(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
7. Juni 2007 (07.06.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/062748 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/010979

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. November 2006 (16.11.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 056 744.4
29. November 2005 (29.11.2005) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BAYER CROPSCIENCE GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHNABEL, Gerhard** [DE/DE]; Amselweg 10, 63820 Elsenfeld (DE). **HAASE, Detlev** [DE/DE]; Drosselweg 3, 65929 Frankfurt a.M. (DE). **FRISCH, Gerhard** [DE/DE]; Westerwaldstrasse 7, 61273 Wehrheim (DE). **BOMMEL, Martin** [DE/DE]; Niederhofheimer Weg 15, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, 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, LV, LY, MA, MD, 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, 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 veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIQUID FORMULATIONS CONTAINING DIALKYL SULFOSUCCINATE AND HYDROXYPHENYLPYRUVATE DIOXYGENASE INHIBITORS

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGE FORMULIERUNGEN ENTHALTEND DIALKYLSULFOSUCCINATE UND INHIBITOREN DER HYDROXYPHENYLPYRUVAT-DIOXYGENASE

(57) Abstract: The invention relates to liquid formulations containing herbicide active ingredients from the group of HPPD inhibitors, dialkyl sulfosuccinates, surfactants and solvents. The invention also relates to liquid formulations containing A) at least one HPPD inhibitor, B) at least one dialkyl sulfosuccinate, C) at least one other surfactant, D) at least one solvent, E) other adjuvants and additives, and F) at least one agrochemical active ingredient different from A). The liquid formulations are suitable for using in the field of plant protection.

(57) Zusammenfassung: Flüssige Formulierungen enthaltend herbizide Wirkstoffe aus der Gruppe der HPPD Inhibitoren, Dialkylsulfosuccinate, Tenside und Lösungsmittel. Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Formulierungen enthaltend A) einen oder mehrere HPPD Inhibitoren, B) ein oder mehrere Dialkylsulfosuccinate, C) ein oder mehrere weitere Tenside, D) ein oder mehrere Lösungsmittel, E) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, und F) einen oder mehrere von A) verschiedene agrochemische Wirkstoffe. Die flüssigen Formulierungen eignen sich für den Einsatz im Bereich des Pflanzenschutzes.

WO 2007/062748 A2

Beschreibung

Flüssige Formulierungen enthaltend Dialkylsulfosuccinate und Inhibitoren der Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Pflanzenschutzmittel-formulierungen. Insbesondere betrifft die Erfindung flüssige Formulierungen enthaltend Dialkylsulfosuccinate und herbizide Wirkstoffe, die als Inhibitoren der Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase (HPPD) bekannt sind.

Herbizide Wirkstoffe werden üblicherweise nicht in ihrer reinen Form eingesetzt. In Abhängigkeit von dem Anwendungsgebiet und der Anwendungsart, sowie von physikalischen, chemischen und biologischen Parametern werden die Wirkstoffe in Mischung mit üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen als Wirkstoffformulierung eingesetzt. Auch die Kombinationen mit weiteren Wirkstoffen zur Erweiterung des Wirkungsspektrum und/oder zum Schutz der Kulturpflanzen (z.B. durch Safener, Antidote) sind bekannt.

Formulierungen von herbiziden Wirkstoffen sollten im Allgemeinen eine hohe chemische und physikalische Stabilität, eine gute Applizierbarkeit und Anwenderfreundlichkeit und eine breite biologische Wirkung mit hoher Selektivität aufweisen.

Aus der Reihe der Inhibitoren der Hydroxyphenylpyruvat-Dioxygenase sind Isoxaflutole, Sulcotrione und Mesotrione seit einiger Zeit kommerziell erhältlich. Als Formulierungen dieser Wirkstoffe sind bereits Suspensionskonzentrate beziehungsweise wasserdispergierbare Granulate bekannt, siehe beispielsweise "The Pesticide Manual" 13. Auflage (2003), The British Crop Protection Council.

Je nach Anwendungszweck werden anwenderseits auch flüssige Formulierungen, in denen die Komponenten vollständig oder nahezu vollständig gelöst sind, verlangt. Diese können jedoch nicht ohne weiteres von allen Wirkstoffen hergestellt werden,

da oft eine mangelnde Löslichkeit in Lösungsmitteln und/oder mangelnde chemische Stabilität des Wirkstoffs eine Formulierung als flüssige Formulierung nicht möglich erscheinen lässt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, flüssige Formulierungen für Wirkstoffe aus der Reihe der HPPD Inhibitoren bereit zu stellen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch flüssige Formulierungen, die neben HPPD Inhibitoren noch Dialkylsulfosuccinate, weitere Tenside und bestimmte Lösungsmittel enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit flüssige Formulierungen enthaltend

A) einen oder mehrere herbizide Wirkstoffe aus der Gruppe der HPPD Inhibitoren,
B) ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der Dialkylsulfosuccinate,
C) ein oder mehrere weitere von B) verschiedene Tenside, und
D) ein oder mehrere Lösungsmittel,

wobei das Molverhältnis HPPD Inhibitor zu Dialkylsulfosuccinat kleiner gleich 1 zu 6 beträgt.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen zeigen eine hervorragende Lagerstabilität und neigen nicht zur Bildung ungelöster Bestandteile.

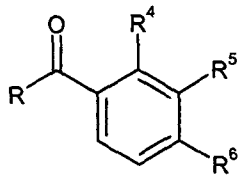
Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen können gegebenenfalls neben den Komponenten A) bis D) noch Hilfs- und Zusatzstoffe als weitere Komponenten enthalten, z.B.:

E) übliche Formulierungs-Hilfsmittel wie Entschäumer, Verdunstungshemmer, Riechstoffe, Farbstoffe, Frostschutz- oder Konservierungsmittel, und
F) einen oder mehrere weitere von A) verschiedene agrochemische Wirkstoffe wie Herbizide, Insektizide, Fungizide, Safener, Wachstumsregulatoren oder Düngemittel.

Als flüssige Formulierungen kommen beispielsweise emulgierbare Konzentrate (EC), Mikroemulsionen, Mikroemulsionskonzentrate, konzentrierte Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Suspoemulsionen, Dispersionen auf Ö-Basis (OD) und ölmischbare Lösungen (OL) in Frage. Emulgierbare Konzentrate sind bevorzugt.
Diese Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden 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.

Die HPPD Inhibitoren besitzen ein acides Proton, das durch eine Base entfernt werden kann. Die so erhältlichen Salze der HPPD Inhibitoren sind ebenfalls in den erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen als Komponente A) geeignet. Geeignete Basen sind beispielsweise Ammoniak, die Hydroxide, Carbonate und Hydrogencarbonate von Zink, Alkali- und Erdalkalimetallen, wie Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium, und organische Basen der Formel $NR^1R^2R^3$, worin R^1, R^2 und R^3 jeweils (C_1-C_{20})-Alkyl, (C_2-C_{20})-Alkenyl oder (C_3-C_{20})-Alkinyl, und R^2 und R^3 darüberhinaus auch Waserstoff bedeuten können. Bevorzugt sind die Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese flüssigen Formulierungen HPPD Inhibitoren der Formel (I),



(I)

worin

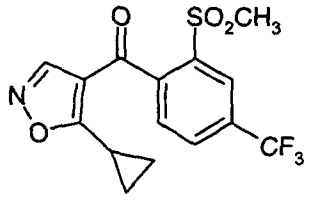
R bedeutet Cyclohexan-1,3-dion-2-yl, 5-Hydroxy-1H-pyrazol-4-yl oder Isoxazol-4-yl, wobei diese drei Ringe unsubstituiert oder durch ein oder zwei Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl und Cyclopropyl substituiert sind;

R^4 bedeutet Methyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Trifluormethyl, Methylsulfonyl, Chlor oder Brom;

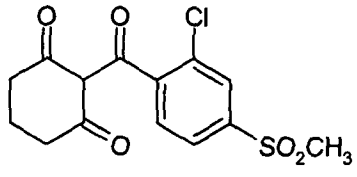
R^5 bedeutet Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Trifluormethyl, Chlor, Brom, 2,2,2-Trifluoroethoxymethyl oder 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl;

R^6 bedeutet Chlor, Brom, Trifluormethoxy, Trifluormethyl oder Methylsulfonyl.

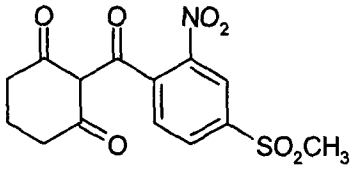
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten diese flüssigen Formulierungen HPPD Inhibitoren A-1 bis A-6:



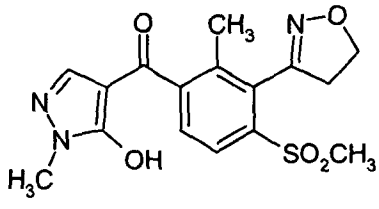
A-1 (Isoxaflutole)



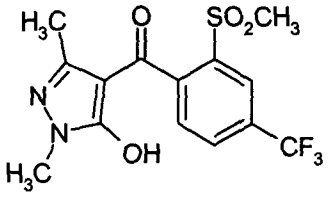
A-2 (Sulcotrione)



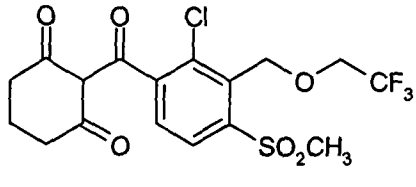
A-3 (Mesotrione)



A-4 (Topramezone)



A-5 (Pyrasulfotole)



A-6

Die als Komponente A) enthaltenen HPPD Inhibitoren sind beispielsweise aus WO1996/26206, WO 00/21924, WO 01/74785, aus "The Pesticide Manual" 13. Auflage (2003), The British Crop Protection Council und von der Webseite http://www.hclrss.demon.co.uk bekannt und teilweise bereits kommerziell erhältlich.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen

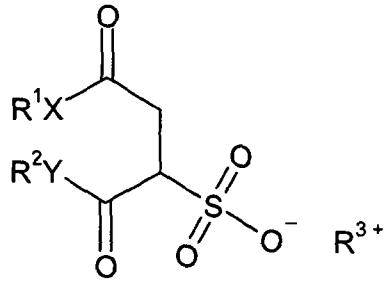
A) 0,1 bis 50% eines oder mehrerer HPPD Inhibitoren,
B) 1 bis 50% eines oder mehrerer Dialkylsulfosuccinate,
C) 2 bis 40% eines oder mehrerer weiterer Tenside,
D) 5 bis 80% eines oder mehrerer Lösungsmittel,
E) 0 bis 25% weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, und
F) 0 bis 50% eines oder mehrerer weiterer von A) verschiedene agrochemische Wirkstoffe.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten diese flüssigen Formulierungen

A) 0,5 bis 25% eines oder mehrerer HPPD Inhibitoren,
B) 2 bis 25% eines oder mehrerer Dialkylsulfosuccinate,
C) 5 bis 25% eines oder mehrerer weiterer Tenside,
D) 10 bis 80% eines oder mehrerer Lösungsmittel,
E) 0 bis 20% weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, und
F) 0 bis 40% eines oder mehrerer weiterer von A) verschiedene agrochemische Wirkstoffe.

Alle %-Angaben sind Gewichtsprozente.

Geeignete Dialkylsulfosuccinate B) sind solche der allgemeinen Formel (II):



(II)

worin

R^1,R^2 unabhängig voneinander gleich oder verschieden Wasserstoff, ein unsubstituierter oder substituierter C_1-C_{30}-Kohlenwasserstoffrest wie C_1-C_{30}-Alkyl, oder ein (Poly) Alkylenoxidaddukt bedeuten,

R^{3+} ein Kation ist, z.B. ein Metallkation wie ein Alkali- oder Erdalkalimetallkation, ein Ammoniumkation wie $^+NH_4$, Alkyl-, Alkylaryl- oder Poly(arylalkyl)phenyl-ammoniumkation oder deren (Poly) Alkylenoxidaddukte, oder ein aminoterminiertes (Poly) Alkylenoxidaddukt, und

X,Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden O oder $^+NR^4$

bedeuten, worin R^4 Wasserstoff, ein unsubstituierter oder substituierter C_1-C_{30}-Kohlenwasserstoffrest wie C_1-C_{30}-Alkyl, C_1-C_{30}-Alkyl-C_6-C_{14}-Aryl oder Poly(C_6-C_{14}-Aryl-C_1-C_{30}-Alkyl)phenyl, Dicarboxyethyl oder ein (Poly) Alkylenoxidaddukt ist.

Beispiele kommerziell erhältlicher und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugter Sulfosuccinate B) sind nachfolgend aufgeführt:
Natrium-Dialkylsulfosuccinate, z.B. Na-Diisooctylsulfosuccinat, kommerziell beispielsweise in Form der Aerosol®-Marken (Cytec), der Agrilan®- oder Lankropol®-Marken (Akzo Nobel), der Empimin®-Marken (Albright&Wilson), der Cropol®-Marken (Croda), der Lutensit®-Marken (BASF) oder der Imbirol®-, Madeol®- oder Polirol®-Marken (Cesalpinia) erhältlich, oder Natrium-Di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate kommerziell beispielsweise in der Form der Triton® Marken (Union Carbide) wie Triton® GR-5M und Triton® GR-7ME erhältlich.

Dinatrium-Alkoholpolyethylenglykolethersemisulfosuccinat, kommerziell beispielsweise in Form der Aerosol®-Marken (Cytec), der Marlinat®- oder Sermul®-Marken (Condea), der Empicol®-Marken (Albright&Wilson), der Secosol®-Marken (Stepan), der Geropon®-Marken (Rhodia), der Disponil®- oder Texapon®-Marken (Cognis) oder der Rolpon®-Marken (Cesalpinia) erhältlich,

Dinatrium-N-Alkylsulfosuccinamat, kommerziell beispielsweise in Form der Aerosol®-Marken (Cytec), der Rewopol®- oder Rewoderm®-Marken (Rewo), der Empimin®-Marken (Albright&Wilson), der Geropon®-Marken (Rhodia) oder der Polirol®-Marken (Cesalpinia) erhältlich,

Dinatrium-Fettsäureamidpolyethylenglykolethersemisulfosuccinat, kommerziell beispielsweise in Form der Elfanol®- oder Lankropol®-Marken (Akzo Nobel), der Rewoderm®-, Rewocid®- oder Rewopol®-Marken (Rewo), der Emcol®-Marken (Witco), der Standapol®-Marken (Cognis) oder der Rolpon®-Marken (Cesalpinia) erhältlich, und

Tetranatrium-N-(1,2-dicarboxyethyl)-N-Octadecyl-sulfosuccinamat, kommerziell beispielsweise in Form von Aerosol 22®- (Cytec) erhältlich.

Geeignete Tenside C) sind z.B. Tenside auf nichtaromatischer Basis, z.B. auf Heterocyclen-, Olefin-, Aliphaten- oder Cycloaliphatenbasis, beispielsweise oberflächenaktive mit einer oder mehreren Alkylgruppen substituierte und nachfolgend derivatisierte, z.B. alkoxylierte, sulfatierte, sulfonierte oder phosphatierte Pyridin-, Pyrimidin-, Triazin-, Pyrol-, Pyrolidin-, Furan-, Thiophen-, Benzoxazol-, Benzthiazol- und Triazolverbindungen, und/oder Tenside auf aromatischer Basis, z.B. mit einer oder mehreren Alkylgruppen substituierte und nachfolgend derivatisierte, z.B. alkoxylierte, sulfatierte, sulfonierte oder phosphatierte Benzole oder Phenole. Die Tenside C) sind im allgemeinen in der Lösungsmittelphase löslich und geeignet, diese - zusammen mit darin gelösten Wirkstoffen - bei Verdünnung mit

Wasser (zur Spritzbrühe) zu emulgieren. Die erfindungsgemäßen Formulierungen können z.B. nicht aromatische oder aromatische Tenside oder Mischungen von nichtaromatischen und aromatischen Tensiden enthalten.

Beispiele für Tenside C) sind nachfolgend aufgeführt, worin EO für Ethylenoxid-Einheiten, PO für Propylenoxid-Einheiten und BO für Butylenoxid-Einheiten steht:

C1) C_{10}-C_{24}-Alkohole, die alkoxyliert sein können, z.B. mit 1 - 60 Alkylenoxideinheiten, vorzugsweise 1-60 EO und/oder 1-30 PO und/oder 1-15 BO in beliebiger Reihenfolge. Die terminalen Hydroxygruppen dieser Verbindungen können durch einen Alkyl-,Cycloalkyl-oder Acylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen endgruppen verschlossen sein. Beispiele für derartige Verbindungen sind:
Genapol®C-,L-,O-,T-,UD-,UDD-,X-Produkte von Clariant, Plurafac®- und Lutensol®A-,AT-,ON-,TO-Produkte von BASF, Marlipal®24- und O13 Produkte von Condea, Dehypon®-Produkte von Henkel, Ethylan®-Produkte von Akzo-Nobel wie Ethylan CD 120.

C2) Anionische Derivate der unter C1) beschriebenen Produkte in Form von Ethercarboxylaten, Sulfonaten, Sulfaten und Phosphaten und deren anorganischen (z.B Alkali und Erdalkali) und organischen Salzen (z.B. auf Amin- oder Alkanolaminbasis) wie Genapol®LRO, Sandopan®-Produkte, Hostaphat/Hordaphos®-Produkte von Clariant. Copolymere bestehend aus EO,PO und/oder BO Einheiten wie zum Beispiel Blockcopolymere wie die Pluronic®-Produkte von der BASF und die Synperonic®-Produkte von Uniquema mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10^8. Alkylenoxydaddukte von C_1 - C_9 Alkoholen wie Atlox®5000 von Uniquema oder Hoe®-S3510 von Clariant.

C3) Fettsäure- und Triglyceridalkoxylate wie die Serdox®NOG-Produkte von Condea oder alkoxylierte Pflanzenöle wie Sojaöl, Rapsöl, Maiskeimöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Leinöl, Kokosöl, Palmöl, Distelöl, Walnussöl, Erdnussöl, Olivenöl oder Rhizinusöl, insbesondere Rapsöl, wobei unter den Pflanzenölen auch deren Umesterungsprodukte verstanden werden, z.B.

Alkylester wie Rapsölmethylester oder Rapsölethylester, beispielsweise die Emulsogen®-Produkte von Clariant, Salze von aliphatischen,cycloaliphatischen und olefinischen Carbonsäuren und Polycarbonsäuren, sowie Alpha-Sulfofettsäureester wie von Henkel erhältlich.

C4) Fettsäureamidalkoxylate wie die Comperlan®-Produkte von Henkel oder die Amam®-Produkte von Rhodia. Alkylenoxydaddukte von Alkindiolen wie die Surfynol®-Produkte von Air Products. Zuckerderivate wie Amino- und Amidozucker von Clariant,Glukitole von Clariant, Alkylpolyglycoside in Form der APG®-Produkte von Henkel oder wie Sorbitanester in Form der Span®- oder Tween®-Produkte von Uniquema oder Cyclodextrinester oder -ether von Wacker.

C5) Oberflächenaktive Cellulose- und Algin-, Pektin- und Guarderivate wie die Tylose®-Produkte von Clariant,die Manutex®-Produkte von Kelco und Guarderivate von Cesalpina. Alkylenoxydaddukte auf Polyolbasis wie Polyglykol®-Produkte von Clariant. Grenzflächenaktive Polyglyceride und deren Derivate von Clariant.

C6) Alkansulfonate, Paraffin- und Olefinsulfonate wie Netzer IS®, Hoe®S1728, Hostapur®OS, Hostapur®SAS von Clariant.

C7) Alkylenoxidaddukte von Fettaminen, quartäre Ammonium-Verbindungen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen (C_8-C_{22}) wie z.B. die Genamin®C,L,O,T-Produkte von Clariant.

C8) Oberflächenaktive, zwitterionische Verbindungen wie Tauride, Betaine und Sulfobetaine in Form von Tegotain®-Produkte von Goldschmidt, Hostapon®T- und Arkopon®T-Produkte von Clariant.

C9) Oberflächenaktive Verbindungen auf Silikon- bzw Silanbasis wie die Tegopren®-Produkte von Goldschmidt und die SE®-Produkte von Wacker,

sowie die Bevaloid®- ,Rhodorsil®- und Silcolapse®-Produkte von Rhodia (Dow Corning, Reliance, GE, Bayer).

C10) Per- oder polyfluorierte oberflächenaktive Verbindungen wie Fluowet®-Produkte von Clariant, die Bayowet®-Produkte von Bayer, die Zonyl®-Produkte von DuPont und Produkte dieser Art von Daikin und Asahi Glass.

C11) Grenzflächenaktive Sulfonamide z.B. von Bayer.

C12) Grenzflächenaktive Polyacryl- und Polymethacrylderivate wie die Sokalan®-Produkte von der BASF.

C13) Oberflächenaktive Polyamide wie modifizierte Gelatine oder derivatisierte Polyasparginsäure von Bayer und deren Derivate.

C14) Tensidische Polyvinylverbindungen wie modifiziertes Polyvinylpyrollidon wie die Luviskol®-Produkte von BASF und die Agrimer®-Produkte von ISP oder die derivatisierten Polyvinylacetate wie die Mowilith®-Produkte von Clariant oder die -butyrate wie die Lutonal®-Produkte von der BASF,die Vinnapas®- und die Pioloform®-Produkte von Wacker oder modifizierten Polyvinylalkohole wie die Mowiol®-Produkte von Clariant.

C15) Oberflächenaktive Polymere auf Basis von Maleinsäureanhydrid und/oder Umsetzungsprodukten von Maleinsäureanhydrid, sowie Maleinsäureanhydrid und/oder Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid beinhaltende Copolymere wie die Agrimer®-VEMA-Produkte von ISP.

C16) Oberfächenaktive Derivate von Montan-, Polyethylen-, und Polypropylenwachsen wie die Hoechst®-wachse oder die Licowet®-Produkte von Clariant.

C17) Oberflächenaktive Phosphonate und Phosphinate wie Fluowet®-PL von Clariant.

C18) Poly- oder perhalogenierte Tenside wie beispielsweise Emulsogen®-1557 von Clariant.

C19) Phenole, die alkoxyliert sein können, beispielsweise Phenyl-(C_1-C_4)alkyl-ether oder (poly)alkoxylierte Phenole [= Phenol-(poly)alkylenglykolether], beispielsweise mit 1 bis 50 Alkylenoxy-Einheiten im (Poly)alkylenoxyteil, wobei der Alkylenteil vorzugsweise jeweils 1 bis 4 C-Atome aufweist, vorzugsweise mit 3 bis 10 mol Alkylenoxid umgesetztes Phenol, (Poly)alkylphenole oder (Poly)alkylphenolalkoxylate [= Polyalkylphenol-(poly)alkylenglykolether], beispielsweise mit 1 bis 12 C-Atomen pro Alkylrest und 1 bis 150 Alkylenoxy-Einheiten im Polyalkylenoxyteil, vorzugsweise mit 1 bis 50 mol Ethylenoxid umgesetztes Tri-n-butylphenol oder Triisobutylphenol, Polyarylphenole oder Polyarylphenolalkoxylate [= Polyarylphenol-(poly)alkylenglykolether], beispielsweise Tristyrylphenolpolyalkylenglykolether mit 1 bis 150 Alkylenoxy-Einheiten im Polyalkylenoxyteil, vorzugsweise mit 1 bis 50 mol Ethylenoxid umgesetztes Tristyrylphenol.

C20) Verbindungen, die formal die Umsetzungsprodukte der unter C19) beschriebenen Moleküle mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure darstellen und deren mit geeigneten Basen neutralisierte Salze, beispielsweise der saure Phosphorsäureester des dreifach ethoxylierten Phenols, der saure Phosphorsäureester eines mit 9 mol Ethylenoxid umgesetzten Nonylphenols und der mit Triethanolamin neutralisierte Phosphorsäureester des Reaktionsproduktes von 20 mol Ethylenoxid und 1 mol Tristyrylphenol.

C21) Benzolsulfonate wie Alkyl- oder Arylbenzolsulfonate, z.B. saure und mit geeigneten Basen neutralisierte (Poly)alkyl- und (Poly)aryl-benzolsulfonate, beispielsweise mit 1 bis 12 C-Atomen pro Alkylrest bzw. mit bis zu 3 Styroleinheiten im Polyarylrest, vorzugsweise (lineare)

Dodecylbenzolsulfonsäure und deren öl-lösliche Salze wie beispielsweise das Calciumsalz oder das Isopropylammoniumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Bei den Alkylenoxyeinheiten sind Ethylenoxy-, Propylenoxy- und Butylenoxy-einheiten, insbesondere Ethylenoxyeinheiten bevorzugt.

Beispiele für Tenside aus der Gruppe der Tenside auf nichtaromatischer Basis sind die Tenside der vorstehend genannten Gruppen c1) bis c18), vorzugsweise der Gruppen C1), C2), C6) und C7). Beispiele für Tenside aus der Gruppe der Tenside auf Aromatenbasis sind die Tenside der vorstehend genannten Gruppen C19) bis C21) vorzugsweise mit 4 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetztes Phenol, kommerziell beispielsweise in Form der Agrisol®-Produkte (Akcros) erhältlich,
mit 4 bis 50 mol Ethylenoxid umgesetztes Triisobutylphenol, kommerziell beispielsweise in Form der Sapogenat® T-Produkte (Clariant) erhältlich,
mit 4 bis 50 mol Ethylenoxid umgesetztes Nonylphenol, kommerziell beispielsweise in Form der Arkopal®-Produkte (Clariant) erhältlich, mit 4 bis 150 mol Ethylenoxid umgesetztes Tristyrylphenol, beispielsweise aus der Soprophor®-Reihe wie Soprophor® FL, Soprophor® 3D33, Soprophor® BSU, Soprophor® 4D-384, Soprophor® CY/8 (Rhodia), und saures (lineares) Dodecylbenzolsulfonat, kommerziell beispielsweise in Form der Marlon®-Produkte (Hüls) erhältlich.

Bevorzugte Tenside C) sind z.B. alkoxylierte C_{10}-C_{24}-Alkohole (C1) und deren anionische Derivate (C2) wie Sulfate, Sulfonate und Phosphate, alkoxylierte Pflanzenöle (C3), alkoxylierte Phenole (C19) und deren Umsetzungprodukte mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure (C20) und Alkylbenzolsulfonate (C21).

Geeignete Lösungsmittel D) sind beispielsweise unpolare, polare protische oder aprotisch dipolare Lösungsmittel und deren Mischungen. Beispiele für solche Lösungsmittel sind

- aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Mineralöle, Paraffine oder Toluol, Xylole und Naphthalinderivate, insbesondere 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, C_6-C_{16}-Aromatengemische wie z.B. die Solvesso®-Reihe

(ESSO) mit den Typen Solvesso® 100 (Kp. 162-177 °C), Solvesso® 150 (Kp. 187-207 °C) und Solvesso® 200 (Kp. 219-282 °C) und 6-20C-Aliphaten, die linear oder cyclisch sein können, wie die Produkte der Shellsol®-Reihe, Typen T und K oder BP-n Paraffine,

- halogenierte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid bzw. Chlorbenzol,
- Mono- und/oder polybasische Ester wie z.B. Triacetin (Essigsäuretriglycerid), Butyrolacton, Propylencarbonat, Triethylcitrat und Phthalsäure-(C_1-C_{22})alkylester, speziell Phthalsäure(C_4-C_8)alkylester,
- Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan, Alkylenglykolmonoalkylether und -dialkylether wie z.B. Propylenglykolmonomethylether, speziell Dowanol® PM (Propylenglykolmonomethylether), Propylen-glykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether, Diglyme und Tetraglyme,
- Ketone z.B. mit Wasser mischbare Ketone wie Aceton, oder mit Wasser nicht mischbare Ketone wie Cyclohexanon oder Isophoron,
- Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril und Benzonitril,
- Sulfoxide und Sulfone wie Dimethylsulfoxid (DMSO) und Sulfolan sowie
- Öle natürlicher Herkunft, z.B. Pflanzenöle wie Maiskeimöl und Rapsöl und deren Umesterungsprodukte wie Rapsölmethylester, und
- Wasser.

Bevorzugte weitere organische Lösungsmittel sind insbesondere aromatische Lösungsmittel wie die Solvesso®-Reihe von Exxon, Acetophenon und mit Wasser mischbare Ketone wie Aceton.

Die flüssigen Formulierungen können auch weitere agrochemische Wirkstoffe E) wie Herbizide, Fungizide, Insektizide, Safener sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat, Harnstoff oder Mischungen davon, und/oder Wachstumsregulatoren enthalten. Diese Wirkstoffe sind dem Fachmann z.B. aus "The Pesticide Manual", 13. Auflage (2003), The British Crop Protection Council, bekannt.

Geeignete von Komponente A) verschiedene agrochemische Wirkstoffe, die in den erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen als Komponente E) optional enthalten sein können, sind vorzugsweise herbizide Wirkstoffe, beispielsweise:

EA) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxycarbonsäure-Derivate, wie

EA1) Phenoxyphenoxy- und Benzyloxyphenoxy-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);

EA2) "Einkernige" Heteroaryloxyphenoxy-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);

EA3) "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-isopropylidenaminooxy-ethylester (Propaquizafop),
2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)phenoxy)propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl) und dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl, EX) 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);

EB) 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)-chloressigsäure-2,6-dimethylanilid,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloressigsäureamid (Metazachlor);

EC) Thiocarbamate, z.B.
S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC),
S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate);

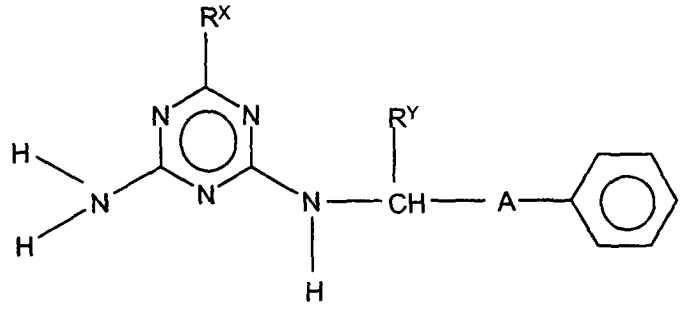
ED) Cyclohexandionoxime, z.B.
3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbon-säuremethylester, (Alloxydim),
2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Sethoxydim),
2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Cloproxydim),
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);

EE) Benzoylcyclohexandione, z.B.
2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, EP-A 0 137 963), 2-(2-Nitrobenzoyl)-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);

EF) S-(N-Aryl-N-alkyl-carbamoylmethyl)-dithiophosphonsäureester, wie S-[N-(4-Chlorphenyl)-N-isopropyl-carbamoylmethyl]-O,O-dimethyl-dithiophosphat (Anilophos).

EG) 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 (G)



(G)

worin

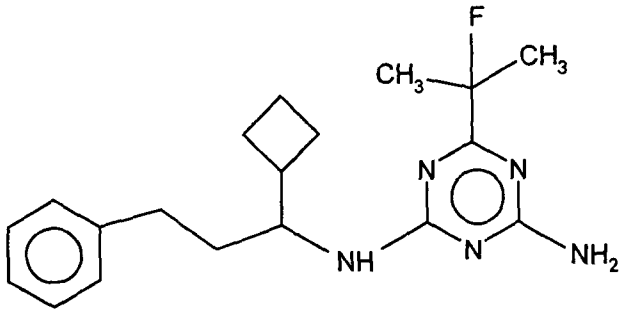
R^X $(C_1\text{-}C_4)$-Alkyl oder $(C_1\text{-}C_4)$-Haloalkyl;

R^Y $(C_1\text{-}C_4)$-Alkyl, $(C_3\text{-}C_6)$-Cycloalkyl oder $(C_3\text{-}C_6)$-Cycloalkyl-$(C_1\text{-}C_4)$-Alkyl und

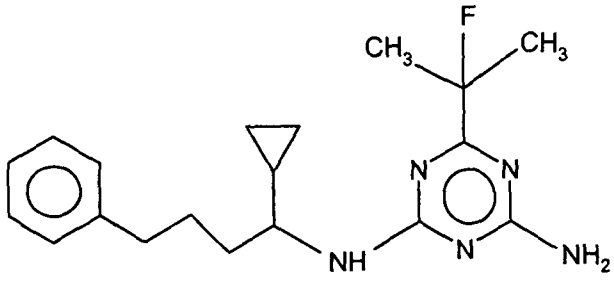
A $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-O-$, $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$

bedeuten, besonders bevorzugt solche der Formel G1-G7

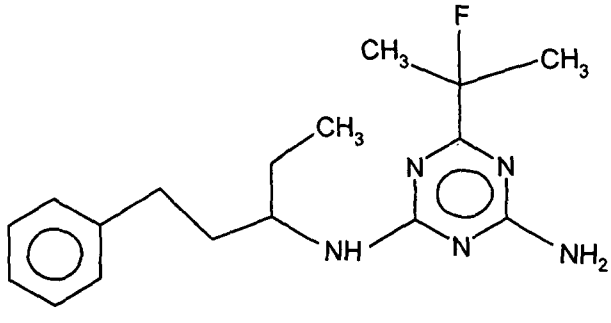
(G1)



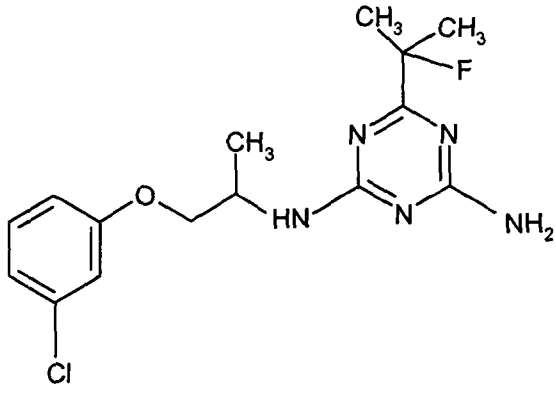
(G2)



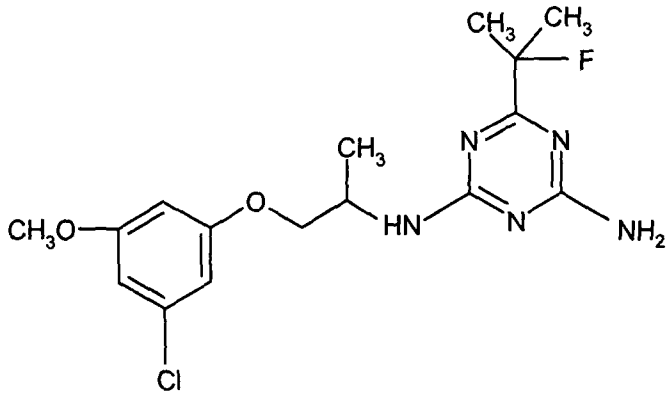
(G3)



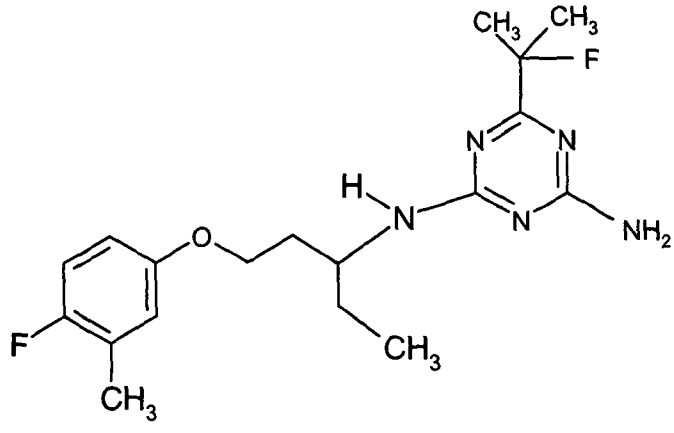
(G4)



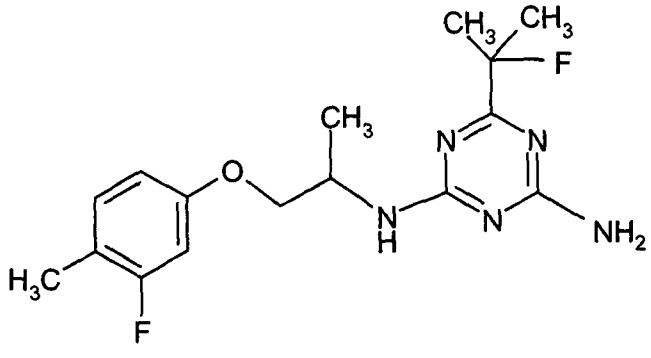
(G5)



(G6)



(G7)



EH) 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)-glycin-trimethylsulfoxoniumsalz.

Die Herbizide der Gruppen EA bis EH sind beispielsweise aus den oben jeweils genannten Schriften und aus "The Pesticide Manual", 13. Auflage, 2003, 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.

Als optional enthaltene von Komponente A) verschiedene agrochemische Wirkstoffe E) kommen für die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen insbesondere die nachfolgend genannten bekannten Wirkstoffe in Frage, wie sie in z.B. Weed Research 26, 441-445 (1986), oder "The Pesticide Manual", 13th edition, The British Crop Protection Council, 2003, und dort zitierter Literatur beschrieben sind, z.B. in Mischungsformulierungen oder als Tank-Mischpartner. Die Verbindungen sind entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet und umfassen stets sämtliche Anwendungsformen wie Säuren, Salze, Ester und Isomere wie Stereoisomere und optische Isomere: acetochlor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, d.h. [[[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure und -essigsäuremethylester; alachlor; alloxydim; ametryn; amitrol; AMS, d.h. Ammoniumsulfamat; anilofos; asulam; atrazin; azafenidine (DPX-R6447), aziprotryn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on; benazolin; benfluralin; benfuresate; bensulide; bentazone; benzofluor; benzoylprop-ethyl; benzthiazuron; bialaphos; bifenox; bispyribac-natrium (KIH-2023), bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil, insbesondere bromoxynil-octanoat und bromoxynil-heptanoat; butachlor; butamifos; butenachlor; buthidazole; butralin; butroxydim (ICI-0500), butylate; cafenstrole (CH-900); carbetamide; cafentrazone; CDAA, d.h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d.h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester; chlomethoxyfen; chloramben; cloransulam-methyl (XDE-565), chlorazifop-butyl, chlorbromuron; chlorbufam;

chlorfenac; chlorflurenol-methyl; chloridazon; chlornitrofen; chlorotoluron; chloroxuron; chlorpropham; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; cinidon-ethyl, cinmethylin; clethodim; clodinafop und dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl); clomazone; clomeprop; cloproxydim; clopyralid; cumyluron (JC 940); cyanazine; cycloate; cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; 2,4-D; 2,4-DB; dalapon; desmedipham; desmetryn; di-allate; dicamba; dichlobenil; dichlorprop; diclofop und dessen Ester wie diclofop-methyl; diclosulam (XDE-564), diethatyl; difenoxuron; difenzoquat; diflufenican; diflufenzopyr-natrium (SAN-835H), dimefuron; dimethachlor; dimethametryn; dimethenamid (SAN-582H); dimidazone, 5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330); triaziflam (IDH-1105), cinosulfon; dimethipin, dinitramine; dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat; dithiopyr; diuron; DNOC; eglinazine-ethyl; EL 177, d.h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid; endothal; indanofan (MK-243), EPTC; esprocarb; ethalfluralin; ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; F5231, d.h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; ethoxyfen und dessen Ester (z.B. Ethylester, HN-252); etobenzanid (HW 52); 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 079 683);
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 079 683);
fenoprop; clomazone, fenoxaprop und fenoxaprop-P sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl und fenoxaprop-ethyl; butroxydimfenuron; flamprop-methyl; flufenacet (BAY-FOE-5043), fluazifop und fluazifop-P und deren Ester, z.B. fluazifop-butyl und fluazifop-P-butyl, florasulam (DE-570); fluchloralin; flumetsulam; fluometuron; flumiclorac und dessen Ester (z.B. Pentylester, S-23031); flumioxazin (S-482); flumipropyn; flupoxam (KNW-739); fluorodifen; fluoroglycofen-ethyl; flupropacil (UBIC-4243); fluridone; flurochloridone; fluroxypyr; flurtamone; fluthiacet-methyl (KIH-9201), fomesafen; fosamine; furyloxyfen; glufosinate; glyphosate; halosafen; halosulfuron und dessen Ester (z.B. Methylester, NC-319); haloxyfop und dessen Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester; hexazinone;

imazamethabenz-methyl; imazamox (AC-299263), imazapyr; imazaquin und Salze wie das Ammoniumsalz; imazapic; imazethapyr; imazosulfuron; ioxynil; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron; isoxaben; isoxapyrifop; karbutilate; lactofen; lenacil; linuron; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidid; metamitron; metazachlor; methabenzthiazuron; metam; methazole; methoxyphenone; methyldymron; metobenzuron, Mesosulfuron-methyl, mesosulfuron-methyl (WO 95/10507); metobromuron; metolachlor; S-metolachlor, metosulam (XRD 511); metoxuron; metribuzin; maleic hydrazide; molinate; monalide; monocarbamide dihydrogensulfate; monolinuron; monuron;
MT 128, d.h. 6-Chlor-N-(3-chlor-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin;
MT 5950, d.h. N-[3-Chlor-4-(1-methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid;
foramsulfuron (WO 95/01344); naproanilide; napropamide; naptalam; NC 310, d.h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzyloxypyrazol; neburon; nipyraclophen; nitralin; nitrofen; nitrofluorfen; norflurazon; orbencarb; oryzalin; oxadiargyl (RP-020630); oxadiazon; oxaziclomefone (MY-100), oxyfluorfen; paraquat; pebulate; pendimethalin; pentoxazone (KPP-314), perfluidone; phenisopham; phenmedipham; picloram; pinoxaden; piperophos; pyributicarb; pirifenop-butyl; pretilachlor; procyazine; prodiamine; profluralin; proglinazine-ethyl; prometon; prometryn; propachlor; propanil; propaquizafop und dessen Ester; propazine; propham; propisochlor; propyzamide; prosulfalin; prosulfocarb; prynachlor; pyraflufen-ethyl (ET-751), chloridazon; pyrazoxyfen; pyribenzoxim, pyridate; pyriminobac-methyl (KIH-6127), pyrithiobac (KIH-2031); pyroxofop und dessen Ester (z.B. Propargylester); quinclorac; quinmerac; quizalofop, quizalofop und quizalofop-P und deren Esterderivate z.B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-tefuryl und -ethyl; S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol; secbumeton; sethoxydim; siduron; simazine; simetryn; SN 106279, d.h. 2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluor-methyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und -methylester; flazasulfuron (FMC-97285, F-6285); sulfazuron; glyphosate-trimesium (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebuthiuron; tepraloxydim (BAS-620H), terbacil; terbucarb; terbuchlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, d.h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid; thenylchlor (NSK-850); thiazafluron; thiazopyr (Mon-13200); thidiazimin (SN-

124085); thiobencarb; tiocarbazil; tralkoxydim; tri-allate; triazofenamide; triclopyr; tridiphane; trietazine; trifluralin; trimeturon; vernolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; KPP-421, MT-146, NC-324; butenachlor (KH-218); DPX-N8189; haloxyfop-etotyl (DOWCO-535); DK-8910; flumioxazin (V-53482); PP-600; MBH-001, amicarbazone, aminopyralid, beflubutamid, benzobicyclon, benzofenap, benzfendizone, butafenacil, chlorfenprop, cloprop, daimuron, dichlorprop-P, dimepipeate, dimethenamid-P, fentrazamide, flamprop-M, fluazolate, indanofan, isoxachlortole, isoxaflutole, MCPA-thioethyl, mecoprop-P, mesotrione, metamifop, penoxsulam, pethoxamid, picolinafen, profluazol, profoxydim, pyraclonil, pyrazolynate, pyridafol, pyriftalid, sulcotrione, thidiazuron.

Als Safener sind beispielsweise folgende Gruppen von Verbindungen geeignet:

1) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure (S1), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (S1-1, Mefenpyr-diethyl, PM S. 781 - 782), und verwandte Verbindungen, wie sie in der WO 91/07874 beschrieben sind,
2) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 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-carbonsäureethyl-ester (S1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-333 131 und EP-A-269 806 beschrieben sind.
3) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren (S1), vorzugsweise Verbindungen wie Fenchlorazol, d.h. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (S1-6, Fenchlorazol-ethyl, PM S. 385-386), und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-174 562 und EP-A-346 620);
4) Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, oder der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure vorzugsweise

Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-8) und verwandte Verbindungen, wie sie in WO 91/08202 beschrieben sind, bzw. der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-carbonsäureethylester (S1-9, Isoxadifen-ethyl) oder -n-propylester (S1-10) oder der 5-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-11), wie sie in der Patentanmeldung (WO-A-95/07897) beschrieben sind.

5) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxyessigsäure (S2), vorzugsweise (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)-ester (S2-1 Cloquintocet-mexyl, PM S. 263 - 264),
(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-allyloxy-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)
und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-86 750, EP-A-94 349 und EP-A-191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind.

6) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäure-diethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäurediallylester, (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäure-methyl-ethylester und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 582 198 beschrieben sind.

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

8) Wirkstoffe vom Typ der Pyrimidine, wie „Fenclorim“ (PM, S. 512-511) (= 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin).

9) Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetamide, die häufig als Vorauflaufsafener (bodenwirksame Safener) angewendet werden, wie z.B.
„Dichlormid" (PM, S. 363-364) (= N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid),
„R-29148" (= 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-1,3-oxazolidon von der Firma Stauffer),
„Benoxacor" (PM, s. 102-103) (= 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin).
„PPG-1292" (= N-Allyl-N[(1,3-dioxolan-2-yl)-methyl]dichloracetamid von der Firma PPG Industries),
„DK-24" (= N-Allyl-N-[(allylaminocarbonyl)-methyl]-dichloracetamid von der Firma Sagro-Chem),
„AD-67" oder „MON 4660" (= 3-Dichloracetyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]decan von der Firma Nitrokemia bzw. Monsanto),
„Dicyclonon" oder „BAS145138" oder „LAB145138" (= (= 3-Dichloracetyl-2,5,5-trimethyl-1,3-diazabiclyco[4.3.0]nonan von der Firma BASF) und
„Furilazol" oder „MON 13900" (siehe PM, 637-638) (= (RS)-3-Dichloracetyl-5-(2-furyl)-2,2-dimethyloxazolidon).

10) Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetonderivate, wie z.B.
„MG 191" (CAS-Reg. Nr. 96420-72-3) (= 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan von der Firma Nitrokemia).

11) Wirkstoffe vom Typ der Oxyimino-Verbindungen, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z.B.
„Oxabetrinil" (PM, S. 902-903) (= (Z)-1,3-Dioxolan-2-ylmethoxyimino(phenyl)acetonitril), das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist,
„Fluxofenim" (PM, S. 613-614) (= 1-(4-Chlorphenyl)-2,2,2-trifluor-1-ethanon-O-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-oxim, das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist, und
„Cyometrinil" oder „CGA-43089" (PM, S. 1304) (= (Z)-Cyanomethoxyimino (phenyl)acetonitril), das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Metolachlor bekannt ist.

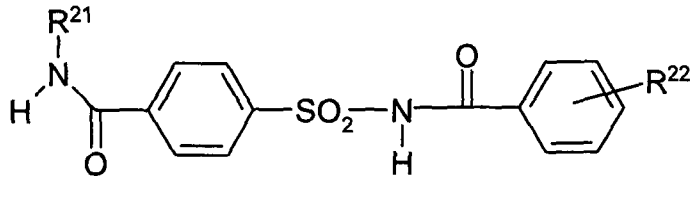
12) Wirkstoffe vom Typ der Thiazolcarbonsäureester, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z.B.
„Flurazol" (PM, S. 590-591) (= 2-Chlor-4-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carbonsäurebenzylester), das als Saatbeiz-Safener gegen Schäden von Alachlor und Metolachlor bekannt ist.

13) Wirkstoffe vom Typ der Napthalindicarbonsäurederivate, die als Saatbeizmittel bekannt sind, wie z.B.
„Naphthalic anhydrid" (PM, S. 1342) (= 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid), das als Saatbeiz-Safener für Mais gegen Schäden von Thiocarbamatherbiziden bekannt ist.

14) Wirkstoffe vom Typ Chromanessigsäurederivate, wie z.B.
„CL 304415" (CAS-Reg. Nr. 31541-57-8) (= 2-84-Carboxy-chroman-4-yl)-essigsäure von der Firma American Cyanamid).

15) Wirkstoffe, die neben einer herbiziden Wirkung gegen Schadpflanzen auch Safenerwirkung an Kulturpflanzen aufweisen, wie z.B.
„Dimepiperate" oder „MY-93" (PM, S. 404-405) (= Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenylethylester),
„Daimuron" oder „SK 23" (PM, S. 330) (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff),
„Cumyluron" = „JC-940" (= 3-(2-Chlorphenylmethyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff, siehe JP-A-60087254),
„Methoxyphenon" oder „NK 049" (= 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon),
„CSB" (= 1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)-benzol) (CAS-Reg. Nr. 54091-06-4 von Kumiai).

16) Verbindungen von Typ der Acylsulfamoylbenzoesäureamide, z.B. der nachfolgenden Formel (VIII), die z.B. bekannt sind aus WO 99/16744.



(VIII)

Verbindung Nr.	R^{21}	R^{22}
S3-1	Cyclo-Propyl	2-OCH_3
S3-2	Cyclo-Propyl	2-OCH_3, 5-Cl
S3-3	Ethyl	2-OCH_3
S3-4	iso-Propyl	2-OCH_3, 5-Cl
S3-5	iso-Propyl	2-OCH_3

Bevorzugte Safener sind Mefenpyr, Fenchlorazol, Isoxadifen, Cloquintocet und deren C_1-C_{10}-Alkylester, insbesondere Mefenpyr-diethyl (S1-1), Fenchlorazol-ethyl (S1-6), Isoxadifen-ethyl (S1-9), Cloquintocet-mexyl (S2-1), und (S3-1).

Die in den erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen optional enthaltenen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe f) sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise in Standardwerken beschrieben: 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. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C.Hauser-Verlag, München, 4.Auflage 1986.

Als übliche Hilfs- und Zusatzstoffe F) können in den erfindungsgemäßen Formulierungen z.B. noch enthalten sein: Thixotropiermittel, Netz-, Anti-Drift-, Haft-, Penetrations-, Konservierungs- und Frostschutzmittel, Antioxidantien, Füllstoffe, Trägerstoffe, Farbstoffe, Riechstoffe, Entschäumer, Düngemittel, Verdunstungshemmer, den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel sowie die Stablität, insbesondere Hydrolyse-Stabilität, positiv beeinflussende Mittel.

Geeignete Frostschutzmittel sind solche aus der Gruppe der Harnstoffe, Diole und Polyole, wie Ethylenglycol und Propylenglycol. Geeignete Entschäumer sind solche auf Basis von Siliconen. Geeignete strukturbildende Stoffe sind solche aus der Gruppe der Xanthane. Geeignete Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe sind dem Fachmann bekannt.

Besonders bevorzugte Ausführungsformen sind solche flüssigen Formulierungen enthaltend

A) Pyrasulfotole (A-5), Pyrasulfotole Natriumsalz (A-5Na), Pyrasulfotole Kaliumsalz (A-5K),

B) Bis-2-ethylhexylsulfoscuccinat Natrium (B-1),

C) Emulsogen® EL 400 (C-1), Genapol® X-060 (C-2), Genapol® X-150 (C-3),

D) Solvesso® 100 (D-1), Solvesso® 200 ND (D-2),

E) Mefenpyr-diethyl (E-1), Fenoxaprop-P-ethyl (E-2), Bromoxynil (E-3)

Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen sind solche flüssigen Formulierungen enthaltend die Komponeten:

A-5 + B-1 + C-1 + D-1, A-5 + B-1 + C-2 + D-1, A-5 + B-1 + C-3 + D-1,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-1, A-5Na + B-1 + C-2 + D-1, A-5Na + B-1 + C-3 + D-1,
A-5K + B-1 + C-1 + D-1, A-5K + B-1 + C-2 + D-1, A-5K + B-1 + C-3 + D-1,

A-5 + B-1 + C-1 + D-2, A-5 + B-1 + C-2 + D-2, A-5 + B-1 + C-3 + D-2,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-2, A-5Na + B-1 + C-2 + D-2, A-5Na + B-1 + C-3 + D-2,
A-5K + B-1 + C-1 + D-2, A-5K + B-1 + C-2 + D-2, A-5K + B-1 + C-3 + D-2,

A-5 + B-1 + C-1 + D-1 + E-1,
A-5 + B-1 + C-2 + D-1 + E-1,
A-5 + B-1 + C-3 + D-1 + E-1,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-1 + E-1,
A-5Na + B-1 + C-2 + D-1 + E-1,
A-5Na + B-1 + C-3 + D-1 + E-1,
A-5K + B-1 + C-1 + D-1 + E-1,
A-5K + B-1 + C-2 + D-1 + E-1,
A-5K + B-1 + C-3 + D-1 + E-1,
A-5 + B-1 + C-1 + D-2 + E-1,
A-5 + B-1 + C-2 + D-2 + E-1,
A-5 + B-1 + C-3 + D-2 + E-1,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-2 + E-1,
A-5Na + B-1 + C-2 + D-2 + E-1,
A-5Na + B-1 + C-3 + D-2 + E-1,
A-5K + B-1 + C-1 + D-2 + E-1,
A-5K + B-1 + C-2 + D-2 + E-1,
A-5K + B-1 + C-3 + D-2 + E-1,
A-5 + B-1 + C-1 + D-1 + E-2,
A-5 + B-1 + C-2 + D-1 + E-2,
A-5 + B-1 + C-3 + D-1 + E-2,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-1 + E-2,
A-5Na + B-1 + C-2 + D-1 + E-2,
A-5Na + B-1 + C-3 + D-1 + E-2,

A-5K + B-1 + C-1 + D-1 + E-2,
A-5K + B-1 + C-2 + D-1 + E-2,
A-5K + B-1 + C-3 + D-1 + E-2,
A-5 + B-1 + C-1 + D-2 + E-2,
A-5 + B-1 + C-2 + D-2 + E-2,
A-5 + B-1 + C-3 + D-2 + E-2,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-2 + E-2,
A-5Na + B-1 + C-2 + D-2 + E-2,
A-5Na + B-1 + C-3 + D-2 + E-2,
A-5K + B-1 + C-1 + D-2 + E-2,
A-5K + B-1 + C-2 + D-2 + E-2,
A-5K + B-1 + C-3 + D-2 + E-2,
A-5 + B-1 + C-1 + D-1 + E-3,
A-5 + B-1 + C-2 + D-1 + E-3,
A-5 + B-1 + C-3 + D-1 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-1 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-2 + D-1 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-3 + D-1 + E-3,
A-5K + B-1 + C-1 + D-1 + E-3,
A-5K + B-1 + C-2 + D-1 + E-3,
A-5K + B-1 + C-3 + D-1 + E-3,
A-5 + B-1 + C-1 + D-2 + E-3,
A-5 + B-1 + C-2 + D-2 + E-3,
A-5 + B-1 + C-3 + D-2 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-2 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-2 + D-2 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-3 + D-2 + E-3,
A-5K + B-1 + C-1 + D-2 + E-3,
A-5K + B-1 + C-2 + D-2 + E-3,
A-5K + B-1 + C-3 + D-2 + E-3,

A-5 + B-1 + C-1 + D-1 + E-1 + E-2,
A-5 + B-1 + C-2 + D-1 + E-1 + E-2,
A-5 + B-1 + C-3 + D-1 + E-1 + E-2,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-1 + E-1 + E-2,
A-5Na + B-1 + C-2 + D-1 + E-1 + E-2,
A-5Na + B-1 + C-3 + D-1 + E-1 + E-2,
A-5K + B-1 + C-1 + D-1 + E-1 + E-2,
A-5K + B-1 + C-2 + D-1 + E-1 + E-2,
A-5K + B-1 + C-3 + D-1 + E-1 + E-2,
A-5 + B-1 + C-1 + D-2 + E-1 + E-2,
A-5 + B-1 + C-2 + D-2 + E-1 + E-2,
A-5 + B-1 + C-3 + D-2 + E-1 + E-2,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-2 + E-1 + E-2,
A-5Na + B-1 + C-2 + D-2 + E-1 + E-2,
A-5Na + B-1 + C-3 + D-2 + E-1 + E-2,
A-5K + B-1 + C-1 + D-2 + E-1 + E-2,
A-5K + B-1 + C-2 + D-2 + E-1 + E-2,
A-5K + B-1 + C-3 + D-2 + E-1 + E-2,

A-5 + B-1 + C-1 + D-1 + E-1 + E-3,
A-5 + B-1 + C-2 + D-1 + E-1 + E-3,
A-5 + B-1 + C-3 + D-1 + E-1 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-1 + E-1 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-2 + D-1 + E-1 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-3 + D-1 + E-1 + E-3,
A-5K + B-1 + C-1 + D-1 + E-1 + E-3,
A-5K + B-1 + C-2 + D-1 + E-1 + E-3,
A-5K + B-1 + C-3 + D-1 + E-1 + E-3,
A-5 + B-1 + C-1 + D-2 + E-1 + E-3,
A-5 + B-1 + C-2 + D-2 + E-1 + E-3,
A-5 + B-1 + C-3 + D-2 + E-1 + E-3,

A-5Na + B-1 + C-1 + D-2 + E-1 + E-3, A-5Na + B-1 + C-2 + D-2 + E-1 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-3 + D-2 + E-1 + E-3, A-5K + B-1 + C-1 + D-2 + E-1 + E-3,
A-5K + B-1 + C-2 + D-2 + E-1 + E-3, A-5K + B-1 + C-3 + D-2 + E-1 + E-3,

A-5 + B-1 + C-1 + D-1 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5 + B-1 + C-2 + D-1 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5 + B-1 + C-3 + D-1 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-1 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-2 + D-1 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-3 + D-1 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5K + B-1 + C-1 + D-1 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5K + B-1 + C-2 + D-1 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5K + B-1 + C-3 + D-1 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5 + B-1 + C-1 + D-2 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5 + B-1 + C-2 + D-2 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5 + B-1 + C-3 + D-2 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-1 + D-2 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-2 + D-2 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5Na + B-1 + C-3 + D-2 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5K + B-1 + C-1 + D-2 + E-1 + E-2 + E-3,
A-5K + B-1 + C-2 + D-2 + E-1 + E-2 + E-3, und
A-5K + B-1 + C-3 + D-2 + E-1 + E-2 + E-3.

Bromoxynil kann jeweils in Form seines Kaliumsalzes, Heptanoats oder Octanoats eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen lassen sich durch übliche, bereits bekannte Verfahren herstellen, z.B. durch Vermischen der verschiedenen Komponenten mit Hilfe von Rührern, Schüttlern, Mühlen oder (statischen) Mischern. Dabei ist gegebenenfalls kurzzeitig ein Erwärmen der Gemische vorteilhaft, um ein vollständiges Auflösen aller involvierter Komponenten zu erzielen.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen zeigen ein signifikant verbessertes Applikationsverhalten, das sich in deutlich erniedrigten Siebrückständen bzw. Sieb- oder Düsenverstopfungen bemerkbar macht. Die Aufwandmenge der erfindungsgemäßen Formulierungen pro Hektar schwankt im allgemeinen zwischen 0,5 und 5 Litern, bevorzugt zwischen 1,0 und 4,0 Litern.

Zur Anwendung können die erfindungsgemäßen Formulierungen in üblicher Weise, z.B. zu Suspensionen, Emulsionen, Suspoemulsionen oder Lösungen, vorzugsweise Emulsionen, verdünnt werden, z.B. mittels Wasser. Es kann vorteilhaft sein, erhaltenen Spritzbrühen weitere agrochemische Wirkstoffe (z.B. Tankmischpartner in Form entsprechender Formulierungen) und/oder zur Anwendung übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, z.B. selbstemulgierende Öle wie Pflanzenöle oder Paraffinöle und/oder Düngemittel zuzugeben. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch die auf solche Weise hergestellten herbiziden Mittel.

Üblicherweise beträgt das Verhältnis erfindungsgemäße Formulierung zu Wasser 1:500 bis 1:50. Die Spritzbrühe pro ha beträgt üblicherweise 50 bis 500 Liter, vorzugsweise 75 bis 350 Liter Wasser. In einigen Fällen können die hier angegebenen Grenzwerte auch unter- bzw. überschritten waren.
Die Formulierungen sind auch für eine Flugzeugapplikation geeignet. Hierzu werden erfindungsgemäße Formulierungen entweder unverdünnt, verdünnt mit Wasser oder mit organischen Lösungsmitteln ausgebracht. Das Volumen an zusätzlicher Trägerflüssigkeit schwankt dabei in der Regel von 0,5 bis 50 Liter pro Hektar.Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch solche herbiziden Mittel, auf Basis der erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen beziehungsweise herbiziden Mittel weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden gut erfaßt. Dabei können die Mittel z.B. im Vorsaat-, Vorauflauf- oder Nachauflaufverfahren 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: 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 annuellen Gruppe und auf seiten der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt. 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 annuellen Seite sowie Convolvulus, Cirsium, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern.

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.

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.

Bei Applikation der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop 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.

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 herbizide 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.

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.

Obgleich die 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 erfindungsgemäßen herbiziden Mittel eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen oder in Zierpflanzungen.

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.

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.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßenherbiziden 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.

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.

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.

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

Emulgierbare Konzentrate werden z.B. durch Auflösen des Wirkstoffes A) oder der Wirkstoffe A) und E) in einem oder mehreren Lösungsmitteln D) unter Zusatz von Dialkysulfosuccinat B) und Tensid C) sowie gegebenenfalls weiterer Hilfs-und Zusatzstoffe F) hergestellt.

Ausführungsbeispiele

Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Begriffe bedeuten:

Emulsogen® EL 400	=	Ethoxyliertes Rhizinusöl mit 40 Ethylenoxy-Einheiten
Genapol® X-060	=	nichtionisches Tensid basierend auf ethoxyliertem Isotridekanol-Polyglykolether

Genapol® X-150 = nichtionisches Tensid basierend auf ethoxyliertem Isotridekanol-Polyglykolether

Herstellung emulgierbarer Konzentrate

Die nachfolgend beschriebene Herstellweise bezieht sich auf die Rezepturen der unten genannten Beispiele 1 bis 4:

Komponente A) und Komponente B) werden in einem Rührkessel zu einer Dispersion verrührt und dann auf etwa 80° C erwärmt. Nachdem sich Komponente A) gelöst hat, werden unter Rühren die Komponenten D), C) und E) zugegeben.

Beispiel 1:

A)	3,50 g	Pyrasulfotole Kaliumsalz (A-5K)
B)	30,00 g	Bis-2-ethylhexylsulfoscuccinat Natrium als 64%-ige Lösung in Solvesso® 100 (B-1),
C)	9,50 g	Emulsogen® EL 400 (C-1),
D)	57,00 g	Solvesso® 200 ND (D-2).

Beispiel 2:

A)	3,50 g	Pyrasulfotole Kaliumsalz (A-5K)
B)	30,00 g	Bis-2-ethylhexylsulfoscuccinat Natrium als 64%-ige Lösung in Solvesso® 100 (B-1),
C)	7,50 g	Emulsogen® EL 400 (C-1),
C)	7,50 g	Genapol® X-150 (C-3),
D)	42,00 g	Solvesso® 200 ND (D-2),
E)	2,70 g	Mefenpyr-diethyl (E-1),
E)	6,80 g	Fenoxaprop-P-ethyl (E-2).

Beispiel 3:

A)	3,50 g	Pyrasulfotole Kaliumsalz (A-5K)
B)	30,00 g	Bis-2-ethylhexylsulfoscuccinat Natrium als 64%-ige Lösung in Solvesso® 100 (B-1),
C)	7,30 g	Emulsogen® EL 400 (C-1),
C)	11,50 g	Genapol® X-060 (C-2),
D)	45,00 g	Solvesso® 200 ND (D-2),
E)	2,70 g	Mefenpyr-diethyl (E-1).

Beispiel 4:

A)	3,50 g	Pyrasulfotole Kaliumsalz (A-5K)
B)	30,00 g	Bis-2-ethylhexylsulfoscuccinat Natrium als 64%-ige Lösung in Solvesso® 100 (B-1),
C)	5,00 g	Emulsogen® EL 400 (C-1),
C)	15,0 0 g	Genapol® X-150 (C-3),
D)	37,00 g	Solvesso® 200 ND (D-2),
E)	2,70 g	Mefenpyr-diethyl (E-1),
E)	6,80 g	Fenoxaprop-P-ethyl (E-2).

Die so erhaltenen erfindungsgemäßen emulgierbaren Konzentrate sind chemisch stabil und bleiben auch nach längerer Lagerung klar und homogen und lassen sich mit Wasser zu einer homogenen Emulsionen verdünnen.

Vergleichsbeispiel:

Zu Vergleichszwecken werden

A)	3,50 g	Pyrasulfotole Kaliumsalz (A-5K)
C)	7,30 g	Emulsogen® EL 400 (C-1),
C)	11,5 0 g	Genapol® X-060 (C-3),

D) 75,00 g Solvesso® 200 ND (D-2) und

E) 2,70 g Mefenpyr-diethyl (E-1)

jedoch ohne Komponente B) unter den oben genannten Bedingungen verrührt. Es bildet sich im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Ausführungsbeispielen keine klare homogene Lösung.

Patentansprüche:

1. Flüssige Formulierungen enthaltend

A) einen oder mehrere herbizide Wirkstoffe aus der Gruppe der HPPD Inhibitoren,

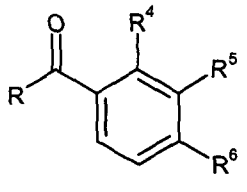
B) ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der Dialkylsulfosuccinate,

C) ein oder mehrere weitere von B) verschiedene Tenside, und

D) ein oder mehrere Lösungsmittel,

wobei das Molverhältnis HPPD Inhibitor zu Dialkylsulfosuccinat kleiner gleich 1 zu 6 beträgt.

2. Flüssige Formulierungen nach Anspruch 1, enthaltend HPPD Inhibitoren der Formel (I),



(I)

worin

R bedeutet Cyclohexan-1,3-dion-2-yl, 5-Hydroxy-1H-pyrazol-4-yl oder Isoxazol-4-yl, wobei diese drei Ringe unsubstituiert oder durch ein oder zwei Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Propyl und Cyclopropyl substituiert sind;

R^4 bedeutet Methyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Trifluormethyl, Methylsulfonyl, Chlor oder Brom;

R^5 bedeutet Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Trifluormethyl, Chlor, Brom, 2,2,2-Trifluoroethoxymethyl oder 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl;

R^6 bedeutet Chlor, Brom, Trifluormethoxy, Trifluormethyl oder Methylsulfonyl.

3. Flüssige Formulierungen nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend

A) 0,1 bis 50% eines oder mehrerer HPPD Inhibitoren,

B) 1 bis 50% eines oder mehrerer Dialkylsulfosuccinate,

C) 2 bis 40% eines oder mehrerer weiterer Tenside, und

D) 5 bis 80% eines oder mehrerer Lösungsmittel.

E) 0 bis 25% weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, und

F) 0 bis 50% eines oder mehrerer weiterer von A) verschiedene agrochemische Wirkstoffe.

4. Flüssige Formulierungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend

A) 0,1 bis 50% eines oder mehrerer HPPD Inhibitoren,

B) 1 bis 50% eines oder mehrerer Dialkylsulfosuccinate,

C) 2 bis 40% eines oder mehrerer weiterer Tenside,

D) 5 bis 80% eines oder mehrerer Lösungsmittel,

E) 0 bis 20% weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, und

F) 0 bis 40% eines oder mehrerer weiterer von A) verschiedene agrochemische Wirkstoffe.

5. Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Komponenten gemischt werden.

6. Verwendung einer flüssigen Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, zur Herstellung eines herbiziden Mittels.

7. Flüssiges herbizides Mittel, erhältlich durch Verdünnen einer flüssigen Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.

8. Verwendung einer flüssigen Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder eines herbiziden Mittels nach Anspruch 7, zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

9. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, worin eine wirksame Menge einer flüssigen Formulierung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 oder eines herbiziden Mittels nach Anspruch 7 auf die Pflanzen, Teile der Pflanzen, das Saatgut oder die Fläche auf der Pflanzen wachsen, appliziert wird.