

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juni 2008 (26.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/074408 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 57/12 (2006.01) A01N 43/40 (2006.01)
A01N 43/653 (2006.01) A01P 3/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/010645

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. Dezember 2007 (07.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06 026 143.5 18. Dezember 2006 (18.12.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-No-
bel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUR, Peter [DE/DE];
Schulstr. 5, 56938 Schondorf (DE). VERMEER, Ronald
[NL/DE]; Eulenkamp 1, 51371 Leverkusen (DE). SÜSS-
MANN, Rainer [DE/DE]; An der Landstrasse 1, 65549
Limburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: PENETRATION ENHANCER FOR FUNGICIDES

(54) Bezeichnung: PENETRATIONSFÖRDERER FÜR FUNGIZIDE

(57) Abstract: The invention relates to the field of chemical plant protection, especially the use of a specific compound as a penetra-
tion enhancer for agrochemical active ingredients from the group of fungicides and plant protection agents containing said compound.
The compound used is tributoxyethyl phosphate (TBEP).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft das Gebiet des chemischen Pflanzenschutzes, insbesondere die Verwendung einer
speziellen Verbindung als Penetrationsförderer für agrochemische Wirkstoffe aus der Gruppe der Fungizide sowie Pflanzenschutz-
mittel enthaltend diese Verbindung. Bei der Verbindung handelt es sich um Tributoxyethylphosphat (TBEP).



WO 2008/074408 A2

Beschreibung

5

Penetrationsförderer für Fungizide

Die Erfindung betrifft das Gebiet des chemischen Pflanzenschutzes, insbesondere die Verwendung einer speziellen Verbindung als Penetrationsförderer für
10 agrochemische Wirkstoffe aus der Gruppe der Fungizide sowie Pflanzenschutzmittel enthaltend diese Verbindung. Bei der Verbindung handelt es sich um Tributoxyethylphosphat (CAS Regno: 78-51-3; im folgenden als TBEP bezeichnet).

Die Förderung der Penetration von Fungiziden in Pflanzen wird durch
15 'Penetrationsförderer' bewirkt. Unter dem Begriff Penetrationsförderer werden Verbindungen verstanden, welche die Aufnahme von Fungiziden durch die Kutikula einer Pflanze in die Pflanze fördern, d.h. die Aufnahmegeschwindigkeit beschleunigen und/oder die aufgenommene Menge des Wirkstoffs in die Pflanze erhöhen, damit die Fungizide wirksam werden können vor und nach Befall der
20 Pflanze durch die Schadorganismen.

Stoffe, welche die Penetration von Fungiziden durch die Kutikula der Pflanze erhöhen sind wertvolle Hilfsstoffe im chemischen Pflanzenschutz. Verschiedene Stoffklassen sind als Penetrationsförderer bereits bekannt (siehe z.B. WO
25 2005/104844 A). DE 3513889 A1 behandelt allgemein Penetrationsförderer als "Aktivator" für Biozide und in EP 579052 A2 werden als Penetrationsförderer Verbindungen aus der Gruppe Alkylphosphate, wie Tributylphosphat und Tripropylphosphat, beschrieben. Trotzdem besteht unter verschiedenen Gesichtspunkten immer noch ein Bedarf an weiteren Verbindungen mit
30 vorteilhafteren Eigenschaften.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, weitere vorteilhafte Stoffe mit penetrationsfördernden Eigenschaften für agrochemische Wirkstoffe bereitzustellen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich das Lösungsmittel TBEP im Gegensatz zu vielen anderen Lösungsmitteln in bestimmten Aufwandmengen und bestimmten Mischungsverhältnissen zum Wirkstoff zur Erhöhung der Penetration von Fungiziden durch die Kutikula der Pflanze und damit zur biologischen

5 Wirkungssteigerung von Pflanzenschutzmitteln eignet.

TBEP ist schon als Lösungsmittel in entsprechend hohen Aufwandmengen im Pflanzenschutz bekannt, wie in Herbiziden (siehe z.B. WO 01/47356 A1, EP 1251736 B1, WO 00/56146 A1, EP 1164842 B1) und Insektiziden (siehe z.B. JP 08291004 A, US 5674517 A). Aus GB 2022070 A ist TBEP bekannt zur Entblätterung, wobei es in Verhältnissen von (TBEP : Wirkstoff) 2 : 1 bis 4 : 1 den zu herbiziden Wirkstoffen zugesetzt wurde. Auf dem Gebiet der Fungizide scheint die Verwendung von TBEP als Penetrationsförderer noch unbekannt zu sein. Zwar wird in WO 01/47356 A1 und WO 00/56146 A1 auch die Einzelkombination des Fungizids Prochloraz mit TBEP offenbart, jedoch als Lösung der erfinderischen Aufgabe physiko-chemisch stabile Emulsionskonzentrate bereitzustellen. Beide Veröffentlichungen geben keinen Hinweis TBEP als Penetrationsförderer einzusetzen.

20 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Pflanzenschutzmittel, enthaltend die Komponenten

(A) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der Fungizide, mit Ausnahme des Fungizids Prochloraz,

(B) Tributoxyethylphosphat (TBEP),

25 (C) gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren und deren Gemische mit HLB-Werten von 10 bis 17, und

(D) gegebenenfalls einen oder mehrere Hilfs- und Zusatzstoffe.

30 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Komponenten des hier beschriebenen Pflanzenschutzmittels, welches auf die von den Schadorganismen befallenen und bedrohten Pflanzen appliziert wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Förderung der Penetration, wobei man die Komponenten

(A) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der Fungizide,

(B) Tributoxyethylphosphat (TBEP) und

- 5 (C) gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren und deren Gemische mit HLB-Werten von 10 bis 17,

gleichzeitig oder sequentiell auf die von den Schadorganismen befallenen und bedrohten Pflanzen appliziert.

10

Ebenso Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des hier beschriebenen Verfahrens, wobei man die Komponenten gleichzeitig oder sequentiell auf die von den Schadorganismen befallenen und bedrohten Pflanzen appliziert.

- 15 Da der Wirkmechanismus von TBEP als Penetrationsförderer grundsätzlich unabhängig von der Art des eingesetzten agrochemischen Wirkstoffs ist, kommen alle Wirkstoffe in Frage aus der Gruppe der Fungizide, deren biologische Wirksamkeit gegen Pilze bzw. Mikroorganismen im weiteren Sinne, im folgenden als Schadorganismen bezeichnet, durch erhöhtes Eindringen in eine Kulturpflanze
20 gesteigert werden kann.

Vorzugsweise genannt seien Wirkstoffe aus der Gruppe der Fungizide, umfassend auch Bakterizide, sowie Pflanzennährstoffe, die über systemische Eigenschaften verfügen, sowie als Kombinationspartner in Frage kommende Kontaktmittel. Im
25 folgenden beinhaltet der Begriff Fungizide sowohl Fungizide wie auch Bakterizide und Virizide, soweit aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

- Weiterhin bevorzugt innerhalb der oben genannten Gruppen sind systemische Wirkstoffe, d.h. solche die von der Pflanze durch die Blätter oder über die Wurzeln
30 aufgenommen und im Saftstrom, dem Transportsystem oder Pflanze, weitergeleitet werden. Besonders bevorzugt sind solche Wirkstoffe, die einen Log P Wert von ≤ 4 aufweisen (bestimmt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC,

Gradientenmethode, Acetonitril / 0,1 % wässrige Phosphorsäure), insbesondere solche mit einem Log P Wert von ≤ 4 und $\geq 0,1$.

5 Beispiele für einzelne Wirkstoffe aus der Gruppe der Fungizide, umfassend auch Bakterizide und/oder Virizide sind:

Inhibitoren der Nucleinsäure Synthese, insbesondere

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

Inhibitoren der Mitose und Zellteilung, insbesondere

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

Inhibitoren der Atmungskette Komplex I, insbesondere

Diflumentorim

Inhibitoren der Atmungskette Komplex II, insbesondere

20 Boscalid, Carboxin, Fenfuram, Flutolanil, Furametpyr, Mepronil, Oxycarboxin, Penthopyrad, Thifluzamid

Inhibitoren der Atmungskette Komplex III, insbesondere

25 Azoxystrobin, Cyazofamid, Dimoxystrobin, Enestrobin, Famoxadon, Fenamidon, Fluoxastrobin, Kresoximmethyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Pyraclostrobin, Picoxystrobin, Trifloxystrobin

Entkoppler, insbesondere

30 Dinocap, Fluazinam

Inhibitoren der ATP Produktion, insbesondere

Fentinacetat, Fentinchlorid, Fentinhydroxid, Silthiofam

Inhibitoren der Aminosäure- und Proteinbiosynthese, insbesondere

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

5

Inhibitoren der Signal-Transduktion, insbesondere

Fenpiclonil, Fludioxonil, Quinoxifen

Inhibitoren der Fett- und Membran Synthese, insbesondere

10

Chlozolinat, Iprodion, Procymidon, Vinclozolin
Ampropylfos, Kalium-Ampropylfos, Edifenphos, Iprobenfos (IBP), Isoprothiolan,
Pyrazophos
Tolclofos-methyl, Biphenyl
Iodocarb, Propamocarb, Propamocarb hydrochlorid

15

Inhibitoren der Ergosterol Biosynthese, insbesondere

Fenhexamid,
Azaconazol, Bitertanol, Bromuconazol, Cyproconazol, Diclobutrazol,
Difenoconazol, Diniconazol, Diniconazol-M, Epoxiconazol, Etaconazol,
20 Fenbuconazol, Fluquinconazol, Flusilazol, Flutriafol, Furconazol, Furconazol-cis,
Hexaconazol, Imibenconazol, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanil,
Paclobutrazol, Penconazol, Propiconazol, Prothioconazol, Simeconazol,
Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triticonazol, Uniconazol,
Voriconazol, Imazalil, Imazalilsulfat, Oxpconazol, Fenarimol, Flurprimidol,
25 Nuarimol, Pyrifenox, Triforin, Pefurazoat, Prochloraz, Triflumizol, Viniconazol,
Aldimorph, Dodemorph, Dodemorphacetat, Fenpropimorph, Tridemorph,
Fenpropidin, Spiroxamin,
Naftifin, Pyributicarb, Terbinafin

30

Inhibitoren der Zellwand Synthese, insbesondere

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

Inhibitoren der Melanin Biosynthese, insbesondere

Capropamid, Diclocymet, Fenoxanil, Phtalid, Pyroquilon, Tricyclazol

5 Resistenzinduktoren, insbesondere

Acibenzolar-S-methyl, Probenazol, Tiadinil

Multisite, insbesondere

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

Fungizide mit unbekannten Mechanismus, insbesondere

Amibromdol, Benthiazol, Bethoxazin, Capsimycin, Carvon, Chinomethionat,
Chloropicrin, Cufraneb, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Debacarb,
20 Diclomezine, Dichlorophen, Dicloran, Difenzoquat, Difenzoquat Methylsulphat,
Diphenylamin, Ethaboxam, Ferimzon, flumetover, Flusulfamid, Fluopicolid,
Fluoroimid, Hexachlorobenzol, 8-Hydroxychinolinsulfat, Irumamycin,
Methasulphocarb, Metrafenon, Methyl Isothiocyanat, Mildiomycin, Natamycin,
Nickel dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Octhilinon, Oxamocarb,
25 Oxyfenthiin, Pentachlorophenol und Salze, 2-Phenylphenol und Salze, Piperalin,
Propanosin –Natrium, Proquinazid, Pyrrolnitrin, Quintozen, Tecloftalam,
Tecnazen, Triazoxid, Trichlamid, Zarilamid und 2,3,5,6-Tetrachlor-4-
(methylsulfonyl)-pyridin, N-(4-Chlor-2-nitrophenyl)-N-ethyl-4-methyl-
benzenesulfonamid, 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolecarboxamid, 2-Chlor-
30 N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid, 3-[5-(4-
Chlorphenyl)-2,3-dimethylisoxazolidin-3-yl]pyridin, cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-
1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, 2,4-Dihydro-5-methoxy-2-methyl-4-[[[1-[3-

(trifluoromethyl)-phenyl]-ethyliden]-amino]-oxy]-methyl]-phenyl]-3H-1,2,3-triazol-3-on (185336-79-2), Methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylat, 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril, Methyl 2-[[[cyclopropyl[(4-methoxyphenyl) imino]methyl]thio]methyl]-.alpha.-(methoxymethylen)- benzacetat, 4-Chlor-alpha-propinyloxy-N-[2-[3-methoxy-4-(2-propinyloxy)phenyl]ethyl]-benzacetamid, (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propinyloxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]- 3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid, 5-Chlor-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, 5-Chlor-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-N-[(1R)-1,2,2-trimethylpropyl][1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-amin, 5-Chlor-N-[(1R)-1,2-dimethylpropyl]-6-(2,4,6-trifluorophenyl) [1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-amine, N-[1-(5-Brom-3-chloropyridin-2-yl)ethyl]-2,4-dichloronicotinamid, N-(5-Brom-3-chloropyridin-2-yl)methyl-2,4-dichloronicotinamid, 2-Butoxy-6-iod-3-propyl-benzopyranon-4-on, N-[(Z)-[(cyclopropylmethoxy) imino][6-(difluormethoxy)-2,3-difluorphenyl]methyl]-2-benzacetamid, N-(3-Ethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl)-3-formylamino-2-hydroxy-benzamid, 2-[[[1-[3(1Fluor-2-phenylethyl)oxy] phenyl] ethyliden]amino]oxy]methyl]-alpha-(methoxyimino)-N-methyl-alphaE-benzacetamid, N-{2-[3-Chlor-5-(trifluormethyl)pyridin-2-yl]ethyl}-2-(trifluoromethyl)benzamid, N-(3',4'-dichlor-5-fluorbiphenyl-2-yl)-3-(difluormethyl)-1-methyl-1H-pyrazol-4-carboxamid, N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropan carboxamid, 1-[(4-Methoxyphenoxy)methyl]-2,2-dimethylpropyl-1H-imidazol-1- carbonsäure, O-[1-[(4-Methoxyphenoxy)methyl]-2,2-dimethylpropyl]-1H-imidazol- 1- carbothioic acid, 2-(2-{[6-(3-Chlor-2-methylphenoxy)-5-fluorpyrimidin-4-yl]oxy}phenyl)-2-(methoxyimino)-N-methylacetamid

25

Die agrochemischen Wirkstoffe können auch Bakterizide sein, beispielsweise Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othilidon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

30

Die vorstehend aufgeführten Fungizide (Bakterizide) sind z.B. bekannt aus „The Pesticide Manual“, 12. Auflage (2000) bis 14. Auflage (2006), The British Crop

Protection Council oder den nach den einzelnen Wirkstoffen aufgeführten Literaturstellen.

Bevorzugte Fungizide sind aus der Gruppe der Inhibitoren der Ergosterol

- 5 Biosynthese, insbesondere Prothioconazol und Tebuconazol, und aus der Gruppe der Fungizide mit unbekanntem Mechanismus, insbesondere Fluopicolid.

Die erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel enthalten in der Regel 0,01 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, der Wirkstoffe aus der Gruppe der

- 10 Fungizide. Die flächenbezogenen Aufwandmengen der Komponente (A) liegen im allgemeinen zwischen 10 und 2000 g AS/ha (AS = Aktivsubstanz, d. h. Aufwandmenge bezogen auf den aktiven Wirkstoff), bevorzugt zwischen 50 und 300 g AS/ha.

- 15 Tributoxyethylphosphat (TBEP) als Komponente (B) hat die CAS Regno: 78-51-3 und wird unter diesem Eintrag in der Fachliteratur in seinen weiteren Eigenschaften ausführlich beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel enthalten in der Regel 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-% an TBEP (B).

- 20 Die flächenbezogenen Applikationsmengen für TBEP (B) liegen im allgemeinen zwischen 2,5 und 150 g/ha, bevorzugt 20 bis 150 g/ha, besonders bevorzugt 50 bis 150 g/ha, wobei das Volumen der Spritzbrühe in der Regel zwischen 100-1000 L/ha liegt. Der Gehalt an TBEP (B) für die Herstellung einer Applikationslösung, 25 beispielsweise einer Spritzbrühe, beim Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens ist abhängig von der angestrebten flächenbezogenen Applikationsmenge pro Hektar (ha) und muss daher beim Ansatz entsprechend angepasst werden.

Gegebenenfalls kann als Komponente (C) bei der Herstellung des

- 30 erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittels und/oder der Applikation des erfindungsgemäßen Verfahrens, bevorzugt in Form von Spritzbrühen, die Zugabe eines oder mehrerer Emulgatoren notwendig sein. Geeignete Emulgatoren sind aus

der Gruppe der ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren und deren Gemische mit HLB-Werten von 10 bis 17 (z.B. Emulgator 1371B). Sie können entweder direkt und/oder durch die Formulierung der Komponenten (A) und/oder (B) zugesetzt werden.

5

Als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe (Komponente D), die in den erfindungsgemäßen, vorzugsweise flüssige Formulierungen enthalten sein können, kommen alle üblichen Formulierungshilfsmittel in Frage, wie organische Solventien, Entschäumer, von Komponente (C) verschiedene Emulgatoren, Dispergiermittel, Konservierungsmittel, Säuren und Basen, Farbstoffe, Füllstoffe und auch Wasser.

10

Als organische Solventien kommen alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht, welche die eingesetzten agrochemischen Wirkstoffe gut lösen.

Vorzugsweise genannt seien aliphatische und aromatische, gegebenenfalls

15

halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Solvesso[®], Pflanzen- und Mineralöle, wie Testbenzin, Petroleum, Alkylbenzole und Spindelöl, weiterhin Propylencarbonat, Tetrachlormethan, Chloroform, Methylenchlorid und

Dichlormethan, außerdem Ester, wie Ethylacetat, Lactate ferner Lactone, wie

Butyrolacton, außerdem Lactame, wie N-Methylpyrrolidon, N-Octylpyrrolidon, N-

20

Dodecylpyrrolidon N-Octylcaprolactam und N-Methylcaprolactam, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid sowie Tributylphosphat.

Als Entschäumer kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen vorhandene Entschäumer in Frage. Beispielhaft genannt seien

25

Silikonöle, Dispersionen von Silikonölen, Magnesiumstearat, Phosphin- und Phosphonsäuren, insbesondere Fluowet PL 80[®].

Als von Komponente (C) verschiedene Emulgatoren kommen übliche, in

Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen vorhandene oberflächenaktive

30

Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien ethoxylierte Nonylphenole, Polyethylenglykolether von linearen Alkoholen, Endgruppen-verschlossene und nicht Endgruppen-verschlossene alkoxylierte lineare und verzweigte, gesättigte und

ungesättigte Alkohole, Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Ethylenoxid- Propylenoxid-Blockcopolymere, Polyethylenglykole und Polypropylenglykole, weiterhin Fettsäureester, Endgruppen-verschlossene und nicht Endgruppen-verschlossene alkoxylierte lineare und
5 verzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Arylsulfate, ethoxylierte Arylalkylphenole, wie zum Beispiel Tristyryl-phenol-ethoxylat mit durchschnittlich 16 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül, weiterhin ethoxylierte und propoxylierte Arylalkylphenole sowie sulfatierte oder phosphatierte Arylalkylphenol-ethoxylate bzw. -ethoxy- und -propoxylate.

10

Als Dispergiermittel kommen alle üblicherweise in Pflanzenschutzmitteln für diesen Zweck eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien, neben den oben unter von Komponente (C) verschiedenen Emulgatoren genannten Verbindungen, natürliche und synthetische, wasserlösliche Polymere, wie Gelatine,
15 Stärke und Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Ligninsulfonate, Polymethacrylsäure und Co-Polymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, und außerdem auch mit Alkalimetallhydroxid neutralisierte Co-Polymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylsäureester.

20

Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln vorhandenen Substanzen in Betracht. Als Beispiele genannt seien Preventol® und Proxel®.

25

Als Farbstoffe kommen alle für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln üblichen anorganischen oder organischen Farbstoffe in Frage. Beispielhaft genannt seien Titandioxid, Farbruß, Zinkoxid und Blaupigmente.

30

Als Füllstoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien anorganische Partikel, wie Carbonate, Silikate und Oxide mit einer mittleren Teilchengröße von 0,005 bis 10 µm, besonders bevorzugt von 0,02 bis 2 µm. Beispielhaft erwähnt seien

Siliziumdioxid, sogenannte hochdisperse Kieselsäure, Kieselgele, sowie natürliche und synthetische Silikate und Alumosilikate.

Als Verbindungen, die als Emulsions-Stabilisatoren und/oder

- 5 Kristallisationsinhibitoren wirken, kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzte Substanzen in Betracht.

- Der Gehalt an den einzelnen Komponenten in den erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmitteln und die flächenbezogenen Applikationsmenge beim Einsatz
10 des erfindungsgemäßen Verfahrens kann innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden.

- Zu den für die erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmitteln mit den Komponenten (A) und (B) sowie gegebenenfalls den Komponenten (C) und/oder (D) in Frage
15 kommenden Formulierungstypen gehören prinzipiell alle Formulierungen, die auf Pflanzen oder deren Vermehrungsgut ausgebracht werden. Die zu deren Herstellung verwendeten Verfahren sind dem Fachmann allgemein geläufig und beispielsweise beschrieben in Winnacker-Küchler, „Chemische Technologie“ Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl., 1986; J.W. van Valkenburg, „Pesticide Formulations“,
20 Marcel Dekker N.Y., 1973, K. Martens, „Spray Drying Handbook“, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London, oder Mollet, Grubenmann, „Formulierungstechnik“, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2000.

- Daneben kommen für die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen
25 Verfahrens prinzipiell auch alle Formulierungstypen in Frage.

- Beispiele für Formulierungstypen sind die im „Manual on development and use of
FAO and WHO specifications for pesticides“ (FAO and WHO, 2002, appendix E)
erwähnten (jeweils Verwendung der GCPF-Formulierungskodes mit englischer
30 Abkürzung und Bezeichnung): AL Any other liquid; AP Any other powder; CF Capsule Suspension for Seed Treatment; CG Encapsulated granule; CL Contact liquid or gel; CP Contact powder; CS Capsule suspension; DC Dispersible

concentrate; DP Dustable powder; DS Powder for dry seed treatment; EC Emulsifiable concentrate; ED Electrochargeable liquid; EG Emulsifiable Granule; EO Emulsion, water in oil; EP emulsifiable powder; ES Emulsion for seed treatment; EW Emulsion, oil in water; FG Fine granule; FS Flowable concentrate for seed treatment; 5 GF Gel for Seed Treatment; GG Macrogranule; GL Emulsifiable gel; GP Flo-dust; GR Granule; GS Grease; GW Water soluble gel; HN Hot fogging concentrate; KK Combi-pack solid/liquid; KL Combi-pack liquid/liquid; KN Cold fogging concentrate; KP Combi-pack solid/solid; LA Lacquer; LS Solution for seed treatment; ME Micro-emulsion; MG Microgranule; OD Oil dispersion; OF Oil miscible flowable 10 concentrate/oil miscible suspension; OL Oil miscible liquid; OP Oil dispersible powder; PA Paste; PC Gel or paste concentrate; PO Pour-on; PR Plant rodlet; PT Pellet; SA Spot-on; SC suspension concentrate; SD suspension concentrate for direct application; SE Suspo-emulsion; SG Water soluble granule; SL Soluble concentrate; SO Spreading oil; SP Water soluble powder; SS Water soluble powder 15 for seed treatment; ST Water soluble tablet; SU Ultra-low volume (ULV) suspension; TB Tablet; TC Technical material; TK Technical concentrate; UL Ultra-low volume (ULV) liquid; WG Water dispersible granules; WP Wettable powder; WS Water dispersible powder for slurry seed treatment; WT Water dispersible tablet; XX Others.

20

Bevorzugt sind flüssige Formulierungstypen. Hierzu gehören die Formulierungstypen OD Oil dispersion; DC (GCPF-Formulierungskode für dispergierbares Konzentrat); EC (GCPF-Formulierungskode für Emulsionskonzentrat); EW (GCPF- 25 Formulierungskode für Öl-in-Wasser-Emulsion); ES (GCPF-Formulierungskode für Emulsionsbeize); FS (GCPF-Formulierungskode für Mehrphasenkonzentrat zur Saatgutbehandlung); EO (GCPF-Formulierungskode für Wasser in Öl Emulsion); ME (GCPF-Formulierungskode für Mikroemulsion); SE (GCPF-Formulierungskode für Suspoemulsion); SL (GCPF-Formulierungskode für wasserlösliches Konzentrat); CS (GCPF-Formulierungskode für Kapselsuspension) und AL (GCPF- 30 Formulierungskode für gebrauchsfertige Flüssigformulierung, sonstige Flüssigkeiten zur unverdünnten Anwendung).

Besonders bevorzugt sind Öldispersionen (syn. oil dispersion; Formulierungstyp OD) und Emulsionskonzentrate (Formulierungstyp EC).

5 In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%; der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus TBEP (B) und üblichen Formulierungsbestandteilen (Emulgator, Hilfs- und Zusatzstoffen), welches für alle Formulierungen gilt. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise
10 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
15 an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%. Bei Öldispersionen kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 50, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-% betragen.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Bekämpfung von
20 Schadorganismen, vorzugsweise schädlichen Mikroorganismen, bevorzugt Pilzen oder Bakterien, besonders bevorzugt Pilzen, wobei das erfindungsgemäße Pflanzenschutzmittel bzw. die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten, bevorzugt in einer wirksamen Menge, auf die von den Schadorganismen befallenen und bedrohten Pflanzen appliziert wird.

25 Die Erfindung betrifft weiterhin auch erfindungsgemäße Pflanzenschutzmittel und Verfahren, enthaltend mindestens die Komponenten (A) und (B), die in einer bevorzugten Ausführungsform überadditive Effekte (Synergismus) zeigen. Aufgrund der verbesserten Kontrolle der Schadorganismen durch die erfindungsgemäßen
30 Pflanzenschutzmittel und Verfahren wird es möglich, die Aufwandmenge zu senken und/oder die Sicherheitsmarge zu erhöhen. Beides ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll. Die Wahl der von den Komponenten (A) und (B) einzusetzenden

Mengen und das Verhältnis der Komponenten (A) : (B) sind dabei von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängig.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel erfolgt z.B. in der
5 Weise, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt. Handelt es sich bei dem Fungizid, im Folgenden als agrochemischer Wirkstoff bezeichnet, um eine Festsubstanz, so setzt man diesen im allgemeinen entweder in fein gemahlener Form oder in Form einer Lösung oder
10 Suspension in einem organischen Solvens oder Wasser ein. Ist der agrochemische Wirkstoff flüssig, so erübrigt sich häufig die Verwendung eines organischen Lösungsmittels. Es ist außerdem möglich, einen festen agrochemischen Wirkstoff in Form einer Schmelze einzusetzen.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens in einem
15 bestimmten Bereich variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 60°C.

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Pflanzenschutzmittel geht man im Allgemeinen so vor, dass man TBEP (B) mit einem oder mehreren der agrochemischen
20 Wirkstoffe (A) sowie gegebenenfalls mit dem Emulgator (C) und den Hilfs- und Zusatzstoffen (D) vermischt. Die Reihenfolge, in der die Komponenten miteinander vermischt werden, hängt vom jeweiligen Formulierungstyp ab.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens kommen übliche Geräte in Betracht,
25 die zur Herstellung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

Zum Einsatz des erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittels und zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können als Applikationsformen alle, dem Fachmann als gebräuchlich bekannten Verfahren verwendet werden; beispielsweise
30 genannt seien: Spritzen, Tauchen, Nebeln sowie eine Reihe spezieller Verfahren zur direkten unter- oder oberirdischen Behandlung von gesamten Pflanzen oder Teilen (Saatgut, Wurzel, Stolonen, Stengel, Stamm, Blatt), wie beispielsweise

Stamminjektion bei Bäumen oder Stengelbandagen bei perennierenden Pflanzen, und eine Reihe spezieller indirekter Applikationsverfahren.

- Die jeweilige flächen- und/oder objektbezogene Aufwandmenge der
- 5 erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel unterschiedlichster Formulierungstypen und des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Bekämpfung der genannten Schadorganismen variiert sehr stark. Im Allgemeinen werden hierfür die, dem Fachmann als gebräuchlich für das jeweilige Einsatzgebiet bekannten Applikationsmedien in den gebräuchlichen Mengen eingesetzt; wie beispielsweise
- 10 von mehreren hundert Liter Wasser pro Hektar bei Standard-Spritzverfahren über wenige Liter Öl pro Hektar bei der ‚Ultra Low Volume‘-Flugzeugapplikation bis hin zu wenigen Millilitern einer physiologischen Lösungen bei Injektionsverfahren. Die Konzentrationen der erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel in den entsprechenden Applikationsmedien variieren daher in einem weiten Bereich und
- 15 sind vom jeweiligen Einsatzgebiet abhängig. Im Allgemeinen werden Konzentrationen verwendet, die dem Fachmann als gebräuchlich für das jeweilige Einsatzgebiet bekannt sind. Bevorzugt sind Konzentrationen von 0,01 Gew.-% bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 90 Gew.-%.
- 20 Die erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel unterschiedlichster Formulierungstypen, wie auch die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens notwendigen Komponenten, können z.B. in den für Flüssigpräparate üblichen Zubereitungsformen entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser ausgebracht werden, also z.B. als Emulsionen, Suspensionen oder
- 25 Lösungen. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also z.B. durch Verspritzen, Gießen oder Injizieren.

- Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmitteln unterschiedlichster Formulierungstypen, wie auch die zur Durchführung des
- 30 erfindungsgemäßen Verfahrens notwendigen Komponenten, kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen Fungiziden und nach deren Gehalt in den Formulierungen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Förderung der Penetration von Wirkstoffen in Pflanzen wird das zu verwendende TBEP (B) in der Regel zusammen mit dem bzw. den Wirkstoffen (A) oder unmittelbar hintereinander ausgebracht, vorzugsweise in Form einer Spritzbrühe, welche TBEP (B) in erfindungsgemäßen Mengen und den oder die Wirkstoffe (A) in wirksamen Mengen und gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren (C) enthält. Zusätzlich können weitere übliche Hilfs- und Zusatzmittel zugesetzt werden. Die Spritzbrühe wird bevorzugt auf Basis von Wasser und/oder einem Öl, z.B. einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff wie Kerosin oder Paraffin hergestellt. Dabei können die Komponenten für das erfindungsgemäße Verfahren entweder als Tankmischung oder über eine „Fertig-Formulierung“ ("ready-to-use formulation"; Co-Formulierung) realisiert werden.

Im Falle von schädlichen Mikroorganismen ist das Aufbringen auf vor diesen Schadorganismen zu schützende Pflanzen bevorzugt. Verfahren zur therapeutischen Anwendung bei Mensch und Tier sind dabei ausgeschlossen.

Die erfindungsgemäß behandelten Pflanzen sind alle Arten von Kulturpflanzen. Was den Schutz von Kulturpflanzen durch Applikation von Fungiziden betrifft, ist die Anwendung in wirtschaftlich bedeutenden, beispielsweise auch transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z.B. von Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais, oder auch Kulturen von Erdnuss, Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel, sowie die erfindungsgemäßen Verfahren, weisen eine Reihe von Vorteilen auf. So wird die allgemeine Penetration der Wirkstoffe in das Pflanzengewebe durch TBEP deutlich verbessert. Das schnellere Einsetzen der Penetration bewirkt somit auch eine höhere Regenfestigkeit. Gleichzeitig ist die Penetration bei niedrigeren Temperaturen (beispielsweise kleiner 15° C) verbessert. Im Hinblick auf die Kulturpflanzenverträglichkeit erwies sich in Versuchen TBEP als verträglicher als

andere Alkylester-Additive. Insgesamt ermöglicht die Verwendung von TBEP damit Einsparungen an den eingesetzten Wirkstoffen. Daneben ist TBEP weniger belastend für die Umwelt, da es über eine reduzierte Flüchtigkeit verfügt.

- 5 Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiele

10 Penetrationstest

In diesem Test wurde die Penetration von Wirkstoffen durch enzymatisch isolierte Kutikeln von Apfelbaumblättern gemessen. Die Kutikeln repräsentieren alle grünen Pflanzenteile, wie Blattspreite, Blattstiel, Stengel, Stamm, Hypokotyl und viele
15 Früchte.

Verwendet wurden Blätter, die in voll entwickeltem Zustand von Apfelbäumen der Sorte Golden Delicious abgeschnitten wurden. Die Isolierung der Kutikeln erfolgte in der Weise, dass

20

- zunächst auf der Unterseite mit Farbstoff markierte und ausgestanzte Blattscheiben mittels Vakuuminfiltration mit einer auf einen pH-Wert zwischen 3 und 4 gepufferten Pectinase-Lösung (0,2 bis 2 Gew.-%ig) gefüllt wurden,

25

- dann Natriumazid hinzugefügt wurde und
- die so behandelten Blattscheiben bis zur Auflösung der ursprünglichen Blattstruktur und zur Ablösung der nicht zellulären Kutikula stehen gelassen wurden.

30

Danach wurden nur die von Spaltöffnungen und Haaren freien Kutikeln der Blattoberseiten weiter verwendet. Sie wurden mehrfach abwechselnd mit Wasser

und einer Pufferlösung vom pH-Wert 7 gewaschen. Die erhaltenen sauberen Kutikel wurden schließlich auf Teflonplättchen aufgezogen und mit einem schwachen Luftstrahl geglättet und getrocknet.

- 5 Im nächsten Schritt wurden die so gewonnenen Kutikelmembranen für Membran-Transport-Untersuchungen in Diffusionszellen (= Transportkammern) aus Edelstahl eingelegt. Dazu wurden die Kutikeln mit einer Pinzette mittig auf die mit Silikonfett bestrichenen Ränder der Diffusionszellen platziert und mit einem ebenfalls gefetteten Ring verschlossen. Die Anordnung wurde so gewählt, dass die
- 10 morphologische Außenseite der Kutikeln nach außen, also zur Luft, gerichtet war, während die ursprüngliche Innenseite dem Inneren der Diffusionszelle zugewandt war. Die Diffusionszellen waren mit Wasser bzw. mit einem Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel gefüllt.
- 15 Zur Bestimmung der Penetration wurden jeweils 10 µl einer Spritzbrühe der in den Beispielen genannten Zusammensetzung auf die Außenseite einer Kutikula appliziert.

- In den Spritzbrühen wurden jeweils die unten in den Tabellen aufgelisteten
- 20 Lösungsmittel (Leitungswasser oder einem Gemisch aus Aceton 20 Gew.-% / Leitungswasser 80 Gew.-%) verwendet.

- Nach dem Auftragen der Spritzbrühen ließ man jeweils das Lösungsmittel verdunsten, drehte dann jeweils die Kammern um und stellte sie in thermostatisierte
- 25 Wannen, wobei auf die Außenseite der Kutikula Luft mit einer definierten Temperatur und Luftfeuchtigkeit geblasen wurde. Die einsetzende Penetration fand daher bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % und einer eingestellten Temperatur von 20 bzw. 25 °C statt. Die Wirkstoffpenetration wurde mit radioaktiv markiertem Wirkstoff gemessen.

Tabelle 1: Förderung der Penetration verschiedener Fungizide* durch TBEP im Vergleich zur Kontrolle

Wirkstoff ohne/mit TBEP	% Penetration (nach Stunden)**	% Penetration (nach Stunden)**
Fungizid 0,3 g/l Prothioconazol (A)	0,04 (3)	0,6 (24)
0,3 g/l Prothioconazol (A) + 2,0 g/l TBEP (B)	3,8 (3)	24,4 (24)
Fungizid 0,3 g/l Fluopicolid (A)	0,1 (3)	0,6 (24)
0,3 g/l Fluopicolid (A) + 2,0 g/l TBEP (B)	8,5 (3)	18,8 (24)

* Wirkstoff gelöst in einem Gemisch aus Aceton/ Leitungswasser (20/80 Gew.-%);

** Mittelwerte aus 4-8 Wiederholungen für die Penetration durch Apfelblattkutikeln

- 5 (T = 20-25°C, rel. Luftfeuchte 56-60 %); Prothioconazol (Hersteller Bayer CropScience), Fluopicolid (2,6-dichloro-N-[[3-chloro-5-(trifluoromethyl)-2-pyridinyl]methyl]benzamide, Hersteller Bayer CropScience).

- 10 Wie anhand der in der Tabelle 1 aufgeführten Beispiele zu erkennen ist, führt TBEP zu einer beträchtlichen Aufnahmesteigerung der Wirkstoffe.

Tabelle 2: Vergleichsversuche verschiedener Verbindungen als Penetrationsförderer des fungiziden Wirkstoffs Tebuconazol *

Wirkstoff ohne/mit Penetrationsförderer ***	% Penetration (nach 3 Stunden)**	% Penetration (nach 24 Stunden)**
Fungizid 0,3 g/l Tebuconazol (A)	0,9	1,1
0,3 g/l Tebuconazol (A) + 2,0 g/l TBP (B)	23	52
0,3 g/l Tebuconazol (A) + 2,0 g/l TPP (B)	9	31
0,3 g/l Tebuconazol (A) + 2,0 g/l TBEP (B)	37	61

* Wirkstoff gelöst in einem Gemisch aus Aceton/ Leitungswasser (20/80 Gew.-%); **

Mittelwerte aus 4-8 Wiederholungen für die Penetration durch Apfelblattkutikeln (T =

5 20-25°C, rel. Luftfeuchte 56-60 %); Tebuconazol (Hersteller Bayer CropScience); ***

TBP = Tributylphosphat und TPP = Tripropylphosphat (Stand der Technik: EP 579052 A2); TBEP = Tributoxyethylphosphat (erfindungsgemäß).

- 10 Wie anhand der in Tabelle 2 aufgeführten Beispiele zu erkennen ist, führt das erfindungsgemäße TBEP zu einer vorteilhaft höheren Aufnahmesteigerung von Wirkstoffen als die Penetrationsförderer des Standes der Technik. Dieses Ergebnis ist überraschend und war in Hinblick auf den Stand der Technik nicht zu erwarten.

Patentansprüche

1. Pflanzenschutzmittel, enthaltend die Komponenten
 - (A) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der Fungizide, mit Ausnahme des Fungizids Prochloraz,
 - (B) Tributoxyethylphosphat (TBEP),
 - (C) gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren und deren Gemische mit HLB-Werten von 10 bis 17, und
 - (D) gegebenenfalls einen oder mehrere weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.
2. Verwendung der Komponenten eines Pflanzenschutzmittels gemäß Anspruch 1, welches auf die von den Schadorganismen befallenen und bedrohten Pflanzen appliziert wird.
3. Herstellung des Pflanzenschutzmittels gemäß Anspruch 1, wobei man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt.
4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, wobei man die Komponenten eines Pflanzenschutzmittels gemäß Anspruch 1, auf die von den Schadorganismen befallenen und bedrohten Pflanzen appliziert wird.
5. Verfahren zur Förderung der Penetration, wobei man die Komponenten
 - (A) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der Fungizide,
 - (B) Tributoxyethylphosphat (TBEP) und
 - (C) gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren und deren Gemische mit HLB-Werten von 10 bis 17,gleichzeitig oder sequentiell auf die von den Schadorganismen befallenen und bedrohten Pflanzen appliziert.

6. Verwendung des Verfahrens gemäß Anspruch 5, wobei man die Komponenten gleichzeitig oder sequentiell auf die von den Schadorganismen befallenen und bedrohten Pflanzen appliziert.

5

7. Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, wobei das Verfahren gemäß Anspruch 5, auf die von den Schadorganismen befallenen und bedrohten Pflanzen appliziert wird.