



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 07 171 B4 2009.04.16**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 07 171.7**
 (22) Anmeldetag: **20.02.2003**
 (43) Offenlegungstag: **09.09.2004**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **16.04.2009**

(51) Int Cl.⁸: **A01N 25/30 (2006.01)**
A01N 57/20 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, 65929 Frankfurt, DE

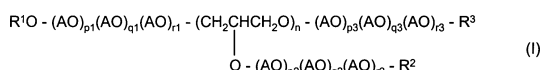
(72) Erfinder:
Zerrer, Ralf, Dr., 63791 Karlstein, DE; Scherl, Franz-Xaver, Dr., 84508 Burgkirchen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
WO 03/0 89 575 A1
WO 02/0 00 055 A1
WO 01/08 481 A1

(54) Bezeichnung: **Copolymere enthaltende landwirtschaftliche Mittel**

(57) Hauptanspruch: Landwirtschaftliches Mittel, enthaltend

- A) ein Pestizid oder einen Pflanzenwachstumsregulator
- B) ein Copolymer aus
 - a) einem Polyglycerinether
 - b) einer oder mehreren Dicarbonsäuren oder Polycarbonsäuren
 wobei die Polyglycerinether durch Formel (I) definiert sind



worin die Reste R¹, R² und R³ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff;

(C₁-C₃₀)-Alkyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

(C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert und gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

Phenyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

Naphthyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

Gruppen der Formeln R⁴R⁵N-(CH₂)_y-; HO-(CH₂)_y-; -(AO)_zH;

-SO₃H; -SO₃⁻X⁺;

-PO₃H₂; -PO₃²⁻X⁺; -CR₂-COOR' mit R' gleich H oder (C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert;

-CR₂-COO⁻X⁺; -CO-R⁶-COOH; -CO-R⁶-COO⁻X⁺;

-C(R)₂C(R)₂C(R)₂-N(R)₂; -C(R)₂C(R)₂C(R)₂-N((AO)_zH)₂;

wobei R für H und/oder C₁- bis C₄-Alkyl steht; -[CH₂CH(O(AO)_zH)CH₂O]_n-R¹, wobei R⁴ und R⁵, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff,...

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind landwirtschaftliche Mittel, enthaltend Copolymere, die durch Copolymerisation von Glycerinethern und Dicarbonsäuren bzw. Polycarbonsäuren erhältlich sind. Die Copolymere bewirken eine verbesserte biologische Aktivität von Pflanzenwachstumsregulatoren und Pestiziden (Herbizide, Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Molluskide, Nematizide und Rodentizide). Pflanzenwachstumsregulatoren steuern physiologische Reaktionen, wie Wachstum, Blürrhythmus, Zellteilung und Samenreifung.

[0002] Pflanzenschutzmittel sind chemische oder natürliche Substanzen, die in Pflanzenzellen, -gewebe oder parasitäre Organismen in oder auf der Pflanze eindringen und diese schädigen und/oder zerstören. Den größten Anteil an Pestiziden stellen Herbizide, gefolgt von Insektiziden und Fungiziden. Die wichtigsten Herbizide sind chemische Substanzen, die auf das Transportsystem von Pflanzen, beispielsweise durch eine Hemmung von Photosynthese, Fettsäurebiosynthese oder Aminosäurebiosynthese, einwirken und zur Hemmung von Keimbildung und Wachstum bzw. zum Absterben der Pflanzen führen.

[0003] Die biologische Aktivität eines Pflanzenwachstumsregulators oder Pestizides kann anhand des Pflanzenwachstums bzw. der Schädigung der Pflanzen durch die Einwirkung des Wirkstoffes auf das Blatt in Abhängigkeit von der Wirkzeit und der Wirkkonzentration bestimmt werden.

[0004] Um die Pestizid Wirkung optimal zu entfalten, muss das Pestizid das Blattgrün benetzen und ausreichend lange dort verbleiben oder ein Durchdringen der Wirksubstanz durch die Blattoberfläche erreicht werden. Ein generelles Problem ist dabei, dass nur ein Bruchteil des Wirkstoffes die gewünschte Aktivität entfaltet, d. h. auf schädliche Pflanzen und Gräser ausgebracht und dort ausreichend lange haften kann um in die Pflanzenzellen einzudringen. Der bei weitem größte Teil geht ungenutzt verloren.

[0005] Um diesen ökologischen und ökonomischen Nachteil zu beheben, werden, wie in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben, den meist wässrigen Pestizid-Formulierungen Hilfsstoffe zugesetzt, die das Netzvermögen, die Löslichkeit, das Emulgiervermögen oder das Adsorptionsverhalten der Wirksubstanz verbessern. Des weiteren können Additive das Eindringen der Wirksubstanzen durch die Blattoberfläche in die Pflanze erleichtern und beschleunigen.

[0006] In DE 3 533 806 A1 wird die Herstellung von Polyglycerinfettsäureestern und deren Verwendung in Pflanzenschutzmittel zur Reduzierung der Oberflächenspannung wässriger Mittel beschrieben.

[0007] EP 539 980 A1 offenbart ebenfalls Polyglycerinfettsäureester, insbesondere alkoxylierte Polyglycerinester als Adjuvants in Pflanzenschutzmittel.

[0008] In WO 01/08481 A1 wird der Einsatz von Polyglycerinderivaten In Pflanzenschutzmittel ausgelobt und der Einfluss von Polyglycerinester auf die herbizide Wirkung von Glyphosate offenbart. Durch Vernetzung von Polyglycerinestern mittels Dicarbonsäuren lässt sich laut WO 02/089 575 A1 und WO 03/000 055 A1 eine weitere Verbesserung der Wirksamkeit von Pflanzenschutzmittel erzielen.

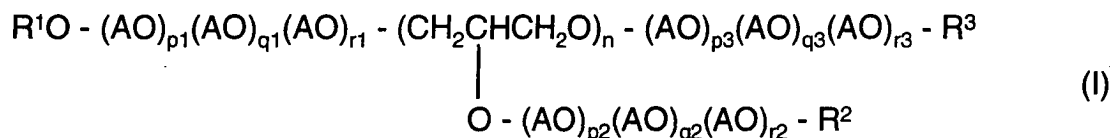
[0009] Dennoch ist das Potential zur optimalen Entfaltung der biologische Aktivität von Pestiziden und Wachstumsregulatoren nicht ausgeschöpft. Es bestand daher die Aufgabe neue Zusammensetzungen bzw. Formulierungen von Wachstumsregulatoren und Pestiziden, insbesondere von Herbiziden der Substanzklasse N-Phosphonomethylglycin (Glyphosat), mit verbesserter Wirksamkeit zu entwickeln, die gleichzeitig wirtschaftlich, einfach zu handhaben und für Mensch und Umwelt gut verträglich sind. Glyphosat wird als sehr umweltverträgliches und gleichzeitig hochwirksames und breit einsetzbares Herbizid in der Agrarwirtschaft in großen Mengen eingesetzt. Es wird vorzugsweise als wasserlösliches Salz, beispielsweise als Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-, Alkylphosphonium, Mono(isopropylammonium-, Mono(trimethylsulfonium), Sulfonylamin- oder Aminoguanidinsalz oder auch als freie Säure in wässrigen Formulierungen, aber auch in fester Form, mit Netzmitteln auf Blätter und Gräser ausgebracht, wo es auf das Transportsystem der Pflanzen einwirkt und diese vernichtet.

[0010] Überraschend wurde gefunden, dass die Pestizid Wirkung von Pflanzenschutzmitteln durch den Zusatz von Copolymeren, erhältlich durch Copolymerisation von Glycerinethern und Dicarbonsäure(n) bzw. Polycarbonsäuren im Vergleich zu vernetzten Polyglycerinestern deutlich verbessert wird.

[0011] Gegenstand der Erfindung sind landwirtschaftliche Mittel, enthaltend:
A) ein Pestizid oder einen Pflanzenwachstumsregulator

- B) ein Copolymer aus
 a) einem Polyglycerinether
 b) einer oder mehrerer Dicarbonsäure/n bzw. Polycarbonsäuren

wobei die Polyglycerinether durch Formel (I) definiert sind



worin die Reste R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff;

(C_1 - C_{30})-Alkyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C_1 - C_4)-Alkyl- oder (C_1 - C_4)-Alkoxygruppen substituiert;

(C_2 - C_{30})-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert und gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C_1 - C_4)-Alkyl- oder (C_1 - C_4)-Alkoxygruppen substituiert;

Phenyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C_1 - C_4)-Alkyl- oder (C_1 - C_4)-Alkoxygruppen substituiert;

Naphthyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C_1 - C_4)-Alkyl- oder (C_1 - C_4)-Alkoxygruppen substituiert;

Gruppen der Formeln $R^4R^5N-(CH_2)_y$; $HO-(CH_2)_y$; $-(AO)_zH$; $-SO_3H$; $-SO_3^-X^+$;

$-PO_3H_2$; $-PO_3^{2-}X^+$; $-CR_2-COOR'$ mit R' gleich H oder (C_1 - C_{10})-Alkyl, (C_2 - C_{30})-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert

; $-CR_2-COO^-X^+$; $-CO-R^6-COOH$; $-CO-R^6-COO^-X^+$;

$-C(R)_2C(R)_2C(R)_2-N(R)_2$; $-C(R)_2C(R)_2C(R)_2-N((AO)_zH)_2$, wobei R für H und/oder C_1 - bis C_4 -Alkyl steht;

$-[CH_2CH(O(AO)_zH)CH_2O]_n$; R^1 ,

wobei R^4 und R^5 , die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, (C_1 - C_{10})-Alkyl, (C_2 - C_{30})-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert, oder für eine Gruppe der Formel $-(AO)_zH$; R^6 für (C_1 - C_{10})-Alkyl, (C_2 - C_{30})-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert stehen; X^+ für Na^+ , K^+ , Ca^{2+} oder $N(R^7)_4^+$, wobei R^7 für H oder (C_1 - C_{10})-Alkyl, vorzugsweise (C_1 - C_4)-Alkyl steht; x für eine Zahl von 0 bis 15; y für eine Zahl von 4 bis 6; z für eine Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 1 bis 5; und A für eine Gruppe $-C_2H_4$ - oder $-C_3H_6$ steht.

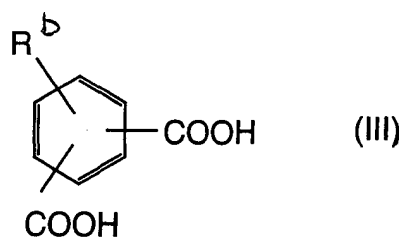
steht, bedeuten und n für eine Zahl von 4 bis 40, vorzugsweise 5 bis 20, insbesondere 10 bis 20 steht;

mit der Maßgabe, dass die Verbindungen der Formel 1 freie OH-Gruppen enthalten, mindestens einer der Reste R^1 , R^2 und R^3 für eine Kohlenstoffwasserstoffgruppe AO für eine Alkylenoxidgruppe, insbesondere für Ethylen-, Propylen, Butylenoxid steht und die Indizes p_1 , q_1 , r_1 , p_2 , q_2 , r_2 , p_3 , q_3 und r_3 für Zahlen von 0 bis 500 stehen.

[0012] Als Dicarbonsäuren b) werden vorzugsweise Dicarbonsäuren gemäß Formel (II)



und/oder Dicarbonsäuren gemäß Formel (III) eingesetzt,



wobei

R^a eine (C_1 - C_{40})-Alkylen-Brücke, bevorzugt (C_1 - C_{10})-Alkylen, besonders bevorzugt (C_1 - C_4)-Alkylen, oder eine (C_2 - C_{20})-Alkenylen-Brücke, bevorzugt (C_2 - C_6)-Alkenylen, besonders bevorzugt C_2 -Alkenylen, darstellt und

R^b einen oder mehrere Reste ausgewählt aus H; (C_1 - C_{20})-Alkyl, bevorzugt (C_1 - C_6)-Alkyl, besonders bevorzugt (C_1 - C_2)-Alkyl; (C_2 - C_{20})-Alkenyl, bevorzugt (C_2 - C_6)-Alkenyl; Phenyl; Benzyl; Halogen; $-NO_2$; (C_1 - C_6)-Alkoxy; $-CHO$ oder $-CO((C_1-C_6)\text{-Alkyl})$, darstellt. R^a in Formel (II) kann linear oder verzweigt sein. Unter Formel (II) fallen auch dimerisierte Fettsäuren, wie z. B. die Pripolsäuren.

[0013] Als Dicarbonsäuren b) besonders bevorzugt sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Schleimsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, iso-Phthalsäure und/oder Terephthalsäure.

[0014] Als Dicarbonsäuren b) insbesondere bevorzugt sind Phthalsäure, iso-Phthalsäure und/oder Tereph-

thalsäure.

[0015] Als Dicarbonsäure b) ganz besonders bevorzugt ist die Phthalsäure.

[0016] Ebenso können zur Vernetzung der Glycerineinheiten Tricarbonsäuren, beispielsweise die Zitronensäure, Dimerfettsäuren, Trimerfettsäuren und Polycarbonsäure eingesetzt werden

[0017] Die erfindungsgemäß als Adjuvants in Pestizidformulierungen eingesetzten Polyglycerinderivate werden durch Polykondensation von Glycerin unter alkalischen Bedingungen, anschließender Umsetzung mit Fettalkoholen und Vernetzung mit Dicarbonsäuren, erhalten.

[0018] Hierzu wird Glycerin unter alkalischen Bedingungen auf 200–280°C erhitzt. Unter Austrag von Kondensationswasser erfolgt innerhalb von 5 bis 15 h die Bildung des Polyglycerins mit einem mittleren Kondensationsgrad von 3–35 Glycerineinheiten. Das auf diese Weise erhaltene Polyglycerin wird mit Fettalkohol bzw. Fettalkoholderivaten in Gegenwart eines sauren Katalysators, beispielsweise Schwefelsäure bei 120°C bis 170°C, 5 h bis 10 h unter Austrag von Kondensationswasser erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt über die Bestimmung der Hydroxylzahl, die nach beendeter Reaktion typischerweise zwischen 400 und 1000 mg KOH/g beträgt.

[0019] Das Produkt wird anschließend mit einer Dicarbonsäure bei 160°C bis 200°C, 1 h bis 3 h zu vernetzten Polyglycerinethern umgesetzt.

[0020] Erfindungsgemäß ist es vorteilhaft, Polyglycerinether vor oder auch nach der Vernetzung mit Dicarbonsäuren nach den dem Fachmann bekannten Standardmethoden durch Sulfatierung, Phosphatierung, Aminierung etc. zu modifizieren.

[0021] Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 60–100°C wird mit VE-Wasser auf einen Wirkstoffgehalt von 40–90% verdünnt und durch Zugabe von Alkalihydroxid ein pH-Wert von 6–7 eingestellt.

[0022] Besonders vorteilhaft sind Copolymere aus Polyglycerin mit mittlerem Kondensationsgrad n von 4 bis 20, bevorzugt 6 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 10, umgesetzt mit C₈-C₂₂-Fettalkoholen, bevorzugt C₁₂₋₁₈-Fettalkoholen, besonders bevorzugt C₁₂₋₁₄-Fettalkoholen, vernetzt mit Phthalsäure. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden freie OH-Gruppen der vernetzten Polyglycerinether ganz oder teilweise sulfatiert, sulphoniert oder phosphatiert.

[0023] Bevorzugt enthalten die Copolymere 0,1 bis 30 Gew.-% an Struktureinheiten hervorgehend aus der Komponente b), und Struktureinheiten aus der Komponente a) ad 100 Gew.-%.

[0024] Die Viskosität der reinen Copolymere, gemessen bei 60°C mit einem Rotationsviskosimeter, beträgt bevorzugt 1000 mPas bis 35000 mPas, besonders bevorzugt 1500 mPas bis 35000 mPas, insbesondere bevorzugt 1500 bis 10000 mPas, ganz besonders bevorzugt 1500 bis 7500 mPas.

[0025] Höhere Viskositäten sind möglich, erschweren jedoch die Handhabung der Substanzen. Vorteilhafterweise erfolgt die Handhabung der Copolymere als 75 bis 90 gew.-%ige wässrige Lösung.

[0026] Bedingt durch dieses Herstellverfahren handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyglycerinethern um Mischungen von Verbindungen der oben genannten Formel mit unterschiedlichem Wert für n einschließlich nicht umgesetztem Glycerin.

[0027] Als erfindungsgemäße Pestizid-Zubereitungen sind auch solche anzusehen, die Polyglycerin-Mischungen, Polyglycerin/Polyglycerinderivat-Mischungen und/oder Polyglycerinderivat-Mischungen enthalten.

[0028] Die hochkonzentrierten wässrigen Formulierungen aus anionischen Pestiziden, insbesondere Glyphosat in Salzform, und vernetzten Polyglycerinether sind phasenstabil. Ein Auskristallisieren der ionischen Komponenten bei der Zugabe von Polyglycerinethern erfolgt auch bei längerer Lagerzeit nicht. Neben der hohen Elektrolytstabilität zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyglycerinether eine hohe Hydrolysestabilität, sowie eine Verbesserung der Kompatibilität und der Kontaktfähigkeit des hydrophilen Wirkstoffes mit der lipophilen Epidermis der Pflanzen. Ein gutes Netz- und Absorptionsvermögen der erfindungsgemäßen Pestizidformulierung unterstützt die biologische Aktivität des Wirkstoffes in den Pflanzen.

[0029] Erfindungsgemäß eignen sich die Polyglycerinether als Adjuvant in Pestizidformulierung zur Verbesserung der biologischen Aktivität von Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, Akariziden, Bakteriziden, Molluskiten, Nematiziden und Rodentiziden, aber auch zur besseren Entfaltung von Pflanzenwachstumsregulatoren.

[0030] In einer bevorzugten Ausführung werden die Polyglycinderivate Herbizidformulierungen zugesetzt. Geeignete Herbizide sind, ohne die Erfindung auf diese einzuschränken, insbesondere Glyphosat, insbesondere dessen wasserlösliche Salze, beispielsweise als Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-, Alkylphosphonium, Mono(isopropylammonium-, Mono(trimethylsulfonium), Sulfonylamin- oder Aminoguanidinsalz. Des weiteren seien genannt Acifluorfen, Asulam, Benazolin, Bentazon, Bilanafos, Bromacil, Bromoxynil, Chloramben, Clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, Dalapon, Dicamba, Dichlorprop, Diclofop, Endothall, Fenac, Fenoxaprop, Flamprop, Fluazifop, Flumiclorac, Fluoroglycofen, Fomesafen, Fosamin, Glufosinat, Haloxyfop, Imazapic, Imazamethabenz, Imazamox, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, MCPA, MCPB, Mecoprop, Methylarsonic acid/MSMA, Naptalam, Picloram, Quinclorac, Quizalofop, 2,3,6-TBA und TCA.

[0031] Im Folgenden werden beispielhaft vorteilhafte Ausführungsformen der Copolymerisation beschrieben.

A) Polymerisation des Glycerins zu Oligoglycerinen bzw. Polyglycerinen:

Die Polymerisation des Glycerins zu Oligoglycerinen bzw. Polyglycerinen kann standardmäßig in einer Rührapparatur mit Wasserabscheider bei 240 bis 270°C und Stickstoffdurchleitung erfolgen. Als Katalysator wird 50%ige Natronlauge in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,4 Gew.-% verwendet. Nach 5–20 Stunden, je nach gewünschtem Polymerisationsgrad, wird die Polymerisation beendet. Es wird eine Probe entnommen und die OH-Zahl bestimmt. Aus der OH-Zahl lässt sich die mittlere Molmasse der Oligo- bzw. Polyglycerine berechnen. Polyglycerine können gegebenenfalls nach bekannten Methoden alkoxyliert werden.

B) Eintopfverfahren mit vorpolymerisiertem Polyglycerin:

Das Polyglycerin wird in geschmolzenem Zustand in einem Rührbehälter mit Wasserauskreiser mit der Dicarbonsäure bzw. Polycarbonsäure und dem Fettalkohol bzw. alkoxyliertem Fettalkohol, bzw. Fettalkoholderivat im gewünschten Molverhältnis gemischt und unter Rühren 7 Stunden lang auf 200–240°C erhitzt.

C) Polyglycerin wird zuerst mit der Dicarbonsäure copolymerisiert (vernetzt) und dann mit dem Fettalkohol bzw. alkoxyliertem Fettalkohol bzw. Fettalkoholderivat copolymerisiert:

Das Polyglycerin wird in geschmolzenem Zustand in einem Rührbehälter mit Wasserauskreiser mit der Dicarbonsäure bzw. Polycarbonsäure im gewünschten Molverhältnis gemischt und unter Rühren 2 Stunden lang auf 200–240°C erhitzt. Das entstandene Produkt ist klar und homogen. Anschließend wird der Fettalkohol bzw. alkoxylierte Fettalkohol bzw. das Fettalkoholderivat zugegeben und 5 Stunden bei 200–240°C verestert.

D) Polyglycerin wird zuerst mit dem Fettalkohol bzw. alkoxyliertem Fettalkohol bzw. Fettalkoholderivat copolymerisiert und dann mit der Dicarbonsäure bzw. Polycarbonsäure copolymerisiert (vernetzt):

Das Polyglycerin wird in geschmolzenem Zustand in einem Rührbehälter mit Wasserauskreiser mit dem Fettalkohol bzw. alkoxyliertem Fettalkohol bzw. Fettalkoholderivat im gewünschten Molverhältnis gemischt und unter Rühren 5 Stunden lang auf 200–240°C erhitzt. Anschließend wird die Dicarbonsäure bzw. Polycarbonsäure im gewünschten Molverhältnis zugegeben und 2 Stunden bei 200–240°C verestert.

[0032] Die erfindungsgemäßen Pestizid-Zubereitungen können die Copolymere in nahezu beliebiger Konzentration enthalten.

[0033] Besonders bevorzugt als Formulierungen sind "Tank-Mix" und "ready to use compositions", die 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, Pestizid und 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%, an Copolymeren enthalten.

[0034] Das Gewichtsverhältnis von Copolymeren zu Pestizid liegt hier bevorzugt zwischen 1:10 und 500:1, besonders bevorzugt 1:4 und 4:1.

[0035] Konzentrat-Formulierungen, die vor dem Gebrauch verdünnt werden, können das Pestizid in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, und die Copolymere in Mengen von 3 bis 50 Gew.-% enthalten. Das Gewichtsverhältnis von Copolymeren zu Pestizid liegt hier bevorzugt zwischen 1:20 und 1:1, bevorzugt 1:10 und 1:2.

[0036] Alternativ können die erfindungsgemäßen Formulierungen in fester Form als Pulver, Pellets, Tabletten oder Granulaten hergestellt werden, die vor dem Gebrauch in Wasser gelöst werden. Feste Zubereitungen können das Pestizid in den Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 70 Gew.-% und die Copolymere in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, enthalten.

[0037] Die Pestizid-Zubereitungen können darüber hinaus die üblichen Verdickungsmittel, Antigelmittel, Frostmittel, Lösungsmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, weitere Adjuvants, Bindemittel, Antischaummittel, Verdüner, Sprengmittel und Netzmittel enthalten.

[0038] Als Verdickungsmittel können Xanthan gum und/oder Cellulose, beispielsweise Carboxy-, Methyl-, Ethyl-, oder Propylcellulose, verwendet werden. Die fertigen Mittel enthalten bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% an Verdickungsmitteln.

[0039] Als Lösungsmittel eignen sich Monopropylenglykol, tierische und mineralische Öle. Als Dispergiermittel und Emulgatoren eignen sich nichtionische, amphotere, kationische und anionische Tenside.

[0040] Als Konservierungsmittel können organische Säuren und ihre Ester, beispielsweise Ascorbinsäure, Ascorbinpalmitat, Sorbat, Benzoessäure, Methyl- und Propyl-4-Hydroxybenzoat, Propionate, Phenol, beispielsweise 2-Phenylphenat, 1,2-Benzisothiazolin-3-on, Formaldehyd, schwefelige Säure und deren Salze eingesetzt werden.

[0041] Als Entschäumer eignen sich Polysilicone.

[0042] Weitere Adjuvants können Alkoholethoxylate, Alkylpolysaccharide, Fettaminethoxylate, Sorbitan- und Sorbitolethoxylatderivate und Derivate der Alk(en)ylbernsteinsäureanhydrid sein. Das Mischungsverhältnis dieser Adjuvants zu den Copolymeren liegt bevorzugt im Bereich 1:10 bis 10:1.

[0043] Für feste Formulierungen kommen als Bindemittel Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Zucker, beispielsweise Suchrose, Sorbitol, oder Stärke in Betracht.

[0044] Als Verdüner, Absorber oder Träger eignen sich Carbon Black, Talg, Kaolin, Aluminium-, Calcium- oder Magnesiumstearat, Natriumtripolyphosphat, Natriumtetraborat, Natriumsulphat, Silikate und Natriumbenzoat.

[0045] Als Sprengmittel eignen sich Cellulose, beispielsweise Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Natrium- oder Kaliumacetat, Carbonate, Bicarbonate, Sesquicarbonate, Ammoniumsulfat oder Kaliumhydrogenphosphat.

[0046] Als Netzmittel können Alkoholethoxylate/-propoxylate verwendet werden.

[0047] Die Pestizid-Zubereitungen besitzen bevorzugt einen pH-Wert von 4 bis 8, besonders bevorzugt 6 bis 7.

[0048] Die erfindungsgemäßen Formulierungen können gemäss den üblichen Methoden eingesetzt werden.

[0049] Wässrige Konzentrate und feste Formulierungen werden vor dem Ausbringen mit der entsprechenden Menge an Wasser verdünnt. Bevorzugt werden pro Hektar 0,1 bis 5 kg, bevorzugt 0,3 bis 2,5 kg, Pestizid ausgebracht. Der Anteil der Copolymere beträgt bevorzugt 0,1 bis 3,0 kg/ha. Die Aussprühmenge an Pestizidzubereitung beträgt bevorzugt 50 bis 1000 l/ha.

[0050] Vorteilhafterweise lassen sich die Eigenschaften der Copolymere bzw. Pestizidzubereitungen, wie z. B. Wasserlöslichkeit, Elektrolytstabilität, Viskosität und Kompatibilität mit Pflanzenschutzmittelwirkstoffen, sehr gut über den Vernetzungsgrad einstellen. Für den Vernetzungsgrad sind Art und Gehalt der Dicarbonsäure- bzw. Polycarbonsäure-Komponente b) – wobei der Gehalt von besonderer Bedeutung ist – entscheidend.

[0051] Überraschenderweise wurde gefunden, dass hochkonzentrierte wässrige Formulierungen aus anionischen Pestizide, insbesondere Glyphosat in Salzform, und Copolymeren phasenstabil sind. Auch bei längerer Lagerzeit ist kein Auskristallisieren der ionischen Komponenten zu beobachten.

[0052] Neben der hohen Elektrolytstabilität bewirkt der erfindungsgemäße Einsatz der Copolymere eine Verbesserung der Kompatibilität und der Kontaktfähigkeit des hydrophilen Wirkstoffes mit der lipophilen Epidermis der Pflanzen.

[0053] Ein gutes Netz- und Absorptionsvermögen der erfindungsgemäßen Pestizidformulierungen unterstützt die biologische Aktivität des Wirkstoffes in den Pflanzen.

Beispiele

[0054] Im folgenden sind Herstellbeispiele von vernetzten Polyglycerinethern beschrieben ohne die Erfindung auf diese einzuschränken.

Herstellung von Polyglycerin mit $n = 9,7$:

[0055] 2000 g Glycerin und 6,0 g NaOH (50%) wurden in einer Rührapparatur mit Stickstoffeinleitung und Wasserauskreiser unter Rühren auf 270°C erhitzt. Nach 9 Stunden Reaktionszeit und einem Austrag von 444 g Wasser wurde eine Probe genommen und die OH-Zahl bestimmt. Die ermittelte OH-Zahl betrug 892 mg KOH/g. Dies entspricht einem mittleren Kondensationsgrad n von 9,7 Glycerineinheiten. Der Kondensationsgrad kann annähernd auch über die Viskosität oder den Brechungsindex der Reaktionsmischung bestimmt werden. Dazu muss vorher eine Kalibriergerade erstellt werden.

Herstellung Copolymer I

[0056] 180 g Polyglycerin $n = 9,7$ (0,243 mol) wurden mit 24,3 g (0,122 mol) eines $C_{12/14}$ -Fettalkohols versetzt. Als Katalysator wurden 2 Gew.-% Schwefelsäure (50%) zugesetzt. In einem Rührbehälter mit N_2 -Durchleitung und Wasserauskreiser wurde die Reaktionsmischung über 7 h auf 150°C erhitzt. Anschließend wurden 4,03 g (0,024 mol) Phthalsäure zugegeben und weitere 2 h bei 180°C erhitzt. Die Hydroxylzahl des entstandenen Produktes beträgt 770 mg KOH/g.

Herstellung Copolymer II

[0057] 180 g Polyglycerin $n = 9,7$ (0,243 mol) wurden mit 48,6 g (0,243 mol) eines $C_{12/14}$ -Fettalkohols versetzt. Als Katalysator wurden 2 Gew.-% Schwefelsäure (50%) zugesetzt. In einem Rührbehälter mit N_2 -Durchleitung und Wasserauskreiser wurde die Reaktionsmischung über 7 h auf 150°C erhitzt. Anschließend wurden 4,03 g (0,024 mol) Phthalsäure zugegeben und weitere 2 h bei 180°C erhitzt. Die Hydroxylzahl des entstandenen Produktes beträgt 658 mg KOH/g.

Herstellung Copolymer III

[0058] 215 g der Copolymer II (1 mol) wurden in einem Rührbehälter mit Rückflusskühler und Tropftrichter auf 70°C erhitzt. Über den Tropftrichter wurden über 2 h hinweg insgesamt 196 g H_3PO_4 (50%) zugesetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch weitere 8 h bei 100°C gerührt.

[0059] Die nachfolgenden Beispiele zeigen den Einfluss der Polyglycerinether im Vergleich zu Polyglycerinether auf die biologische Aktivität des Herbizides Glyphosat.

[0060] Bestimmung des „Foliar-Uptakes“ von Glyphosat unter Zusatz der beschriebenen Copolymere
 ^{14}C -Glyphosat-Versuch

^{14}C -Glyphosat-IPA wurde in einer Konzentration von 20 mM (aq) (entspricht 665 g ae/ha bei einem Sprühvolumen von 200 l/ha) mit 0,25% der beschriebenen Copolymere versetzt. Mit dieser Mischung wurde die Aufnahme in Blättern der Gattung *Solanum nigrum* L. mittels Szintillationsmessung bestimmt.

[0061] Der Einfluss der Copolymere auf die Aufnahme des Wirkstoffes über die Blattoberfläche (foliar uptake) ist in nachfolgender Tabelle beschrieben:

Tabelle 1: Einfluss der Copolymere I–V auf die herbizide Wirkung (*Solanum nigrum* L.) von Glyphosat:

Adjuvant	Aufnahme (% der appliz. Menge Glyph.)
Ohne	48
Copolymer I	63
Copolymer II	50
Copolymer III	68
Copolymer IV	56
Copolymer V	59

[0062] Die Aufnahme des Wirkstoffes (Glyphosat) über die Blattoberfläche kann in Gegenwart der erfindungsgemäß eingesetzten vernetzten Polyglycerinether, auch im Vergleich zu Polyglycerinestern, signifikant gesteigert werden.

Herstellung Copolymer IV (PG-Ester, nicht vernetzt)

[0063] 180 g Polyglycerin n = 9,7 (0,243 mol) wurden in einem Rührbehälter mit N₂-Durchleitung und Wasserauskreiser gegeben und mit 24,70 g Kokosfettsäure (0,212 mol) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rühren 7 h auf 220°C erhitzt.

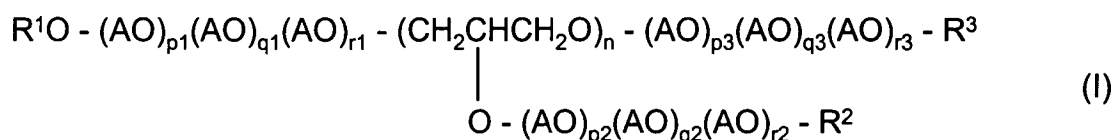
Herstellung Copolymer V (PG-Ester, vernetzt)

[0064] 180 g Polyglycerin n = 9,7 (0,243 mol) wurden in einem Rührbehälter mit N₂-Durchleitung und Wasserauskreiser gegeben und mit 24,70 g Kokosfettsäure (0,212 mol) und 10,13 g Phthalsäure (0,061 mol) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rühren 7 h auf 220°C erhitzt.

Patentansprüche

1. Landwirtschaftliches Mittel, enthaltend

- A) ein Pestizid oder einen Pflanzenwachstumsregulator
 B) ein Copolymer aus
 a) einem Polyglycerinether
 b) einer oder mehreren Dicarbonsäuren oder Polycarbonsäuren
 wobei die Polyglycerinether durch Formel (I) definiert sind



worin die Reste R¹, R² und R³ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff;

(C₁-C₃₀)-Alkyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

(C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert und gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

Phenyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

Naphthyl, gegebenenfalls durch 1 bis 3 (C₁-C₄)-Alkyl- oder (C₁-C₄)-Alkoxygruppen substituiert;

Gruppen der Formeln R⁴R⁵N-(CH₂)_y-; HO-(CH₂)_y-; -(AO)_zH; -SO₃H; -SO₃⁻X⁺;

-PO₃H₂; -PO₃²⁻X⁺; -CR₂-COOR' mit R' gleich H oder (C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₂-C₃₀)-Alkenyl, gegebenenfalls sulfoniert;

-CR₂-COO⁻X⁺; -CO-R⁶-COOH; -CO-R⁶-COO⁻X⁺;

-C(R)₂C(R)₂C(R)₂-N(R)₂; -C(R)₂C(R)₂C(R)₂-N((AO)_zH)₂; wobei R für H und/oder C₁- bis C₄-Alkyl steht;

-[CH₂CH(O(AO)_zH)CH₂O]_n-R¹, wobei R⁴ und R⁵, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff,

(C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₂-C₃₀)-Alkenyl,

gegebenenfalls sulfoniert, oder für eine Gruppe der Formel -(AO)_zH; R⁶ für (C₁-C₁₀)-Alkyl, (C₂-C₃₀)-Alkenyl,

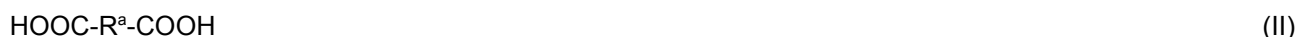
gegebenenfalls sulfoniert stehen; X⁺ für Na⁺, K⁺, Ca²⁺ oder N(R⁷)₄⁺, wobei R⁷ für H oder (C₁-C₁₀)-Alkyl steht; x

für eine Zahl von 0 bis 15; y für eine Zahl von 4 bis 6; z für eine Zahl von 0 bis 30, und A für eine Gruppe -C₂H₄- oder -C₃H₆- steht, bedeuten und n für eine Zahl von 4 bis 40 steht;

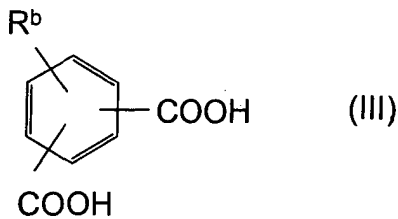
mit der Maßgabe, dass die Verbindungen der Formel 1 freie OH-Gruppen enthalten, mindestens einer der Reste R¹, R² und R³ für eine Kohlenstoffwasserstoffgruppe,

AO für eine Alkylenoxidgruppe steht und die Indizes p₁, q₁, r₁, p₂, q₂, r₂, p₃, q₃ und r₃ für Zahlen von 0 bis 500 stehen, und wobei die eine oder mehreren Dicarbonsäuren oder Polycarbonsäuren ausgewählt sind aus

Dicarbonsäuren gemäß Formel (II)



Dicarbonsäuren gemäß Formel (III)



wobei

R^a eine (C_1-C_{40}) -Alkylen-Brücke oder eine (C_2-C_{20}) -Alkenylen-Brücke darstellt und

R^b einen oder mehrere Reste ausgewählt aus H; (C_1-C_{20}) -Alkyl, (C_2-C_{20}) -Alkenyl, Phenyl; Benzyl; Halogen; $-NO_2$; (C_1-C_6) -Alkoxy; $-CHO$ oder $-CO((C_1-C_6)\text{-Alkyl})$, darstellt, wobei R^a in Formel (II) linear oder verzweigt sein kann und unter Formel (II) auch dimerisierte Fettsäuren fallen, Tricarbonsäuren, ausgewählt aus Zitronensäure und Trimerfettsäuren.

2. Landwirtschaftliches Mittel nach Anspruch 1, worin das Pestizid Glyphosat ist.

3. Landwirtschaftliches Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es vernetzte Polyglycerinether, enthaltend $-SO_3H$, $-SO_3^-X^+$, $-PO_3H_2$ oder $-PO_3^{2-}X^+$ Gruppen, enthält.

4. Landwirtschaftliches Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Säuren der Komponente b) ausgewählt sind aus Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Weinsäure, Apfelsäure, Schleimsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, iso-Phthalsäure und Terephthalsäure.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen