



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 08 125 T2** 2004.07.01

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 213 962 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 08 125.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/09134**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 977 405.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 20/986**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.09.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **29.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.06.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **04.02.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **A01N 25/30**
A01N 51/00, C11D 1/37

(30) Unionspriorität:
399466 20.09.1999 US

(73) Patentinhaber:
Syngenta Participations AG, Basel, CH

(74) Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**CHOW, Shui-Chiu, Victor, Jamestown, US;
MERRITT, Pruitt, Douthitt, Greensboro, US;
HAULSEE, Michael, Lear, Marietta, US**

(54) Bezeichnung: **PESTIZIDFORMULIERUNGEN DIE ALS OBERFLÄCHENAKTIVE VERBINDUNGEN PHOS-
PHAT-ESTER UND ALKOXYLIERTE LIGNOSULFONATE ENTHALTEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein oberflächenaktives System zur allgemeinen Verwendung in landwirtschaftlichen Zusammensetzungen, einschließlich, aber nicht beschränkt auf herbizide, fungizide und Insektizide Formulierungen, die aus zwei Komponenten bestehen: einem oberflächenaktiven Stoff in Form eines alkoxylierten Polyarylphenolphosphatesters in Verbindung mit einem oberflächenaktiven Stoff in Form eines alkoxylierten Lignosulfonatsalzes.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Alkylphenoethoxylate (APE's) und deren anionische Derivate sind oberflächenaktive Stoffe, die in der Industrie bekannt sind und auf die sich Hersteller landwirtschaftlicher Chemikalien in der Geschichte gut verlassen konnten. Jedoch liefern Formulierungen, die APEs enthalten nicht immer die wünschenswerteste Kombination von Gestaltungsspezifizierungen, zum Beispiel Produkteffizienz, Betriebsparameter und Kosten. Traditionelle oberflächenaktive Stoffe in Form von Nicht-APE-Systemen sind nicht ohne weiteres anpassungsfähige Ersatzstoffe für oberflächenaktive APEs gewesen. Beispielsweise ist bewiesen worden, daß, in Abhängigkeit der Formulierungserfordernisse, Calciumdodecylbenzensulfonat, das in Verbindung mit Fettsäureethoxylaten verwendet wird, ein inakzeptabler APE-Ersatz ist, weil es innerhalb eines oder mehrerer Gestaltungsparameter, wie zum Beispiel Emulsionsstabilität, akute Toxizität, temporale und thermische Stabilität, chemische und physikalische Stabilität, Lösungs-, Suspensions- und Verdünnungsdynamik und Viskositäts- und Suspensionsstabilisierung schwache Leistung zeigt. Die Unfähigkeit der Industrie, die existierende Technologie zur Verbesserung der Merkmale von oberflächenaktiven Systemen, die APEs enthalten, anzupassen, hat zur Entwicklung einer vollständig neuen Linie von oberflächenaktiven APEs geführt. Die zusätzliche Aufgabe, die von der Scientific Community gestellt wurde, ist es gewesen, neue oberflächenaktive APEs zu entwickeln, die leicht aus ohne weiteres erhältlichen und kostengünstigen Rohmaterialien erzeugt werden können. Demgemäß verbleibt ein Bedarf an verbesserten oberflächenaktiven APEs.

[0003] EP-A-0 224 845 offenbart Wasser-dispergierbare Granulate zur Pestizidformulierung, die, zusätzlich zu einem Wirkstoff, oberflächenaktive Stoffe in Form von Styryl-substituierten, polyethoxylierten Phenolen, wie Mono- oder Diester von Phosphorsäure mit 18 bis 20 Ethylenoxideinheiten umfaßt, wobei Natriummethoxylignosulfonat in der Zusammensetzung enthalten sein kann.

[0004] EP-A-0 190 995 offenbart ein fließfähiges, herbizides Mittel, das auf wässrigen Suspensionskonzentraten basiert, das, zusätzlich zu einem Wirkstoff, ein polyethoxyliertes Phosphat-Mono- oder Diestersalz mit 4 bis 40 Ethylenoxideinheiten umfaßt, wobei Lignosulfonate als Antischaummittel in der Zusammensetzung enthalten sein können.

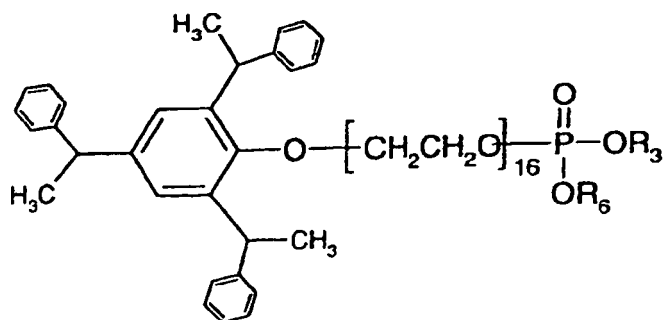
Zusammenfassung der Erfindung

[0005] Überraschenderweise ist nunmehr entdeckt worden, daß die Kombination alkoxylierter Polyarylphenolphosphatester (oder Salzen oder Säureformen hiervon) mit alkoxylierten Lignosulfonatsalzen ein geeignetes oberflächenaktives System zur allgemeinen Verwendung in landwirtschaftlichen Produkten liefert. Es ist herausgefunden worden, daß das oberflächenaktive System der vorliegenden Erfindung hervorragende Leistung in wässrigen Suspensionskonzentraten von Pestiziden liefert. Die vorliegende Erfindung umfaßt die oberflächenaktive Zusammensetzung, umfassend einen oder mehrere alkoxylierte Polyarylphenolphosphatester (oder Salze oder Säureformen hiervon) und ein oder mehrere alkoxylierte Lignosulfonatsalze. Die Erfindung umfaßt ebenso die agrochemischen Formulierungen, die das augenblicklich offenbarte oberflächenaktive System enthalten. In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten die Zusammensetzungen, die das vorliegende oberflächenaktive System enthalten, keine anderen bekannten APEs oder sind im wesentlichen frei davon. Die oberflächenaktiven Stoffe der vorliegenden Erfindung werden aus der Kombination des entsprechenden alkoxylierten Polyarylphenolphosphatesters mit dem entsprechenden alkoxylierten Lignosulfonatsalz erhalten.

[0006] Die sterische Konfiguration der Polyarylphenolgruppe scheint zusätzlich die entsprechende oberflächenaktive, alkoxylierte Polyarylphenolphosphatesterkomponente des oberflächenaktiven Systems aus der hydrolytischen Spaltung, die normalerweise in anderen bekannten anionischen Phosphat-basierenden, oberflächenaktiven Systemen beobachtet wird, zu schützen.

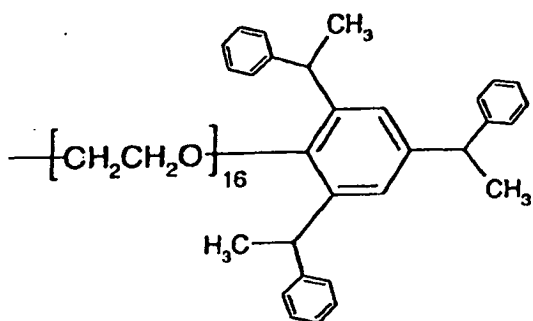
Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0007] Ein Aspekt der Erfindung ist das oberflächenaktive System, umfassend
a) zumindest einen ethoxylierten Polyarylphenolphosphatester der Formel (1):



(1).

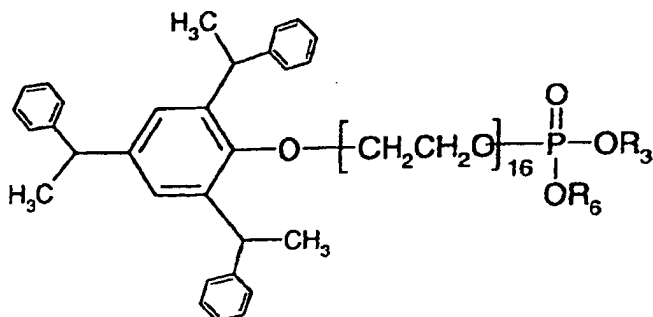
worin R_3 und R_6 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Wasserstoff, Natrium, Kalium und



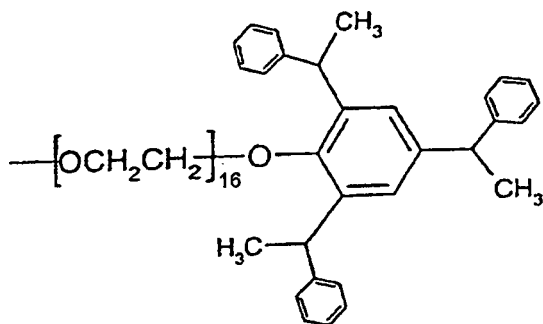
und

b) zumindest ein ethoxyliertes Lignosulfonatsalz mit einem Zahlenmittel an Ethylenoxideinheiten (EO) gleich 1 bis 4.

[0008] Die Erfindung umfaßt ebenso das oberflächenaktive System, worin Komponente (a) der Phosphates-ter der Formel:



ist, worin n wie oben definiert ist, und R_3 und R_6 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Wasserstoff, Natrium, Kalium und

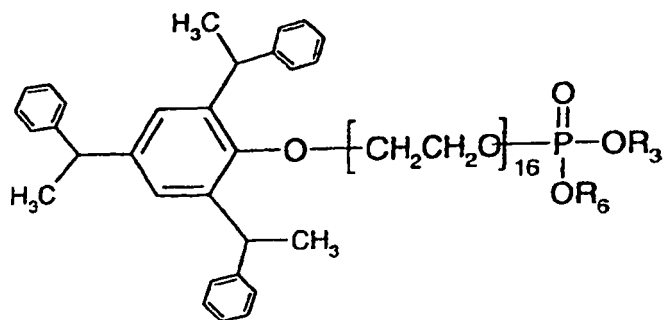


[0009] Die Komponente (b) des oberflächenaktiven Systems ist ein alkoxyliertes, sulfoniertes Kraft-Lignin, vorzugsweise ein ethoxyliertes, sulfoniertes Kraftlignin, wobei die Komponente (b) des oberflächenaktiven Systems das Natriumsalz eines ethoxylierten, sulfonierten Kraft-Lignins mit einer EO gleich 1 bis 4, vorzugsweise 3, ist.

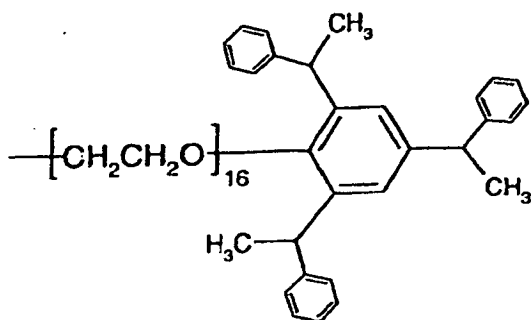
[0010] Ein anderer Aspekt der Erfindung ist das Produkt, erhältlich durch das Verfahren der Kombination der

Komponenten:

a) zumindest eines ethoxylierten Polyarylphenolphosphatesters der Formel (1):



worin R_3 und R_6 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Wasserstoff, Natrium, Kalium und



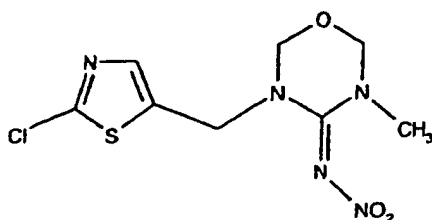
und

b) zumindest eines ethoxylierten Lignosulfonatsalzes mit einem Zahlenmittel an Ethylenoxideinheiten (EO) gleich 1 bis 4.

[0011] Ein anderer Aspekt der Erfindung ist die Pestizidformulierung, umfassend zumindest ein Pestizid und

a) zumindest einen alkoxylierten Polyarylphenolphosphatester der Formel (1), wie oben definiert, und
b) zumindest ein alkoxyliertes Lignosulfonatsalz, wie oben definiert.

[0012] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist die Pestizidformulierung, worin das Pestizid Verbindung A mit der Formel:



ist.

[0013] Ein anderes Merkmal der Erfindung ist ein Verfahren zum Schutz von Nutzpflanzen, umfassend den Schritt der Auftragung einer landwirtschaftlich wirksamen Menge einer oder mehrerer der hierin offenbarten Zusammensetzungen auf die Pflanzstelle der Nutzpflanzen, die geschützt werden sollen.

[0014] Der hierin offenbarte Umfang der Erfindung sollte nicht so ausgelegt werden, daß er durch irgendeine besondere chemische Theorie eingeschränkt wird, die sich auf die Komplexbildungs-, die Gleichgewichts-, Reaktions- oder Säure-Base-Chemie der zur Erzeugung oberflächenaktiver Stoffe verwendeten Komponenten, oder anderer Inhaltsstoffe, die zur Erzeugung anderer ultimativ nutzbarer Formulierungen (zum Beispiel Pestizidformulierungen) verwendet wurden, bezieht. Diesbezüglich ist ein anderer Aspekt der Erfindung das oberflächenaktive System, umfassend einen oder mehrere alkoxylierte Polyarylphenolphosphatester (oder Salze oder Säureformen hiervon) und ein oder mehrere alkoxylierte Lignosulfonatsalze, worin die Teilkomponenten chemisch interagieren können oder nicht, um so eine Veränderung der Form der Komponenten herbeizuführen. Die Erfindung umfaßt die statische Zusammensetzung der entsprechenden Komponenten, die miteinander vermischt werden, ebenso wie die chemisch integrierte oberflächenaktive Systemzusammensetzung, um

fassend zumindest einen alkoxylierten Polyarylphenolphosphatester und zumindest ein alkoxyliertes Lignosulfonat. „Statische Zusammensetzung“ bezeichnet die Zusammensetzung, die aus den Komponenten besteht, wobei sich die Komponenten aufgrund ihrer Kombination mit anderen Zusammensetzungskomponenten im wesentlichen nicht verändern. „Chemisch integrierte Zusammensetzung“ bedeutet eine Zusammensetzung, die aus dem natürlichen Gleichgewicht, der Komplexbildung, der Dissoziation oder anderen chemischen Umwandlungen resultiert, wenn eine davon nach der Kombination der Komponenten und vor der letztendlichen Verwendung des oberflächenaktiven Systems in einer Pestizidformulierung stattfindet. Daher umfaßt die „chemisch integrierte Zusammensetzung“ der vorliegenden Erfindung definitionsgemäß die Situation, in der es eine „statische Zusammensetzung“ gibt, ebenso wie eine resultierende Zusammensetzung, die zu jedem Zeitpunkt zwischen der anfänglichen Gestaltung und der letztendlichen Verwendung im Bereich der Produkte, die das oberflächenaktive System enthalten, auftritt. Mit anderen Worten, die offenbarte Erfindung ist nicht auf eine statische Zusammensetzung chemisch unveränderter Teilkomponenten beschränkt.

[0015] Die Erfindung umfaßt ebenso ein Verfahren zur Verwendung des oberflächenaktiven Systems als ein Ersatzstoff für bekannte oberflächenaktive APEs.

[0016] Ein anderer Aspekt der Erfindung ist die Zusammensetzung, umfassend die Formulierung des oben offenbarten oberflächenaktiven Systems in Pestizidformulierungen, die einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten. Die Erfindung ist jedoch nicht auf Pestizidformulierungen beschränkt. Andere nützliche Formulierungen, die das augenblicklich offenbarte oberflächenaktive System enthalten können, umfassen Shampooformulierungen, Reinigungsmittelformulierungen allgemein und Seifenformulierungen, die im Bergbau verwendet werden. Das derzeit offenbarte oberflächenaktive System ist dahingehend zu betrachten, daß es allgemein als ein Ersatzstoff für bekannte oberflächenaktive APEs angewendet werden kann, und es kann daher erwartet werden, daß es in vielen anderen bekannten Formulierungen nützlich ist. Die Erfindung umfaßt jede erhaltene Formulierung, in der das augenblicklich offenbarte oberflächenaktive System andererseits die bekannten APEs ablöst. Die augenblicklich offenbarte Erfindung umfaßt ebenso jede Formulierung, die durch die Ergänzung von Zusammensetzungen, die APEs enthalten, erhalten wurde. Im allgemeinen würde jede Formulierung, die konventionell von oberflächenaktiven Zusatzstoffen Gebrauch macht, einer Modifikation durch Austausch mit oder Ergänzung des augenblicklich oberflächenaktiven Systems unterzogen. Obgleich die Kombination des oberflächenaktiven Stoffes hierin als ein oberflächenaktives System offenbart wird, wird erwartet, daß sie ebenso andere nicht-oberflächenaktive Eigenschaften aufweist, die unabhängig von jedweden inhärenten oberflächenaktiven Eigenschaften nützlich sein können. In Abhängigkeit der Anwendung der vorliegenden Erfindung kann sie zu erhöhter Bioeffizienz und/oder verminderter Toxizität und Reizung führen.

[0017] Ein anderer Aspekt der Erfindung ist die Zusammensetzung, umfassend die Formulierung des oben offenbarten oberflächenaktiven Systems in Formulierungen, die ein oder mehrere Herbizide und ein oder mehrere Safener (Antidots) enthält. Werden Herbizide aufgetragen, können die kultivierten Pflanzen ebenso unter schwerer Zerstörung leiden, die Faktoren zuzuschreiben sind, die die Konzentration des Herbizids und die Art der Auftragung, die kultivierte Pflanze selbst, die Art des Bodens und die klimatischen Bedingungen wie Lage, umfassen.

[0018] Die alkoxylierten Polyarylphenolphosphatester sind entweder kommerziell erhältlich, werden durch bekannte Verfahren oder anderweitig unter Verwendung bekannter Chemie hergestellt. Beispielsweise können ethoxylierte Tristyrylphenolphosphatester aus dem entsprechenden Tristyrylphenolethoxylat durch die Umsetzung mit Phosphorpentoxid, gelöst in Phosphorsäure, hergestellt werden. Im Gegensatz dazu kann das Tristyrylethoxylat durch die Behandlung von Tristyrylphenol mit einer Base (zum Beispiel Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid), gefolgt von der Zugabe der gewünschten Äquivalente an Ethylenoxid, hergestellt werden. Tristyrylphenol ist entweder kommerziell erhältlich, kann durch bekannte Verfahren oder anderweitig unter Verwendung herkömmlicher Chemiekennntnisse hergestellt werden. Es können ebenso Gemische verschiedener Phenole (zum Beispiel Gemische von Tristyrylphenol und Distyrylphenol) als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der oberflächenaktiven Phosphatesterkomponenten der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0019] Die alkoxylierten Lignosulfonate sind entweder kommerziell erhältlich, werden durch bekannte Verfahren hergestellt oder anderweitig unter Verwendung bekannter Chemie erhalten. Beispielsweise können die alkoxylierten Lignosulfonate durch die Alkoxylierung der Lignosulfonate unter Verwendung bekannter Alkylenoxidreagenzien, wie Ethylenoxid, erhalten werden. Insbesondere werden die gewünschten alkoxylierten Lignosulfonate aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus ethoxylierten Lignosulfonaten, propoxylierten Lignosulfonaten und butoxylierten Lignosulfonaten. Andere nützliche alkoxylierte Lignosulfonate sind die Verbindungen, die beispielsweise aus gemischter Alkoxylierung resultieren, wobei die eingeführten Alkylenoxideinheiten zwischen Ethylenoxid und Propylenoxid variieren oder wechseln. Der Alkoxylierungsgrad kann in Abhängigkeit der gewünschten Formulierungsgestaltungsparameter variieren, zum Beispiel Emulsionsstabilität der Pestizidformulierungen.

[0020] Die Lignosulfonate oder sulfonierten Lignine, die verwendet werden, um die alkoxylierten Lignosulfonate zu erzeugen, sind in der Technik bekannt und stammen beispielsweise aus der Sulfitaufspaltung von Holz und aus der Sulfonierung der Lignine, die aus der Kraft-Aufspaltung von Holz stammen. Die verwendeten Li-

gninmaterialien liegen normalerweise in der Salzform vor (das heißt, Natrium, Kalium usw.). Die Lignosulfonate, die zur Herstellung der alkoxylierten, oberflächenaktiven Lignosulfonate der vorliegenden Erfindung genutzt werden können, sind kommerziell erhältlich, können aus bekannten Verfahren erhalten werden oder werden anderweitig unter Verwendung bekannter Chemie hergestellt. Typische Lignosulfonate können durch die Sulfonierung verbrauchter Sulfitflüssigkeiten aus der Holzumwandlung erhalten werden. Bevorzugt wird gereinigtes Lignosulfonatmaterial verwendet, aus dem die Zucker- und andere Polysaccharidbestandteile entfernt und/oder zerstört, oder zusätzliche anorganische Bestandteile teilweise oder vollständig entfernt worden sind.

[0021] Die alkoxylierten Lignosulfonate, die zur Herstellung des oberflächenaktiven Systems der Erfindung verwendet wurden, sind vorzugsweise die Verbindungen, die ohne weiteres erhältlich und preisgünstig sind. Die Kosten der Materialien sind jedoch nur ein Faktor bei der Auswahl der alkoxylierten Lignosulfonat-Ausgangsmaterialien. Nach der Erstellung einer Routine-Kosten-Nutzen-Analyse und unter Berücksichtigung anderer Gestaltungsparameter wird offensichtlich werden, daß preisintensivere und weniger leicht erhältliche Ausgangsmaterialien bevorzugt sein können.

[0022] Normalerweise wird der Alkoxyierungsgrad in dem alkoxylierten Polyarylphenolphosphatester und in dem alkoxylierten Lignosulfonat unabhängig voneinander hinsichtlich des Zahlenmittels der Alkylenoxideinheiten darin gemessen. Das "Zahlenmittel der Ethylenoxideinheiten" wird als "EO"-Zahl bezeichnet. Dem ähnlich wird das Zahlenmittel der Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten als "PO"- bzw. "BO"-Zahl bezeichnet. "Mittel" wird als das arithmetische Mittel einer Gruppe realer Zahlen definiert. Ein bevorzugtes Merkmal der Erfindung ist, wenn es eine kontinuierliche und symmetrische Glockenkurven-Gesamtverteilung um die EO-, PO- oder BO-Zahl gibt. Die alkoxylierten, oberflächenaktiven Komponenten der Erfindung können Gemische verschiedener Alkoxyeinheiten enthalten, zum Beispiel EO + PO + BO. Ebenso wünschenswert ist, daß es eine niedrige Dispersion gibt, vorzugsweise innerhalb einer Standardabweichung (σ) des Mittelwerts (mittlere EO).

Tabelle
Alkoxyierungsgrad in den Komponenten des oberflächenaktiven Systems

	alkoxylierter Polyarylphenolphosphatester			alkoxyliertes Lignosulfonat		
	EO	PO	BO	EO	PO	BO
bevorzugt	1 bis 150	1 bis 100	1 bis 50	1 bis 12	1 bis 6	1 bis 3
stärker bevorzugt	4 bis 25	2 bis 20	1 bis 10	1 bis 4	1 bis 3	1 bis 2
am stärksten bevorzugt	16	8	4	3	2	1

[0023] Unter "Alkyl" ist eine Alkylgruppe zu verstehen, die linear oder verzweigt sein kann. Unter "Aryl" ist entweder ein nicht-heteroaromatisches Ringsystem oder heteroaromatisches Ringsystem zu verstehen. Unter "Alkylaryl" ist eine Arylgruppe zu verstehen, die durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist, worin das "Aryl" entweder ein nichtheteroaromatisches Ringsystem oder heteroaromatisches Ringsystem sein kann.

[0024] Unter "Kraft-Lignin" ist ein Material zu verstehen, das normalerweise aus der Alkaliaufspaltung schwarzer Flüssigkeiten, wie sie in den Kraft-, Soda- oder anderen bekannten Alkaliaufspaltungsverfahren erzeugt werden, gewonnen wird.

[0025] Unter "sulfoniertem Lignin" ist das Produkt zu verstehen, das durch die Einführung von Sulfonsäuregruppen in das Kraft-Ligninmolekül erhalten wird, wie es durch die Umsetzung des Kraft-Lignins mit Sulfit- oder Bisulfitverbindungen bewirkt wird, so daß das Kraft-Lignin in Wasser löslich gemacht wird.

[0026] Unter "Sulfitlignin" ist das Reaktionsprodukt von Lignin zu verstehen, das während der Sulfitaufspaltung von Holz erhalten wird, und ein prinzipieller Bestandteil verbrauchter Sulfitflüssigkeit ist.

[0027] Unter "alkoxyliertem Lignosulfonat" ist das Reaktionsprodukt, das durch die Alkoxylierung von Lignosulfonaten mit einem Alkylenoxid, wie Ethylenoxid, erhalten wird, zu verstehen.

[0028] Ein anderes bevorzugtes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Kombination des derzeit offenbarten oberflächenaktiven Systems mit einem oder mehrerer Co-Tenside. Die Co-Tenside sind die Verbindungen, die in der Technik zur Formulierung oberflächenaktiver Systeme bekannt sind. Die Co-Tenside umfassen Polyglycolether, aliphatische Alkohole, cycloaliphatische Alkohole, Alkylphenole (zum Beispiel Nonylphenol), gesättigte Fettsäuren, ungesättigte Fettsäuren, Polyglycolether-Derivate aliphatischer oder cycloaliphatischer Alkohole, oder gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren. Die Derivate enthalten 3 bis 30 Glycolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome in der (aliphatischen) Kohlenwasserstoffeinheit. Ein stärker bevorzugtes Co-Tensid ist ein nicht-ionisches Co-Tensid, insbesondere das nichtionische Co-Tensid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylenglycol und Polyethylenglycol. Andere bevorzugte oberflächenaktive Stoffe können Rizinusölethoxylate, Tristerylphenoethoxylate, Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere (Pluronic) und/oder Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymere aliphatischer Alkohole umfassen.

[0029] Ein bevorzugter Aspekt der Erfindung umfaßt die Kombination des oberflächenaktiven Systems hierin mit einer flüssigen Pestizidzusammensetzung, so daß eine emulgierbare Konzentratformulierung erhalten wird, die direkt mit Wasser oder anderen wässrigen Lösungen gemischt werden kann, was ohne spezielle Mischverfahren eine wässrige Pestizidformulierung ergibt.

[0030] Ein bevorzugter Aspekt der Erfindung umfaßt die Kombination des oberflächenaktiven Systems hierin mit einer festen Pestizidzusammensetzung, so daß eine Suspensionskonzentratformulierung erhalten wird, die direkt mit Wasser oder anderen wässrigen Lösungen gemischt werden kann, was ohne spezielle Mischverfahren eine wässrige Pestizidformulierung ergibt.

[0031] Ein bevorzugter Aspekt der Erfindung umfaßt die Kombination des oberflächenaktiven Systems hierin mit einer flüssigen Pestizidzusammensetzung und einer festen Pestizidzusammensetzung, so daß eine Suspoemulsionskonzentratformulierung erhalten wird, die direkt mit Wasser oder anderen wässrigen Lösungen gemischt werden kann, was ohne spezielle Mischverfahren eine wässrige Pestizidformulierung ergibt.

[0032] Die folgenden Beispiele veranschaulichen einige der speziellen Merkmale der Erfindung weiter, beabsichtigen aber nicht, ihren Umfang einzuschränken. Sofern nicht anders spezifiziert, beziehen sich durch diese Beschreibung und Ansprüche hindurch, Temperaturen auf Grad Celsius.

[0033] Ein bevorzugtes Merkmal der Erfindung umfaßt die Kombination des vorstehend beschriebenen oberflächenaktiven Systems mit einem flüssigen Wirkstoff, um eine emulgierbare Konzentratformulierung zu erhalten, die leicht mit Wasser oder anderen flüssigen Trägern verdünnt werden kann, was keine speziellen Handhabungen oder Mischverfahren erfordert. Ein Beispiel einer solchen Formulierung folgt:

Beispiel 1

[0034] Ein wässriges Emulsionskonzentrat, enthaltend Verbindung A als Wirkstoff, wurde gemäß der folgenden Formulierung hergestellt (angegebene Prozentsätze sind Gewichtsprozentsätze):

47,6% Verbindung A (siehe Tabelle),

4,0% Tristerylphenoethoxylatphosphatester (16EO),

2,0% ethoxyliertes Lignosulfonat (3EO),

5,0% Glycerin,

0,1% Xanthan,

0,1% Silikonantischäummittel,

0,05% Konservierungsmittel,

2,0% Attapulgit-Ton, und Wasser, um auf 100% zu vervollständigen.

[0035] Die obigen Inhaltstoffe wurden wie folgt formuliert: (1) Ein Vorgemisch aus Wasser, der Verbindung A, dem ethoxylierten Tristerylphenol und dem ethoxylierten Lignosulfonat wird hergestellt. (2) Das Vorgemisch aus (1) wird auf eine feine Teilchengröße gemahlen. (3) Die verbleibenden Inhaltstoffe werden zu dem Vorgemisch zugegeben, gefolgt von Mischen, bis eine gleichmäßige Zusammensetzung erhalten wird.

Beispiel 2

[0036] Ein wässriges Emulsionskonzentrat, enthaltend Verbindung A, Mefenoxam, Fludioxinil und Difenconazol als Wirkstoff, wurde gemäß der folgenden Formulierung hergestellt (angegebene Prozentsätze sind Gewichtsprozentsätze):

20,6% Verbindung A (siehe Tabelle 3),

0,35% Mefenoxam,

0,25% Fludioxinil,

1,3% Difenconazol,

4,0% Tristerylphenoethoxylatphosphatester (16EO),

2,0% ethoxyliertes Lignosulfonat (3EO),

0,1% Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung),

0,1% Nonylphenol,

20,0% Glycerin,

10,0% Titanoxid,

2,5% blaues Pigment,

0,75% Montmorillonit-Ton,

0,13% Xanthan,

0,06% Konservierungsmittel, und Wasser, um auf 100% zu vervollständigen.

[0037] Die obigen Inhaltstoffe wurden wie folgt formuliert: (1) Ein Vorgemisch aus Wasser, der Verbindung A, dem Mefenoxam, dem Difenconazol, dem ethoxylierten Tristerylphenol und dem ethoxylierten Lignosulfonat

wird hergestellt. (2) Das Vorgemisch aus (1) wird auf eine feine Teilchengröße gemahlen. (3) Die verbleibenden Inhaltsstoffe werden zu dem Vorgemisch zugegeben, gefolgt von Mischen, bis eine gleichmäßige Zusammensetzung erhalten wird.

[0038] Die Nutzpflanzenschutzzusammensetzungen, die Teil der augenblicklich offenbarten Erfindung sind, können in einer zur beabsichtigten Anwendung geeigneten Form formuliert werden. Arten von Formulierungen umfassen beispielsweise ein Flowable (FL), ein fließfähiges Konzentrat zur Samenbehandlung (FS), benetzbare Pulver (WP), benetzbare Granulate (WDG), mit Öl-mischbares, fließfähiges Konzentrat (OF), ein Suspensionskonzentrat (SC), ein emulgierbares Konzentrat (EC), eine Flüssigkeit (L), Wasser-in-Öl-Emulsionen (EW), Granulate (GR), ein Wasser-dispergierbares Pulver zur Aufschlammungsbehandlung (WS) und Trockenflowable.

[0039] Einige zusätzliche bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den nachstehenden Tabellen 1 und 2 enthalten.

Tabelle 1

Nutzpflanzenschutzformulierungen die einen oberflächenaktiven Stoff, spezielle Co Tensidkomponenten und eine oder mehrere wirksame technische Komponenten enthalten

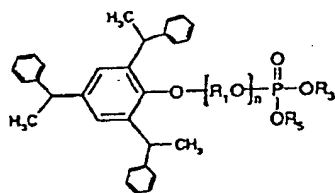
	alkoxyl. Polyarylphe- nolphosphatester		alkoxyl. Lignosulfonatsalz		Co-Tensid	wirksame technische Komponente	wirksame technische Komponente	wirksame technische Komponente
	R ₁	n	Salz	Alkoxyliationsgrad n		T1	T2	T3
1	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Metolachlor*		
2	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	3	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Metolachlor*		
3	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	EO/PO-Blockpolymer	Atrazin		
4	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Ethylenglycol	Atrazin		
5	-CH ₂ CH ₂ -	4 bis 25	Na	2 bis 4	EO/PO-Blockpolymer	Atrazin		
6	-CH ₂ CH ₂ -	4 bis 25	Na	3	EO/PO-Blockpolymer	Atrazin		
7	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2	EO/PO-Blockpolymer	Atrazin		
8	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Rizinusöl-Ethoxylat	Atrazin	Metolachlor*	
9	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Atrazin	Metolachlor*	
10	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Rizinusöl-Ethoxylat	Flumetralin		
11	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Rizinusöl-Ethoxylat	Oxasulfuron		
12	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Tristyrylphenoethoxylat	Propiconazol 8		
13	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Metribuzin	Metolachlor*	
14	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	3	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Metribuzin	Metolachlor*	
15	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Flumetsulam	Metolachlor*	
16	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	3	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Flumetsulam	Metolachlor*	
17	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Rizinusöl-Ethoxylat	Flumetsulam	Metolachlor*	Atrazin
18	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Flumetsulam	Metolachlor*	Atrazin
19	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Mefenoxam		
20	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Mefenoxam	Fludioxinil	
21	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Metalaxyl		
22	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Metalaxyl	Fludioxinil	
23	-CH ₂ CH ₂ -	4 bis 25	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Diazinon		
24	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Diazinon		
25	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Dicamba		
26	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Rizinusölethoxylat	Dicamba		
27	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Nonylphenol	Verb. A		
28	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Nonylphenol	Verb. A	Mefenoxam	
29	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Nonylphenol	Verb. A	Mefenoxam	Fludioxinil

30	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Nonylphenol	Verb. A	Difenoconazol	Mefenoxam + Fludioxinil
31	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Nonylphenol	Verb. A	Difenoconazol	
32	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Nonylphenol	Verb. A	Fludioxinil	
33	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Riziniusölethoxylat	Verb. A		
34	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosat oder Salze		
35	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosatiso- propylammoni- um		
36	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosates- quinatrium		
37	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosatrim- esium		
38	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Fluthiacetmethyl		
39	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosat oder Salze	Fluthiacetmethyl	
40	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosatiso- propylammoni- um	Fluthiacetmethyl	
41	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosates- quinatrium	Fluthiacetmethyl	
42	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosatrim- esium	Fluthiacetmethyl	
43	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Flumicloracpen- tyl		
44	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosat oder Salze	Flumiclorac- penty	
45	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosatiso- propylammoni- um	Flumiclorac- penty	
46	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosates- quinatrium	Flumiclorac- penty	
47	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosatrim- esium	Flumiclorac- penty	
48	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glufosinat oder Salze		
49	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glufosinat		
50	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glufosinatam- monium		
51	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glufosinat oder Salze	Fluthiacetmethyl	
52	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glufosinat	Fluthiacetmethyl	
53	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glufosinatam- monium	Fluthiacetmethyl	
54	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glufosinat oder Salze	Flumicloracpen- tyl	
55	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glufosinat	Flumicloracpen- tyl	
56	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glufosinatam- monium	Flumicloracpen- tyl	
57	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosat	Atrazin	
58	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyohosat	Metolachlor*	Atrazin
59	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosatsalz	Atrazin	
60	-CH ₂ CH ₂ -	16	Na	2 bis 4	Butoxy-EO/PO-Blockpolymer	Glyphosatsalz	Metolachlor*	Atrazin

* umfaßt die racemischen Gemische oder s-Metolachlor Alkoxylierungsgrad = Zahlenmittel der Alkylenoxideinheiten

Tabelle 2

[0040] Nutzpflanzenschutzformulierungen: verwendetes oberflächenaktives System



plus ethoxyliertes Kraft-Lignosulfonatsalz

 R_1 , R_3 , R_5 und n sind wie oben definiert

Verwendete technische Inhaltsstoffe und Formulierungsart

wirksame technische Komponente T_1	wirksame technische Komponente T_2	wirksame technische Komponente T_3	Formulierungsart
Atrazin			FL, WP, WDG, OF
Atrazin	Flumetsulam		FL, WP, WDG, OF
Atrazin	Metolachlor		SC, OF, WDG
Atrazin	Flumetsulam	Metolachlor	SC, OF, WDG
Ametryn			OF, EC, WP, L, WDG
Chlorothalonil			FL, WDG, WP
Chlorothalonil	Metalaxyl		EC, WDG, WP, OF
Cyprodinil			EC, WP, OF, WDG
Cyromazin			WP, L
Diazinon			EW, W, EC, WDG
Dicamba			GR, L
Dicamba	Prosulfuron		WDG
Difenoconazol			WP, EC, WS, FS
Difenoconazol			WP, EC, WS, FS
Diofenolan			EC, WP
Fenoxycarb			WP, WDG, EC
Fenoxycarb	Pymetrozin		WP, WDG, EC
Fludioxinil			L, FS, WDG, WP
Fludioxinil	Mefenoxam		L, FS, WDG, WP
Fludioxinil	Metalaxyl		L, FS, WDG, WP
Fludioxinil	Propioconazol		L, FS, WDG, WP
Flumetralin			EC, WDG, WP

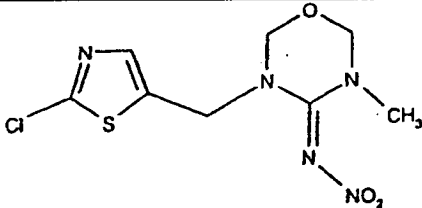
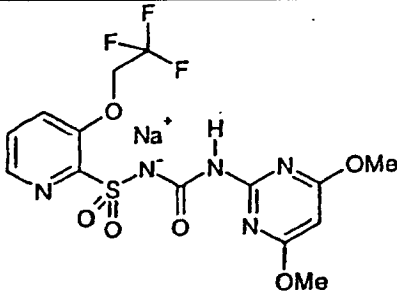
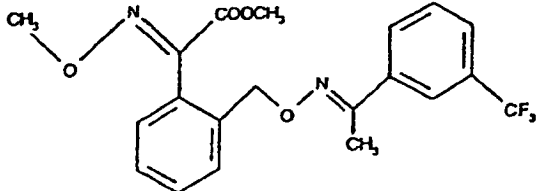
Flumetralin	Oxasulfuron		EC, WDG, WP
Flumetsulam			EC, WDG, WP, OF
Flumetsulam	Metolachlor		EC, WDG, WP, OF
Fluometuron			L, DF, WP
Fluthiacet-methyl			EC, WDG, WP
Fluthiacet-methyl	Glyphosat		EC, WDG, WP
Fluthiacet-methyl	Oxasulfuron		EC, WDG, WP
Isazofos			EC, GR
Mancozeb			SC, FL, WDG, WP
Mancozeb	Metalaxyl		SC, FL, WDG, WP
Mefenoxam			EC, WP, GR, FL, L
Metalaxyl			EC, GR, L, WP
Methidathion			EC, WP
Metolachlor			EC, DF, GR
Metolachlor	Metribuzin		WDG, OF, EC
Metolachlor	Simazine		WDG, OF, SC
s-Metolachlor			EC, DF, GR
s-Metolachlor	Metribuzin		WDG, OF, EC
s-Metolachlor	Simazine		WDG, OF, SC
Metribuzin			EC, DF, WDG, OF
Norflurazon			DF, GR
Primisulfuron			WDG, WP
Primisulfuron	Prosulfuron		WDG, WP
Profenofos			EC
Prometon			EC, FL, OF, WP
Prometryn			WP, L, OF
Propiconazol			EC, WP
Pymetrozin			WDG, WP
Simazin			WP, WDG, L, GR
Triforin			WP, EC
Trinexapac-ethyl			EC, WDG
Verb. A			WDG, OF, EC, SC
Verb. A	Difenoconazol		WDG, OF, EC, SC
Verb. A	Fludioxinil		WDG, OF, EC, SC
Verb. A	Difenoconazol	Fludioxinil	WDG, OF, EC, SC
Verb. A	Mefenoxam		WDG, OF, EC, SC
Verb. A	Difenoconazol	Mefenoxam	WDG, OF, EC, SC
Verb. A	Fludioxinil	Mefenoxam	WDG, OF, EC, SC

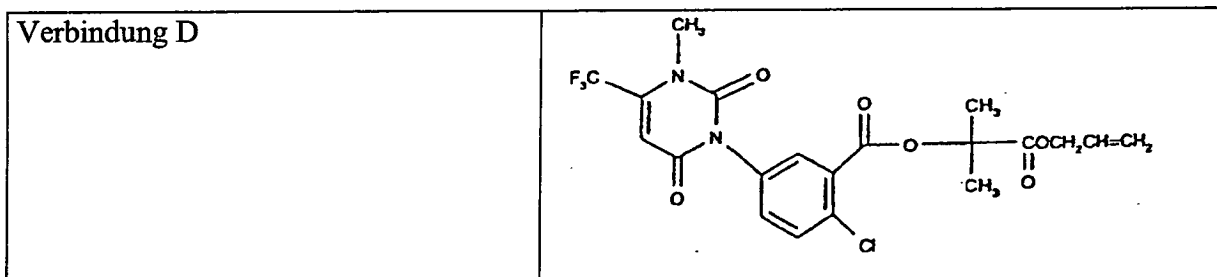
Verb. A	Difenoconazol	Fludioxinil + Mefenoxam	WDG, OF, EC, SC
Verb. B			WDG, WP
Verb. C			WDG, WP, EC
Verb. D			EC, WP, WDG

EO = Zahlenmittel der Ethylenoxideinheiten

Code	Beschreibung des Formulierungs-codes
DF	Trockenflowable
EC	emulgierbares Konzentrat
EW	Wasser-in-Öl-Emulsionen
FL	Flowable
FS	fließfähiges Konzentrat für Samenbehandlung
GR	Granulate
L	Flüssigkeit
OF	in Öl mischbares fließfähiges Konzentrat
SC	Suspensionskonzentrat (Suspoemulsion)
WDG	benetzbare dispergierbare Granulate
WP	benetzbares Pulver
WS	Wasser-dispergierbares Pulver zur Aufschlämmungsbehandlung

Tabelle 3
Strukturen für die Verbindungen A bis D

	Struktur
Verbindung A	
Verbindung B	
Verbindung C	



[0041] Tabelle 4 zählt einige Beispiele nützlicher Komponenten auf, die zur Formulierung der Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die Verwendung der angegebenen Komponenten in der Tabelle beschränkt.

[0042] Tabelle 5 liefert einige Quellen für kommerziell erhältliche Materialien. Nichtsdestotrotz würde ein Fachmann erkennen, daß viele der Materialien, die zur Umsetzung der augenblicklich offenbarten Erfindung verwendet werden könnten, aus irgendeiner geeigneten Quelle erhalten werden können.

Tabelle 4

Beispiele für Komponenten, die zur Formulierung der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können

Produktname	Lieferant	Beschreibung
Aromatic 150	Exxon Corporation	aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel
Pegasol R-150	Mobil Chemical Company	aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel
Cyclo Sol 150	Shell Chemical Company	aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel
Pluronic P-65	BASF Corporation	EO-PO-Blockcopolymer
Toximul 8323	Stepan Company	EO-PO-Blockcopolymer
Antifoam A	Dow Corning Corporation	Silikon-Antischaummittel
Y-6067	Osi Specialties, Inc.	Silikon-Antischaummittel
Proxel-GXL	Zeneca Inc.	biostatisch
Nipacide BIT20	Nipa Hardwicke, Inc.	biostatisch
Renex 36	ICI Surfactants	Tridecylalkohol (6EO)
Rhodasurf BC-610	Rhodia Inc.	Tridecylalkohol (6EO)
Genopol X-060	Clariant Corporation, ehemals Hoechst Celanese Corporation	Tridecylalkohol (6EO)
Witconol TD-60	Witco Corporation	Tridecylalkohol (6EO)
Rhodopol 23	Rhodia Inc.	Xanthan
Kelzan	Zeneca Inc.	Xanthan

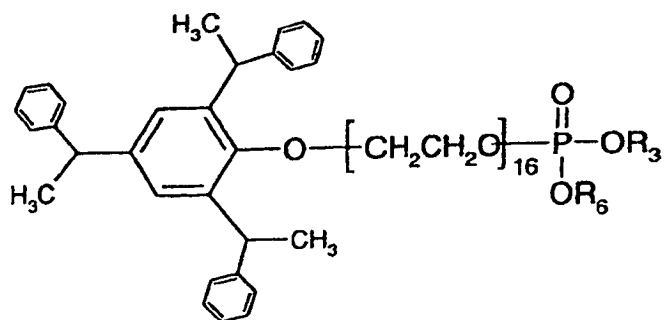
Tabelle 5
Namen und Adressen der Lieferanten der Materialien

Lieferant	Adresse
Witco Corporation	5777 Frantz Road, P.O. Box 646, Dublin, Ohio 43017
Stepan Company	Northfield, Illinois 60093
Dow Corning Corporation	Midland, MI 48686
Zeneca Inc.	Wilmington, DE 19897
BASF, Corporation	Mt. Olive, NJ 07828
Rhodia, inc.	Cranbury, NJ 08512
Nicka Hardwicke, Inc.	3411 Silverside Road, 104 Hagley Bldg., Wilmington, DE 19810
Osi Specalties, Inc.	Greenich, CT 06831
ICI Surfactants	Wilmington, DE 19850
Clariant Corporation	Charlotte, NC 28210
Shell Chemical Company	Houston, TX 77251
Exxon Corporation	Houston, TX 77001
Mobil Chemical Company	Houston, TX 77032

Patentansprüche

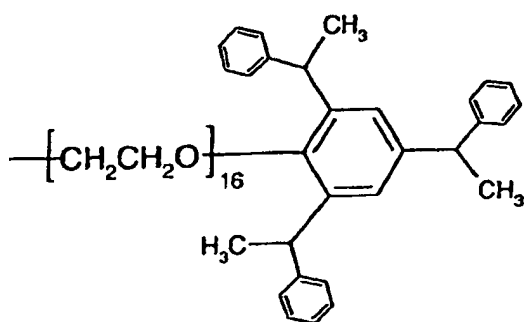
1. Oberflächenaktives System, umfassend:

a) zumindest einen ethoxylierten Polyarylyphenolphosphatester der Formel (1):



(1),

worin R_3 und R_6 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Wasserstoff, Natrium, Kalium und



und

b) zumindest ein ethoxyliertes Lignosulfonatsalz mit einem Zahlenmittel an Ethylenoxideinheiten (EO) gleich 1

bis 4.

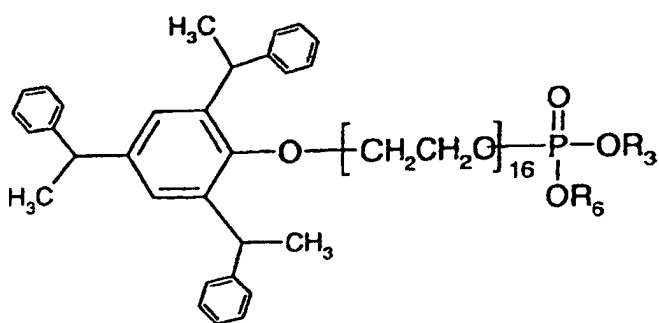
2. Oberflächenaktives System nach Anspruch 1, wobei Komponente (b) ein ethoxyliertes, sulfoniertes Kraft-Lignin ist.

3. Oberflächenaktives System nach Anspruch 2, wobei Komponente (b) das Natriumsalz eines ethoxylierten, sulfonierten Kraft-Lignins mit einer EO gleich 2 bis 4 ist.

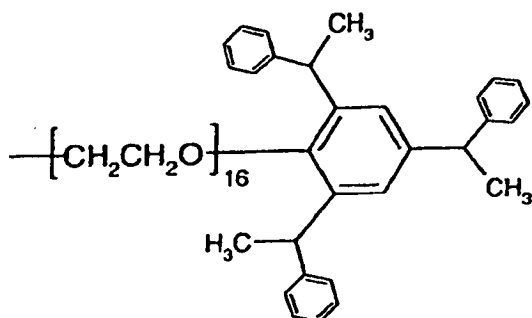
4. Oberflächenaktives System nach Anspruch 3, wobei Komponente (b) das Natriumsalz eines ethoxylierten, sulfonierten Kraft-Lignins mit einer EO gleich 3 ist.

5. Verfahren zur Herstellung eines oberflächenaktiven Systems nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Kombination der Komponenten:

a) zumindest eines ethoxylierten Polyaryylphenolphosphatesters der Formel (1):



worin R_3 und R_6 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Wasserstoff, Natrium, Kalium und

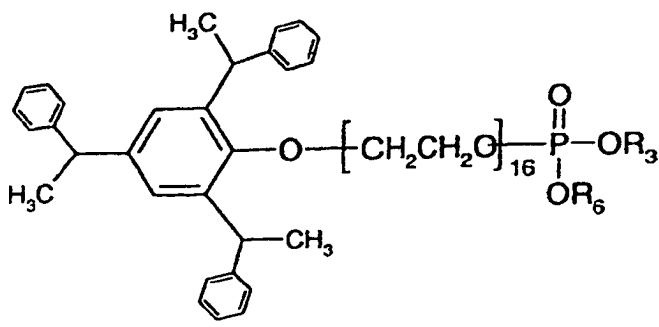


und

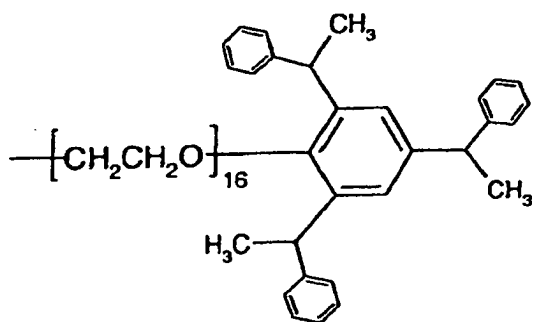
b) zumindest eines ethoxylierten Lignosulfonatsalzes mit einer EO gleich 1 bis 4.

6. Chemisch integrierte, oberflächenaktive Zusammensetzung, umfassend:

a) zumindest einen ethoxylierten Polyaryylphenolphosphatester der Formel (1):



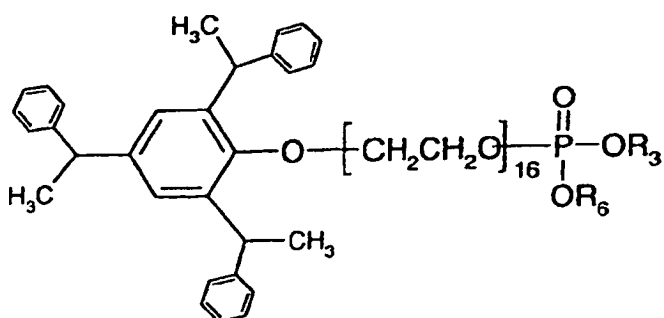
worin R_3 und R_6 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Wasserstoff, Natrium, Kalium und



und
zumindest ein ethoxyliertes Lignosulfonatsalz mit einer EO gleich 1 bis 4.

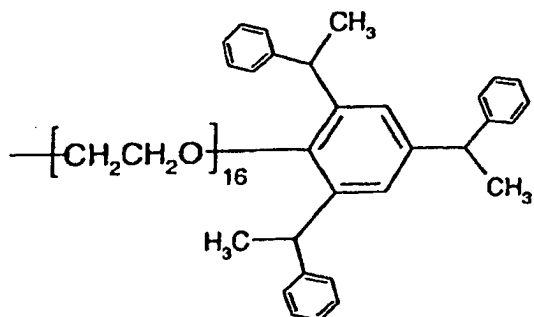
7. Pestizidformulierung, umfassend zumindest ein Pestizid und ein oberflächenaktives System nach Anspruch 1 aus

a) zumindest einem ethoxylierten Polyarylphenolphosphatester der Formel (1):



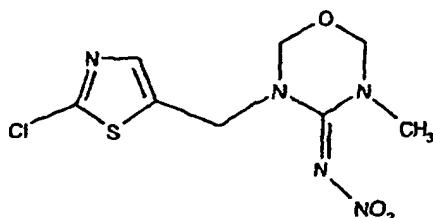
(1)

worin R_3 und R_6 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, bestehend aus Wasserstoff, Natrium, Kalium und



und
b) zumindest einem ethoxylierten Lignosulfonatsalz mit einer EO gleich 1 bis 4.

8. Pestizidformulierung nach Anspruch 7, wobei das Pestizid Verbindung A mit der Formel:



ist.

9. Verfahren zum Schutz von Nutzpflanzen, umfassend den Schritt der Auftragung einer landwirtschaftlich wirksamen Menge der Formulierung nach Anspruch 7 auf die Pflanzstelle der Nutzpflanzen, die geschützt werden sollen.

10. Verfahren zum Schutz von Nutzpflanzen, umfassend den Schritt der Auftragung einer landwirtschaftlich wirksamen Menge der Formulierung nach Anspruch 8 auf die Pflanzstelle der Nutzpflanzen, die geschützt werden sollen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen