



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 279 167 A5

4(51) A 01 N 57/20  
A 01 N 37/44

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 32f 352 3	(22)	16.03.89	(44)	30.05.90
(31)	P3809159.3	(32)	18.03.88	(33)	DE

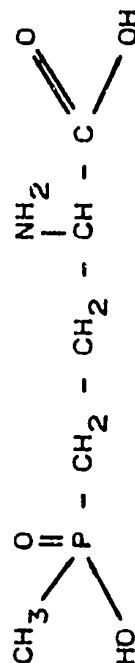
(71) siehe (73)  
 (72) Albrecht, Konrad, Dr.; Kocur, Jean, Dr.; Langelüddeke, Peter, Dr. Dipl.-Landw., DE  
 (73) Hoechst AG, Frankfurt (M.), DE  
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Flüssige herbizide Mittel

(55) herbizide Mittel; flüssig; verbesserte Wirksamkeit; hohe Kältestabilität; Regenbeständigkeit

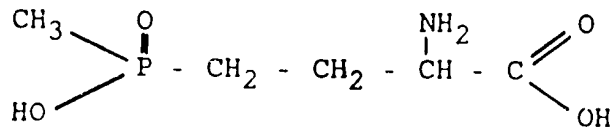
(57) Die Erfindung betrifft flüssige herbizide Mittel, gekennzeichnet durch den Gehalt an einer Verbindung der Formel in Form des Racemates oder des L-Enantiomeren, deren Niederalkylestern oder Salzen mit Säuren oder Basen (I), in Kombination mit Tensiden in Form von beispielsweise

- Alkyldimethyl-, Fettsäureamidopropyl-, dimethyl- oder Fettsäureamidodimethylamin-oxiden oder
  - dem Betain der Cocosalkyl-dimethylaminoessigsäure oder der Cocosalkylaminopropionsäure oder
  - Alkansulfonaten und deren Mischungen mit Fettalkoholpolyglykolether-sulfobornsteinsäurehalbestern oder Fettalkoholpolyglykolether-sulfaten u. a., wobei als Sulfonate Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- oder substituierte Alkyl- oder Alkanolaminsalze der entsprechenden Sulfon- oder Schwefelsäuren verwendet werden können, besitzen verbesserte herbizide Wirksamkeiten, hohe Kältestabilität und Regenbeständigkeit und zeichnen sich durch einen geringen Gehalt an organischen Lösungsmitteln aus.
- Formel



**Patentansprüche:**

1. Flüssige herbizide Mittel, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an einer Verbindung der Formel



in Form des Racemates oder des L-Enantiomeren, deren Niederalkylestern oder Salzen mit Säuren oder Basen (I), in Kombination mit Tensiden in Form von

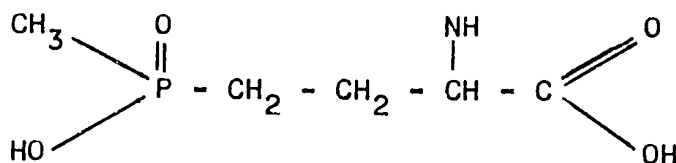
- (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyldimethyl-, (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettsäureamidopropyldimethyl- oder (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettsäureamidoethyl-dimethyl-aminoxiden oder
  - dem Betain der Cocosalkyl-dimethylaminoessigsäure oder der Cocosalkylaminopropionsäure oder
  - (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkansulfonaten und deren Mischungen mit (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoethersulfobernsteinsäurehalbestern oder (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoethersulfaten oder
  - (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylsulfobernsteinsäurehalbestern oder (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoethersulfobernsteinsäurehalbestern und -estern und deren Mischungen mit (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoethersulfaten oder
  - (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-α-Olefinsulfonaten und deren Mischungen mit (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoethersulfaten, (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoethersulfobernsteinsäurehalbestern oder (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylsulfobernsteinsäurehalbestern, wobei als Sulfonate Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- oder substituierte Alkyl- oder Alkanolaminsalze der entsprechenden Sulfo- oder Schwefelsäuren verwendet werden können.
- Herbizide Mittel, gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Tenside (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyldimethylaminoxide, (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkansulfonate, (C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>)-Alkylsulfobernsteinsäurehalbester, (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-α-Olefinsulfonate oder deren Mischungen mit (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoethersulfaten enthalten.
  - Herbizide Mittel gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Tenside Isodecylsulfobernsteinsäurehalbester oder dessen Mischungen mit (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoethersulfaten enthalten.
  - Herbizide Mittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie neben 5-40 Gew.-% einer Verbindung I den 0,5-8fachen Gewichtsanteil an den erfindungsgemäßen Tensiden enthalten.
  - Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man auf diese oder die landwirtschaftlich genutzten Flächen eine wirksame Menge eines herbiziden Mittels gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-4 appliziert.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft flüssige herbizide Mittel, die Wirkstoffe enthalten, die eine verbesserte herbizide Wirksamkeit besitzen.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Aus der US-PS 4 168 963 ist bekannt, daß Verbindungen der Formel



und ihre Derivate (II) eine gute und breite Wirksamkeit gegen Unkräuter vieler botanischer Familien besitzen. Die Verbindungen I enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Die Formel I umfaßt alle Stereoisomeren (D- und L-Form), insbesondere das biologisch aktive L-Enantiomere. Von besonderer Bedeutung ist das Ammoniumsalz dieser Verbindungen (L-Form ebenso wie Racernat).

Die Verbindungen eignen sich zur nichtselektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, z. B. auf landwirtschaftlichen Kulturflächen, im Weinbau, in Obst- und Ölpalmenplantagen, an Industrie- und Eisenbahnanlagen. Sie werden meist als wässrige Lösungen formuliert.

Ferner ist bekannt, daß sich die Wirksamkeit von Herbiziden in vielen Fällen durch Zugabe von oberflächenaktiven Mitteln verbessern läßt (vgl. DE-OS 2725823 und 2554292). Besonders häufig werden zu diesem Zweck (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoläther und Alkylphenolpolyglykoläther verwendet. In der EP-A 0048436 wird gezeigt, daß Kokosfettalkyl-benzoldimethyl-ammoniumchlorid oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyglykoläthersulfate die Wirkung von I gegenüber den im Vergleich mitgeprüften Fettalkohol- und Alkylphenolpolyglykoläthern verstärken. Allerdings sind die wasserhaltigen flüssigen Formulierungen von I nur stabil, wenn ihnen polare Lösungsmittel, wie z. B. Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Äthylenglykolmonomethyläther zugesetzt werden. Andernfalls treten in der Formulierung Phasentrennungen in wirkstoffangereicherte, tensidärmere und wirkstoffärmere, tensidangereicherte Schichten ein.

Ferner hat sich gezeigt, daß die Kältestabilität dieser Formulierungen oft für die Erfordernisse der Praxis unzureichend ist. Zwar fallen Wirkstoff bzw. Netzmittel erst unter dem Gefrierpunkt zwischen 0 und -10°C aus, bei im Frost gelagerten Präparaten kann es jedoch bei Abfüllungen aus größeren Behältern in Kleingebinde doch noch Probleme geben. So müssen z. B. die Großgebinde erst längere Zeit warm gelagert werden, damit sich Wirkstoff und Tensid wieder auflösen und die Formulierungen homogen in Kleinpackungen abgefüllt werden kann. Weiterhin sollten die Präparate wegen der Brennbarkeit und einer möglichen Anwendergefährdung keine oder möglichst geringe Mengen organischer Lösungsmittel enthalten. Wichtig ist auch eine Verbesserung der Regenbeständigkeit der Formulierungen, welche als Wirkstoff Verbindungen der Formel I oder deren Derivate enthalten, da diese Wirkstoffe wasserlöslich sind und über die Blattoberfläche von den Pflanzen aufgenommen werden. Somit besteht vor allem in tropischen Gebieten die Gefahr, daß der Wirkstoff durch nach der Applikation einsetzenden Regen von der Blattoberfläche abgewaschen und damit unwirksam wird. Zusätze an Haftmitteln, wie man sie zur Verbesserung der Regenbeständigkeit in Spritzpulvern verwendet, wie z. B. Polyvinylalkohole, -pyrrolidone, -acrylate, -acetate, Hydroxiäthyl-, Carbäthoxyäthyl-, Methylcellulosen, Dextrine, hydrolysierte Peptide, Heteropolysaccharide, Ligninsulfonate, kationaktive Verbindungen oder Mineralöle hatten bei Versuchen keine Effekte gezeigt.

#### Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung werden flüssige herbizide Mittel zur Verfügung gestellt, die Verbindungen enthalten

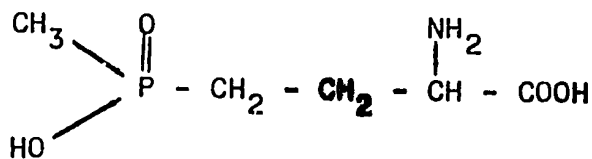
- hohe Kältestabilität
- bessere Herbizidwirkung gegenüber den bekannten Formulierungen
- hohe Regenbeständigkeit und
- möglichst geringen Zusatz von organischen Lösungsmitteln.

Überraschenderweise lassen sich Formulierungen der oben genannten Wirkstoffe, welche diese verbesserten Eigenschaften aufweisen, durch die Verwendung bestimmter Tenside erhalten.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, flüssige herbizide Mittel bereitzustellen, die verbesserte Eigenschaften gegenüber den bekannten Formulierungen aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flüssige herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel



in Form des Racemates oder des L-Enantiomeren,

deren Niederalkylester oder Salzen mit Säuren oder Basen (II) in Kombination mit Tensiden in Form von

- (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyldimethyl-, (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettsäureamidopropyl- oder (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettsäureamidoethyl-dimethyl-aminoxiden oder
- dem Betain der Cocosalkyl-dimethylaminoessigsäure oder der Cocosalkylamino-propionsäure oder
- (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkansulfonaten und deren Mischungen mit (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoläther-sulfobernsteinsäurehalbestern oder (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoläthersulfaten oder
- (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylsulfobernsteinsäurehalbestern oder (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoläther-sulfobernsteinsäurehalbestern und -estern und deren Mischungen mit (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoläthersulfaten oder
- (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-α-Olefin-sulfonaten und deren Mischungen mit (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoläthersulfaten, (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoläther-sulfobernsteinsäurehalbestern oder (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylsulfobernsteinsäurehalbestern, wobei als Sulfonate Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- oder substituierte Alkyl- oder Alkanolaminsalze der entsprechenden Sulfo- oder Schwefelsäuren verwendet werden können.

Bevorzugte Anwendung als Tenside finden dabei (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkyldimethylaminoxide, (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkansulfonate, (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)-Alkylsulfobernsteinsäurehalbestern, hier insbesondere Isodecylsulfobernsteinsäurehalbestern, und (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>)-α-Olefin-sulfonate sowie die Mischungen dieser Verbindungen mit (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykoläthersulfaten.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Mittel besteht darin, daß sie neben 5-40 Gew.-% einer Verbindung I den 0,5-8fachen Gewichtsanteil der erfindungsgemäßen Tenside und 0-20 Gew.-% eines wadmischbaren polaren Lösungsmittels enthalten, wie z. B. von Methylglykol, Propylenglykolmonomethylether, PEG 200, Isopropanol, DMF oder NMP.

Weitere oberflächenaktive Substanzen sind insbesondere zwischen 4-15 Gew.-% in der fertigen Formulierung enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten in Wasser gelöster Form 5–40 Gew.-% eines Wirkstoffes der Formel I sowie 0,5–8 Teile der erfindungsgemäßen Tenside pro Wirkstoffteil. Zusätzlich können weitere oberflächenaktive Mittel zur Verbesserung des Benetzungsvermögens, Haft- und Bindemittel, Harnstoff oder anorganische Salze wie z. B. Ammoniumsulfat, wasserlösliche Lösungsmittel sowie Entschäumer enthalten sein. Auch können diese Tenside vorteilhaft in Kombinationsformulierungen einer Verbindung I mit anderen herbiziden Wirkstoffen wie z. B. Simazin, Terbutylazin, Diuron, Monolinuron, Metolachlor, Chlortoluron, Oxyfluorfen, Bifenox, Imazethapyr, Chlorimuron-ethyl, Sulfonylharnstoffen wie z. B. Sulfometuron, Metsulfuron eingesetzt werden und die Wirkung von I verstärken.

Die Tenside können auch vor der Applikation unmittelbar der Spritzbrühe der Wirkstofflösung von I oder den Mischformulierungen mit den genannten Herbiziden zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel liegen als Lösungen, in Mischungen mit wasserunlöslichen Wirkstoffen wie z. B. den o. a. Triazin- und Harnstoffherbizid-Wirkstoffen als Suspensionskonzentrate vor, in welchen die unlöslichen Wirkstoffe in der festen, die Verbindung I und die erfindungsgemäßen Tenside in der wäßrigen flüssigen Phase enthalten sind. Niedrigschmelzende Wirkstoffe oder flüssige Wirkstoffe wie Metolachlor werden mit einer Verbindung I und die erfindungsgemäßen Tenside, in der „öiligen“ Emulsion zubereitet, in welcher in der wäßrigen Phase die Verbindung I und die erfindungsgemäßen Tenside, in der „öiligen“ flüssigen Phase der wasserunlöslichen flüssigen oder der in organischen Lösungsmitteln gelöste Wirkstoff enthalten ist, wobei die organischen Lösungsmittel selbst nicht wasserlöslich sein sollten.

Die Herstellung derartiger Mischformulierungen kann auf verschiedene Weise erfolgen. Zum einen kann man so vorgehen, daß man die einzelnen Bestandteile separat in Form von Einzeldispersionen und Lösungen herstellt und diese dann unter Verwendung einer Kolloidmühle mischt. Ebenso ist es möglich, die Wirkstoffe der feindispersen Phase zusammen zu vermahlen und dieser Mischdispersion die Wirkstofflösung zuzusetzen. Prinzipiell kann man auch alle Wirkstoffe in einem Durchgang zur gewünschten Mischformulierung verarbeiten.

Die auf diese Weise hergestellten Kombinationsformulierungen sind lagerstabil, zeigen nahezu keine chemischen Veränderungen und sind anwendungstechnisch einfach zu handhaben.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden nach Verdünnen in Wasser appliziert. Als Wirkstoffe der Verbindung I kommen insbesondere Verbindungen in Betracht, die in der US-PS 4168963 beschrieben sind oder entsprechend hergestellt werden können wie z. B. (3-Amino-3-carboxy-propyl)-methyl-phosphinsäure (Phosphinothricin), deren Hydrochlorid, Mononatrium-, Dinatrium-, Monokalium-, Dikalium-, Monocalcium-, Ammonium-,  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$ -,  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2^+$ -,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3^+$ -,  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})^+$ - oder  $\text{NH}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})^+$ -Salze oder deren Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel löst man den Wirkstoff in Wasser und setzt die errechnete Menge des wirkungsverstärkenden oberflächenaktiven Mittels und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsmittel wie Lösungsvermittler (Propylenglykolmonomethylether, Glykole, Polyglykole, Blockpolymere, DMF, N-Methylpyrrolidon usw.), weitere Netzmittel, Farbstoffe oder Entschäumer (z. B. Silicone, Polyäthylenglykole, Seifen usw.) zu und vermischt innig.

Die erfindungsgemäßen Tenside und die weiteren üblichen Formulierungshilfsmittel werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, „Handbook of Insecticide Diluents and Carriers“, 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N. J.; H. v. Olphen, „Introduction to Clay Colloid Chemistry“, 2nd Ed., Wiley & Sons, N. Y.; Marschen, „Solvents Guide“, 2nd Ed., Interscience, N. Y. 1950; McCutcheon's, „Detergents and Emulsifiers Annual“, MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, „Encyclopedia of Surface Active Agents“, Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, „Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte“, Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, „Chemische Technologie“, Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Als Beispiele für die erfindungsgemäßen Tenside seien genannt:

- $(\text{C}_{12}-\text{C}_{18})$ -Alkyldimethylaminooxide: Alkamox LO<sup>®</sup> (Alkaril Chemicals), Aromox DMM CD-N<sup>®</sup> (Akzo Chemie), Genaminox<sup>®</sup> (Hoechst AG), Nissan Unisafe ALM (Nippon Oil & Fats Co.)
- Fettsäureamidopropyldimethylaminooxide: Alkamox CAPO<sup>®</sup> (Alkaril Chem.) Rewominox B 204<sup>®</sup> (Rewo Chem. Werke), Steinapon AM B 13<sup>®</sup> (Rewo Chem. Werke)
- Betaine z. B. der Cocosalkyl-dimethylaminoessigsäure: Alkateric BC<sup>®</sup> (Alkaril Chemicals), Armorteric IB<sup>®</sup> (Akzo) oder die Cocosalkylaminopropionsäure: Alkateric AP-C<sup>®</sup> (Alkaril Chemicals), Amphoteric B 4<sup>®</sup> (Zschimmer & Schwarz)
- Isodecylsulfobernsteinsäureester: Netzer IS<sup>®</sup> (Hoechst AG)
- Sulfobernsteinsäureester auf der Basis von Fettalkoholpolyglykoläthern sind: Texapon SB 3<sup>®</sup> (Henkel KG), Setacin 103<sup>®</sup> (Zschimmer & Schwarz), Genapur SB 3 120<sup>®</sup> (Hoechst AG), Efanol 616<sup>®</sup> (Akzo Chem.), Konacool-L 400<sup>®</sup> (Toko Chem. Ind. Co. Ltd.)
- $(\text{C}_{12}-\text{C}_{17})$ -Alkansulfonat: Hostapur SAS<sup>®</sup> (Hoechst AG)
- $\alpha$ -Olefin-sulfonate: Efanol OS 46<sup>®</sup> (Akzo Chemie), Hostapur OS 45<sup>®</sup> (Hoechst AG)
- Fettalkoholpolyglykoläthersulfate: Genapol LRO<sup>®</sup>, Genapol LRC<sup>®</sup>, (Hoechst AG), Gezavon LL 20<sup>®</sup> (Zimmerli AG), Texapon ASV<sup>®</sup>, Texapon N 3<sup>®</sup>, Texapon M (Henkel KG)
- $(\text{C}_{12}-\text{C}_{18})$ -Alkylsulfate: Texapon K 12<sup>®</sup> (Henkel KG)

## Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

## A) Zusammensetzungen und Stabilität erfindungsgemäßer Wirkstoffformulierungen

Tabelle 1

Formu- lierung Nr.	Wirk- stoff %	Was- ser %	org. LM %	oberflächenaktives Mittel %	Erscheinungsform nach 14 Tagen bei			Chem. Stabi- lität nach 3 Monaten 50°C	
					20°C	0°C	unter 0°C ab		
Vergleichs- mittel	20	50	10 Prop.-M.	20	Fettalkoholpolyglykoläthersulfat-Na	klar	klar	-3°C trüb	stabil
1	18	52	10 Prop.-M.	20	Lauryl-dimethyl-aminoxid	klar	klar	-18°C trüb	stabil
2	19	53	10 Prop.-M.	18	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkyl-dimethyl-aminoxid	klar	klar	-7°C trüb	stabil
3	19	60	ohne	21	Fettsäureamidopropyl- dimethylaminoxid	klar	klar	-13°C trüb	stabil
4	19	57	ohne	24	Cocosalkyl-dimethylaminoessigsäure (Betain)	klar	klar	-18°C trüb	stabil
5	19	56	ohne	25	Cocosalkyl-aminopropionsäure	klar	klar	-6°C trüb	stabil
6	19	51	10 Prop.-M.	20	N-Lauryl-β-imino-dipropionsäure	klar	klar	-10°C trüb	stabil
7	19	62,5	ohne	19,5	C <sub>7</sub> -C <sub>17</sub> -Alkoylamino-3-dimethyl- aminopropan-3-carboxymethyl-betain	klar		+2°C Kristalle	-
8	19	51	10 Prop.-M.	20	Betain des Mono-Natriumsalzes eines mit Essigsäure und Ethoxiessigsäure substituierten Cocosalkyl-imidazolins	klar	klar	-1°C trüb	stabil
9	18	60	ohne	22	Alkyl-hydroxiethyl-hydroxi-propyl- imidazol-sulfosäure	klar		+4°C trüb -8°C fest	-
10	19	51	10 Prop.-M.	20	Cocosfettsäureamidopropyl-hydroxi- sulfobetain	klar	klar	-10°C trüb	stabil
11	18	62,5	ohne	19,5	Betain einer Polysiloxan-dimethyl- aminoessigsäure	klar	klar	bis -25°C klar	stabil
12	20	60	ohne	20	C <sub>12</sub> -C <sub>16</sub> -Alkylsulfat, Na	Phasentrennung			-
13	20	37,5	20 M.-Glyk.	10	C <sub>12</sub> -C <sub>16</sub> -Alkylsulfat, Na	klar	klar	-10°C trüb	stabil
14	20	60	ohne	12,5	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkylsulfonat, Na				-
15	20	50	10 Prop.-M.	20	Isodecylsulfobornsteinsäurehalb- ester, Na	klar	trüb	-	-
16	20	50	10 Prop.-M.	20	Isodecylsulfobornsteinsäurehalb- ester, Na	klar	klar	-2°C trüb	stabil
17	18	60	ohne	14	Isodecylsulfobornsteinsäurehalb- ester, Na	klar	klar	-16°C trüb	stabil
18	11	54	ohne	8	Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na				-
19	20	40	20 M.-Glyk.	21	Isodecylsulfobornsteinsäurehalb- ester, Na	klar	klar	-12°C trüb	stabil
20	20	40	20 N.-Glyk.	14	Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na				-
21	19	41	10 Prop.-M.	20	Diisooctylsulfobornsteinsäureester, Na	Phasentrennung			-
22	19	41	10 Prop.-M.	5	Diisooctylsulfobornsteinsäureester, Na	Phasentrennung			-
23	19	41	10 Prop.-M.	8	Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	klar	-5°C fest	stabil
24	19	41	20 M.-Glyk.	10	α-Olefinsulfonat, Na	klar	klar	-5°C fest	-
25	19	41	20 M.-Glyk.	15	Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	klar	-2°C trüb	stabil
26	19	42	20 M.-Glyk.	10	α-Olefinsulfonat, Na	klar	klar	-2°C trüb	stabil
27	19	41	20 M.-Glyk.	11,5	Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	klar	-18°C trüb	stabil
28	19	51	10 PEG 200	7,5	C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkylsulfonat, Na				-
29	19	41	20 M.-Glyk.	8	Fettalkoholpolyglykoläther- sulfobornsteinsäurehalbester, Na	klar	klar	-2°C trüb	stabil
30	19	41	20 M.-Glyk.	8	Fettalkoholpolyglykoläther- sulfobornsteinsäurehalbester, Na	klar	klar	-3°C trüb	stabil
31	19	51	ohne	12	Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na				-
32	19	41	20 M.-Glyk.	18	Decylalkoholpolyglykoläther- sulfobornsteinsäureester, Na	klar	klar	-11°C trüb	stabil
33	19	41	20 M.-Glyk.	5	Decylalkoholpolyglykoläther- sulfobornsteinsäureester, Na	klar	klar	-10°C fest	stabil
34	19	41	20 M.-Glyk.	15	Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na				-

Formu- lierung Nr.	Wirk- stoff %	Was- sor %	org. LM %	oberflächenaktives Mittel %	Erscheinungsform nach 14 Tagen bei			Chem. Stabi- lität nach 3 Monaten 50°C
					20°C	0°C	unter 0°C ab	
28	20	60	ohne	12 Dodecylbenzolsulfonat, Na 8 Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	Phasen- trennung	- 1°C fest	-	
29	20	42	20 M.-Glyk.	18 C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkansulfonat, Na	klar	klar	-10°C trüb	stabil
30	20	50	10 Prop.-M.	12 C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkansulfonat, Na 8 Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	klar	-16°C trüb	stabil
31	20	50	10 Prop.-M.	6 C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkansulfonat, Na 14 Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	klar	-10°C trüb	stabil
32	11	39	10 Prop.-M.	20 C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkansulfonat, Na 20 Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	klar	-10°C trüb	stabil
33	14	36	10 Prop.-M	40 Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	0°C trüb		stabil
34	10L	69	ohne	21 Cocosalkyl-dimethylaminoessigsäure	klar	klar	-15°C trüb	stabil
35	6,6L	60,4	ohne	33 Cocosalkyl-dimethylaminoessigsäure	klar	klar	-7°C trüb	stabil
36	6,6L	67,9	ohne	Decylalkoholpolyglykoläther- sulfobbernsteinsäure-ester, Na	klar	klar	-8°C trüb	stabil
37	9,9L	68,2	ohne	14,3 Isodecylsulfobbernsteinsäurehalb- ester, Na 7,6 Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	klar	-13°C trüb	stabil
38	6,6L	80,4	ohne	13 C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkansulfonat, Na	bei RT	trüb		stabil
39	6,6L	70,4	10 PEG 200	3 C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Alkansulfonat, Na 10 Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	klar	-8°C trüb	stabil
40	6,4L	70,6	10 Prop.-M.	13 Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	klar	-3°C trüb	stabil
41	6,4L	43,6	10 Prop.-M.	40 Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	klar	-1°C trüb	stabil
42	10,3L	59,7	10 Prop.-M.	20 Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	klar	-2°C trüb	stabil
43	10,0L	40	10 Prop.-M.	40 Fettalkoholpolyglykoläthersulfat, Na	klar	klar	-2°C trüb	stabil

Na = Natriumsalz bzw. Di-natriumsalze bei Sulfobbernsteinsäurehalbestern

M.-Glyk. = Äthylenglykolmonomethyläther

klar = klare Lösung

Wirkstoff: Phosphinothricin (Ammoniumsalz)

L: L-Isome:

Prop.-M. = Propylenglykolmonomethyläther

PEG 200 = Polyäthylenglykol mit mittlerem Mol. Gew. von 200

trüb = flüssig, getrübt durch Kristalle

## B) Biologische Beispiele

### Beispiel 1

Im Gewächshaus angezogene Gerstenpflanzen wurden im 3-Blatt-Stadium mit in Wasser verdünnten Formulierungen (Wirkstoff: Phosphinothricin-Ammoniumsalz) mit den in der Tab. 2 angegebenen Wirkstoffkonzentrationen besprüht. Als Standard diente das in Tabelle 1 aufgeführte Vergleichsmittel. Nach 17 Tagen wurde eine Bonitur der Pflanzen vorgenommen. Die Schädigung (Wirkung) ist in % ausgedrückt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Gewächshaus-Versuch an Gerste  
Wirkung in % 17 Tage nach Behandlung  
Wasseraufwandmenge: 300l/ha  
Formulierung aus Tab. 1

Nr.	Dosierung: g Wirkstoff/ha				
	31,25	62,5	125	250	500
Vergleichsmittel	-	7	67	87	88
1	-	25	80	96	100
2	-	25	78	94	99
3	-	20	75	93	98
4	-	25	75	95	99
5	-	20	78	96	100
34	22	75	94	99	-
35	30	82	95	100	-

### Beispiel 2

In einem Feldversuch wurden Raps, Ackerbohne und Melde im 3-5-Blatt-Stadium mit den in Wasser verdünnten erfindungsgemäßen Formulierungen besprüht. Die Wasseraufwandmenge betrug 300l/ha. 13 Tage nach der Behandlung wurden die Pflanzen bonitiert. Die Schädigung ist in % ausgedrückt. Die Wirkstoffkonzentration und die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Feldversuche an Raps, Ackerbohne und Melde  
Wirkung in % 13 Tage nach Behandlung  
Formulierung aus Tab. 1

Nr.	Dosierung in kg Wirkstoff/ha					
	Raps		Ackerbohne		Melde	
	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
Vergleichsmittel	73	85	91	99	88	90
23	75	90	96	100	93	99
24	80	90	95	99	92	93
25	82	90	95	100	94	97
26	78	94	95	99	93	95
27	80	95	96	99	92	95
29	82	92	95	98	90	96
30	81	92	96	99	92	96
31	80	94	99	100	92	96
32	92	96	98	100	96	96

## Beispiel 3

Zur Ermittlung der Regenbeständigkeit der erfindungsgemäßen Formulierungen wurden im Gewächshaus angezogene Gerstenpflanzen im 3-Blatt-Stadium mit Lösungen der verschiedenen Formulierungen besprüht (Wasseraufwandmenge 300l/ha). Ein Teil der Pflanzen wurde etwa 3 Stunden nach dieser Behandlung einer künstlichen Beregnung ausgesetzt, wobei etwa 10mm künstlicher Regen appliziert wurde. 19 Tage nach dieser Behandlung wurde die Wirksamkeit (Schädigung der Pflanzen) bonitiert. Die Wirkstoffkonzentrationen und die Versuchsergebnisse sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

Gewächshausversuche an Gerste ohne und mit Beregnung  
Dosierung in g Wirkstoff/ha  
Wirkung in % 19 Tage nach Behandlung  
Beregnung 3 Stunden nach Behandlung (etwa 10mm)  
Formulierung aus Tab. 1

Nr.	ohne Regen					mit Beregnung				
	62,5	125	250	500	1000	62,5	125	250	500	1000
Vergleichsmittel	-	30	45	75	95	-	10	30	65	85
16	-	33	63	85	98	-	35	50	75	95
17	-	40	70	88	99	-	30	55	85	95
32	-	42	67	93	100	-	35	42	75	94
33	-	58	85	95	100	-	58	62	80	98
37 (Wirkstoff: L-Isomer)	38	50	80	96	-	20	48	75	92	-
38 (Wirkstoff: L-Isomer)	35	50	82	96	-	25	45	75	95	-
40 (Wirkstoff: L-Isomer)	30	50	78	94	-	15	25	70	85	-
41 (Wirkstoff: L-Isomer)	45	65	90	98	-	33	55	80	93	-
42 (Wirkstoff: L-Isomer)	35	45	72	96	-	10	35	60	82	-
43 (Wirkstoff: L-Isomer)	55	85	95	99	-	40	60	80	99	-

## Beispiel 4

Zur Prüfung der Regenbeständigkeit der erfindungsgemäßen Formulierungen wurde in einer Ölbaumpflanzung ein Versuch aus *Paspalum conjugatum*, einer perennierenden Graminee, angelegt. Nachdem die Pflanzen mit Lösungen der verschiedenen Formulierungen besprüht worden waren, wurde ein Teil der Pflanzen einer künstlichen Beregnung ausgesetzt, wobei künstlicher Regen mit etwa 20mm Niederschlagshöhe appliziert wurde. 2 Wochen nach dieser Behandlung wurde die Wirksamkeit (Schädigung der Pflanzen) bonitiert. Die Wirkstoffkonzentrationen und die Versuchsergebnisse sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tabelle 5

Feldversuch an *Paspalum conjugatum*  
Wirkung in % 2 Wochen nach Behandlung  
Beregnung 4 Stunden nach Behandlung mit 20mm

Formulierung aus Tab. 1 Nr.	ohne Beregnung		mit Beregnung	
	g ai/ha		g ai/ha	
Vergleichsmittel	400	500	400	500
33	85	95	20	30
	90	98	75	82
41	200	250	200	250
	95	99	80	85