 Sapogenat + Actirob B + C9, Sapogenat + Hasten + C9, Sapogenat + Mero + C9, Sapogenat + Rako-Binol + C9, Sapogenat + Phytorob B + C9, Sapogenat + Edenor + C9, Sapogenat + Agnique + C9;
 Sapogenat + Actirob B + C10, Sapogenat + Hasten + C10, Sapogenat + Mero + C10, Sapogenat + Rako-Binol + C10, Sapogenat + Phytorob B + C10, Sapogenat + Edenor + C10, Sapogenat + Agnique + C10;
 Sapogenat + Actirob B + C11, Sapogenat + Hasten + C11, Sapogenat + Mero + C11, Sapogenat + Rako-Binol + C11, Sapogenat + Phytorob B + C11, Sapogenat + Edenor + C11, Sapogenat + Agnique + C11;

[0122] Die vorbeschriebenen Mischungen können zweckmäßig zusammen mit einem oder mehreren Safenern eingesetzt werden. Beispiele für bevorzugte Safener sind 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (S1-1), (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)-ester

(S2-1) und 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäuremethylester (S3-1).

[0123] In den aufgeführten Kombinationen kann der Einsatz eines Safeners Vorteile bieten, da hierdurch mögliche Schäden an der Kulturpflanze, die durch Sulfonylharnstoffderivate oder andere herbizid wirksame Wirkstoffe entstehen können, verringert werden können.

[0124] Ferner können die Safener S1-1, S2-1 und S3-1 vorteilhaft durch eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Gruppe von Safenern ersetzt oder zusammen mit einer oder mehreren der folgenden Verbindungen eingesetzt werden:

- 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-2),
- 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-3),
- 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-4),
- 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-5),
- 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (S1-6, Fenchlorazol)
- 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-7),
- 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-8),
- 5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (S2-2),
- (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-4-allyl-oxy-butylester (S2-3),
- (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-1-allyl-oxy-prop-2-ylester (S2-4),
- (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäureethylester (S2-5),
- (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäuremethylester (S2-6),
- (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäureallylester (S2-7),
- (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-2-(2-propyliden-iminoxy)-1-ethylester (S2-8),
- (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (S2-9),
- (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäurediethylester,
- (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäurediallylester,
- (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäuremethylethylester
- 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D),
- 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionester (Mecoprop),
- MCPA,
- 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba).

[0125] Bevorzugte Mischungen sind :

Sapogenat + Actirob B + S1-1 + C1, Sapogenat + Hasten + S1-1 + C1, Sapogenat + Mero + S1-1 + C1, Sapogenat + Rako-Binol + S1-1 + C1, Sapogenat + Phytorob B + C1, Sapogenat + Edenor + C1, Sapogenat + Agnique + C1;

Sapogenat + Actirob B + S1-1 + C2, Sapogenat + Hasten + S1-1 + C2, Sapogenat + Mero + S1-1 + C2, Sapogenat + Rako-Binol + S1-1 + C2, Sapogenat + Phytorob B + C2, Sapogenat + Edenor + C2, Sapogenat + Agnique + C2;

Sapogenat + Actirob B + S1-1 + C3, Sapogenat + Hasten + S1-1 + C3, Sapogenat + Mero + S1-1 + C3, Sapogenat + Rako-Binol + S1-1 + C3, Sapogenat + Phytorob B + C3, Sapogenat + Edenor + C3, Sapogenat + Agnique + C3;

Sapogenat + Actirob B + S1-1 + C4, Sapogenat + Hasten + S1-1 + C4, Sapogenat + Mero + S1-1 + C4, Sapogenat + Rako-Binol + S1-1 + C4, Sapogenat + Phytorob B + C4, Sapogenat + Edenor + C4, Sapogenat + Agnique + C4;

Sapogenat + Actirob B + S1-1 + C5, Sapogenat + Hasten + S1-1 + C5, Sapogenat + Mero + S1-1 + C5, Sapogenat + Rako-Binol + S1-1 + C5, Sapogenat + Phytorob B + C5, Sapogenat + Edenor + C5, Sapogenat + Agnique + C5;

Sapogenat + Actirob B + S1-1 + C6, Sapogenat + Hasten + S1-1 + C6, Sapogenat + Mero + S1-1 + C6, Sapogenat + Rako-Binol + S1-1 + C6, Sapogenat + Phytorob B + C6, Sapogenat + Edenor + C6, Sapogenat + Agnique + C6;

Sapogenat + Actirob B + S1-1 + C7, Sapogenat + Hasten + S1-1 + C7, Sapogenat + Mero + S1-1 + C7, Sapogenat + Rako-Binol + S1-1 + C7. Sapogenat + Phytorob B + C7, Sapogenat + Edenor + C7, Sapogenat + Agnique + C7;

Sapogenat + Actirob B + S1-1 + C8, Sapogenat + Hasten + S1-1 + C8, Sapogenat + Mero + S1-1 + C8, Sapogenat + Rako-Binol + S1-1 + C8, Sapogenat + Phytorob B + C8, Sapogenat + Edenor + C8, Sapogenat + Agnique + C8;

Sapogenat + Actirob B + S1-1 + C9, Sapogenat + Hasten + S1-1 + C9, Sapogenat + Mero + S1-1 + C9, Sapogenat + Rako-Binol + S1-1 + C9, Sapogenat + Phytorob B + C9, Sapogenat + Edenor + C9, Sapogenat + Agnique + C9;

Sapogenat + Actirob B + S1-1 + C10, Sapogenat + Hasten + S1-1 + C10, Sapogenat + Mero + S1-1 + C7, Sapogenat + Rako-Binol + S1-1 + C10, Sapogenat + Phytorob B + C10, Sapogenat + Edenor + C10, Sapoge-

Agnique + C8;

Sapogenat + Actirob B + S3-1 + C9, Sapogenat + Hasten + S3-1 + C9, Sapogenat + Mero + S3-1 + C9 Sapogenat + Rako-Binol + S3-1 + C9, Sapogenat + Phytorob B + C9, Sapogenat + Edenor + C9, Sapogenat + Agnique + C9;

Sapogenat + Actirob B + S3-1 + C10, Sapogenat + Hasten + S3-1 + C10, Sapogenat + Mero + S3-1 + C10, Sapogenat + Rako-Binol + S3-1 + C10, Sapogenat + Phytorob B + C10, Sapogenat + Edenor + C10, Sapogenat + Agnique + C10;

Sapogenat + Actirob B + S3-1 + C11, Sapogenat + Hasten + S3-1 + C11, Sapogenat + Mero + S3-1 + C11, Sapogenat + Rako-Binol + S3-1 + C11, Sapogenat + Phytorob B + C11, Sapogenat + Edenor + C11, Sapogenat + Agnique + C11;

[0126] Damit ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten mehrere agrochemische Wirkstoffe miteinander zu kombinieren und gemeinsam zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Pflanzenkulturen einzusetzen, ohne vom Gedanken der Erfindung abzuweichen.

[0127] So können in einer bevorzugten Ausführungsform z.B. verschiedene herbizide Wirkstoffe der Formel (III) und/oder deren Salze miteinander kombiniert werden, z.B.

Mesosulfuron-methyl + Iodosulfuron-methyl,

Mesosulfuron-methyl + Iodosulfuron-methyl-Natrium,

Mesosulfuron-methyl + Foramsulfuron,

Mesosulfuron-methyl + Foramsulfuron-Natrium,

Mesosulfuron-methyl-Natrium + Iodosulfuron-methyl,

Mesosulfuron-methyl-Natrium + Iodosulfuron-methyl-Natrium,

Mesosulfuron-methyl-Natrium + Foramsulfuron,

Mesosulfuron-methyl-Natrium + Foramsulfuron-Natrium,

Foramsulfuron + Iodosulfuron-methyl,

Foramsulfuron + Iodosulfuron-methyl-Natrium,

Foramsulfuron-Natrium + Iodosulfuron-methyl,

Foramsulfuron-Natrium + Iodosulfuron-methyl-Natrium.

[0128] Die herbiziden Wirkstoffe c) und deren Mischungen, z.B. die vorgenannten Wirkstoffmischungen von Wirkstoffen der Formel (III) und/oder deren Salze, können mit einem oder mehreren Safenern kombiniert werden, insbesondere mit den Safenern Mefenpyr-diethyl (S1-1), Cloquintocet-mexyl (S2-1) und Isoxadifen-ethyl (S3-1).

[0129] Die erfindungsgemäßen Adjuvantien können sowohl die biologische Wirkung von agrochemischen Wirkstoffen verstärken, als auch in Kombination mit agrochemischen Wirkstoffen und Wasser eine Spitzbrühe mit hoher physikalischer Stabilität bilden.

[0130] Die erfindungsgemäßen Adjuvantien zeigen ein vorteilhaftes physikalisches Applikationsverhalten. Adjuvant und agrochemischer Wirkstoff bleiben während der Applikation gleichmäßig im Spritztank verteilt, wodurch eine gleichmäßige Ausbringung auf die Kultur bzw. Anbaufläche ermöglicht wird. Im Spritztank gebildete Mischungen wie wäßrige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Suspoemulsionen sind stabil, so daß Abscheidungen wie irreversible Abrahmungen, Sedimentationen, Agglomerationen nicht auftreten. Außerdem lassen sich die erfindungsgemäßen Adjuvantien wirtschaftlich handhaben und sind ökologisch und toxikologisch unbedenklich.

[0131] Die erfindungsgemäßen agrochemischen Mittel weisen eine ausgezeichnete biologische Wirkung auf. Diese Effekte erlauben unter anderem eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Schadorganismen, die Schließung von Wirkungslücken, eine schnellere und sicherere Wirkung, eine längere Dauerwirkung, eine komplette Kontrolle der Schadorganismen mit nur einer oder wenigen Applikationen, und eine Ausweitung des Anwendungszeitraumes.

[0132] Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutern die Erfindung und haben keinerlei limitierenden Charakter.

Ausführungsbeispiel

A. Herstellung der Adjuvantien

Beispiel 1

[0133] Es wurden 950 g Rapsölmethylester vorgelegt und unter Rühren mit 50 g Sapogenat[®] T 080 versetzt. Es wurden 1000 g des entsprechenden erfindungsgemäßen Adjuvants erhalten (Tab. 1, Bsp. 1). Die Beispiele 2 – 15 wurden analog zu Beispiel 1 durchgeführt.

[0134] Tabelle 1 zeigt erfindungsgemäße Adjuvantien, die durch Vermischen der Komponenten hergestellt wurden. In den Beispielen 12 und 13 wurde noch ein Emulgator (Atplus[®] 309F, Sorbitanbasiertes Tensidge-

misch) zugemischt.

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Adjuvantien

Bsp.	Rapsölmethylester Gew.-%	Tensid Ia Sapogenat® T / Gew.-%	Tensid Ib Sapogenat® T / Gew.-%	Sonstige Gew.-%
1	95 %	080 / 5 %	-	
2	90 %	080 / 10 %	-	
3	90 %	080 / 5,85 %	040 / 4,15 %	
4	95 %	110 / 3,47 %	040 / 1,85 %	
5	95 %	110 / 4 %	040 / 1 %	
6	90 %	110 / 8 %	040 / 2 %	
7	84 %	110 / 10,4 %	040 / 5,5 %	
8	95 %	080 / 2,7 %	060 / 2,3 %	
9	90 %	110 / 7 %	020 / 3 %	
10	95 %	110 / 3 %	040 / 0,5 %	Atplus® 309F / 1,5 %
11	90 %	110 / 6 %	040 / 1 %	Atplus® 309F / 3 %
12	89 %	110 / 6,9 %	040 / 3,7 %	
13	90 %	080 / 5,4 %	060 / 4,6 %	

[0135] Die so erhaltenen Adjuvantien stellen sehr kostengünstige und leistungsfähige Adjuvantien dar.

B. Applikationsbeispiele

[0136] Die erfindungsgemäßen Adjuvantien wurden in einem Applikationsversuch auf ihre Brauchbarkeit untersucht. Hierzu wurde in einer Spritzapparatur eine Spritzbrühe bestehend aus Wasser, agrochemischem Wirkstoff und den in Tabelle 1 aufgeführten erfindungsgemäßen Adjuvantien hergestellt. Anschließend wurde die Spritzbrühe unter folgenden Bedingungen versprüht: Stationäre Feldspritze (Hardy, 400 Liter-Tank); Pumpenkapazität: 116 Liter/min.; Injektormischer mit variabler Mischungsintensität (15–50 Liter/min); Wasserhärte: 18 deutsche Wasserhärte; Wassertemperatur: 10°C; Dosierung: 0,15 kg Mais Ter®-Granulate (Gewichtsverhältnis Foramsulfuron : Iodosulfuron-methyl-natrium : Isoxadifen-ethyl = 30 : 1 : 30); 2 Liter Adjuvant; 75–100 Liter Wasser; Düsen: 80 015 XR; Rührintensität: 30 Liter/min; Rührdauer: 20 min nach Füllung der Spritzbrühe in die Spritze. Nach Ausbringen der Spritzbrühe wurden die Niederschläge auf den Filtern der Spritzapparatur wie Saugfilter (50 mesh), Druckfilter (80 mesh) oder Düsenfilter (100 mesh) durch optische Bonitur ermittelt, zur Beurteilung der applikationstechnischen Brauchbarkeit der erfindungsgemäßen Adjuvantien. Die Porengröße der Filter ist in mesh angegeben.

[0137] Tabelle 2 zeigt die Versuchsergebnisse. Darin sind die Niederschläge auf den Filtern in % der Filterfläche angegeben. Die Ergebnisse belegen die hervorragende applikationstechnische Brauchbarkeit der erfindungsgemäßen Adjuvantien.

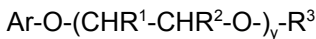
Tabelle 2: Applikationsversuche

Adjuvant	Sedimente auf Saugfilter [% Filterfläche]	Sedimente auf Druckfilter [% Filterfläche]	Sedimente auf Düsenfilter [% Filterfläche]
Bsp. 3, Tab. 1	1	3	3
Bsp. 5, Tab. 1	1	0	3
Bsp. 6, Tab. 1	1	0	2
Bsp. 11, Tab. 1	0	0	0
Bsp. 8, Tab. 1	1	1	5
Bsp. 12, Tab. 1	1	0	5
Bsp. 13, Tab. 1	0	0	1

Patentansprüche

1. Flüssiges Adjuvant enthaltend

a) eines oder mehrere Tenside der Formel (I),



(I)

worin

Ar Aryl ist, welches durch mindestens zwei (C₁-C₃₀)Alkylreste substituiert ist,

R¹ H oder (C₁-C₆)Alkyl ist,

R² H oder (C₁-C₆)Alkyl ist,

R³ H, ein unsubstituierter oder substituierter (C₁-C₃₀)Kohlenwasserstoffrest ist, ein Sulfonatrest, ein Phosphonatrest oder ein Acylrest ist, und

y eine ganze Zahl von 1 bis 100 bedeutet, und

b) einen oder mehrere Fettsäureester.

2. Flüssiges Adjuvant gemäß Anspruch 1, worin in Formel (I) y eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

3. Flüssiges Adjuvant gemäß Anspruch 1 oder 2, worin in Formel (I)

Ar ein Naphthyl- oder Phenylrest ist, der 3 – 7 (C₁-C₁₀)Alkylreste trägt,

R¹ N oder Methyl ist,

R² N oder Methyl ist,

R³ H, (C₁-C₃₀)Alkyl, (C₂-C₃₀)Alkenyl, (C₂-C₃₀)Alkynyl, ein Sulfatrest, ein Phosphatrest oder ein Acylrest ist, und y eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

4. Flüssiges Adjuvant gemäß einen oder mehreren der Ansprüche 1 – 3, worin der Fettsäureester b) ein natürliches Öl oder ein synthetisches Öl ist.

5. Flüssiges Adjuvant gemäß einen oder mehreren der Ansprüche 1 – 4, worin der Fettsäureester b) ein Pflanzenöl oder ein tierisches Öl ist.

6. Flüssiges Adjuvant gemäß einen oder mehreren der Ansprüche 1 – 5, worin der Fettsäureester b) ein Rapsöl ist.

7. Flüssiges Adjuvant gemäß einen oder mehreren der Ansprüche 1 – 6, zusätzlich enthaltend einen oder mehrere im Pflanzenschutz übliche Hilfsstoffe.

8. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Adjuvants gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 7, worin die Komponenten miteinander vermischt werden.

9. Verwendung eines flüssigen Adjuvants gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 7, zur Herstellung eines agrochemischen Mittels.
10. Agrochemisches Mittel, enthaltend
α) eines oder mehrere flüssige Adjuvantien gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 7, und
β) einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe.
11. Agrochemisches Mittel gemäß Anspruch 10, worin der agrochemische Wirkstoff ein Herbizid ist.
12. Agrochemisches Mittel gemäß Anspruch 10 oder 11, worin der agrochemische Wirkstoff ein Sulfonylharnstoff ist.
13. Agrochemisches Mittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 – 12, zusätzlich enthaltend eine oder mehrere weitere Komponenten aus der Gruppe der agrochemischen Wirkstoffe und der im Pflanzenschutz üblichen Hilfsstoffe.
14. Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, worin das agrochemische Mittel, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 – 13 auf die Schadorganismen oder die Orte, an denen sie auftreten appliziert wird.
15. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen, worin das herbizide Mittel, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Fläche auf der die Pflanzen wachsen, appliziert wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15 zur selektiven Bekämpfung von Schadpflanzen in Pflanzenkulturen.
17. Verwendung des nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13 definierten agrochemischen Mittels zur Bekämpfung von Schadorganismen.
18. Verwendung des nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13 definierten herbiziden Mittels zur Bekämpfung von Schadpflanzen.
19. Verfahren zur Herstellung eines agrochemischen Mittels, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, wobei die Komponenten miteinander vermischt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen