

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 57/20</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/52367</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Oktober 1999 (21.10.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02187</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 30. März 1999 (30.03.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 15 820.3 8. April 1998 (08.04.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE/DE]; Mirastrasse 54, D-13509 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUAH, Tai, Choon [MY/MY]; 24-3-8, Desa Villa Condominium, Jalan 3/109B, Taman Bukit Desa, 58100 Kuala Lumpur (MY). OOI, Soon, Huat [MY/MY]; 63, Jalan Saga SD 8/3, Bandar Seri Damansara, 52200 Kuala Lumpur (MY). JAGDISH SINGH, Gill [MY/MY]; 2-4-7, Jalan 1-116C, Kuchai Entrepreneur Park, 56200 Kuala Lumpur (MY). ANTHONY SAMY, Daniel [MY/MY]; 5, Jalan 50, Deas Jaya, Kepong, 52100 Kuala Lumpur (MY).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: SYNERGISTIC HERBICIDAL AGENTS BASED ON LEAF HERBICIDES CONTAINING PHOSPHORUS, IMIDAZOLINONES AND HORMONE WEED-KILLERS</p> <p>(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE HERBIZIDE MITTEL AUF BASIS VON PHOSPHORHALTIGEN BLATTHERBIZIDEN, IMIDAZOLINONEN UND WUCHSSTOFFHERBIZIDEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Herbicides containing a combination (A)+(B)+(C) of (A) leaf-effective herbicides from the group of glufosinates and the esters and salts thereof, glufosinate peptides, such as bialaphos, and the salts thereof, glyphosates and the salts thereof, e.g. also sulfosates, (B) imidazolinone herbicides and the salts thereof and (C) one or more active substances from the group of hormone weed-killers and the salts thereof. Said herbicides have synergistic herbicidal effects.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Herbizide Mittel mit einem Gehalt an einer Kombination (A)+(B)+(C) aus (A) blattwirksamen Herbiziden aus der Gruppe Glufosinate und dessen Ester und Salze, Glufosinat-Peptide, wie Bialaphos, und dessen Salze, Glyphosate und dessen Salze, z.B. auch Sulfosate, (B) Imidazolinon-Herbiziden und dessen Salzen und (C) einem oder mehreren Wirkstoffen aus der Gruppe der Wuchsstoffherbizide und deren Ester und Salze weisen synergistische herbizide Wirkungen auf.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

SYNERGISTISCHE HERBIZIDE MITTEL AUF BASIS VON PHOSPHORHALTIGEN BLATTHERBIZIDEN, IMIDAZOLINONEN UND WUCHSSTOFFHERBIZIDEN

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Pflanzenschutzmittel, die gegen unerwünschten Pflanzenwuchs eingesetzt werden können und als Herbizidwirkstoffe eine Kombination von mehr als zwei Herbiziden enthalten.

Spezieller betrifft sie herbizide Mittel, welche als Wirkstoff ein Breitspektrumherbizid des Typs der blattwirksamen Herbizide wie Glufosinate, Bialaphos, Glyphosate und Sulfosate in Kombination mit zwei weiteren Herbiziden aus bestimmten anderen Stoffgruppen enthalten

Die genannten blattwirksamen Herbizide werden über die grünen Teile der Pflanzen aufgenommen und sind als Breitspektrum-Herbizide oder Totalherbizide bekannt; siehe "The Pesticide Manual" 11th Edition, British Crop Protection Council 1997, S. 120, 382 bzw. 646. Sie werden vorwiegend im Nachauflauf-Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Plantagen-Kulturen und auf Nichtkulturland sowie mittels spezieller Applikationstechniken auch zur Zwischenreihenbekämpfung in landwirtschaftlichen Flächenkulturen wie Mais, Baumwolle u.a. eingesetzt. Ein weiteres Einsatzgebiet mit zunehmender Bedeutung besteht in transgenen Pflanzenkulturen, die gegen die Herbizide resistent sind.

Die Wirksamkeit von Herbiziden hängt unter anderem von der Art des eingesetzten Herbizids, dessen Aufwandmenge, der Zubereitung, den jeweils zu bekämpfenden Schadpflanzen, den Klima- und Bodenverhältnissen, etc. ab. Ein weiteres Kriterium ist die Dauer der Wirkung bzw. die Abbaugeschwindigkeit des Herbizids. Zu berücksichtigen sind gegebenenfalls auch Veränderungen in der Empfindlichkeit von Schadpflanzen gegenüber einem Wirkstoff, die bei längerer Anwendung oder geographisch begrenzt auftreten können, Wirkungsverluste bis hin zur Resistenz

von Schadpflanzen lassen sich nur bedingt durch höhere Aufwandmengen der Herbizide ausgleichen.

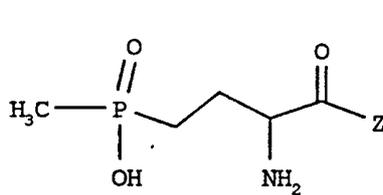
Wegen der Vielzahl möglicher Einflußfaktoren gibt es praktisch keinen einzelnen Wirkstoff, der die gewünschten Eigenschaften für unterschiedliche Anforderungen, insbesondere hinsichtlich der Schadpflanzenspezies und der Klimazonen, in sich vereinigt. Dazu kommt die ständige Aufgabe, die Wirkung mit immer geringerer Aufwandmenge an Herbiziden zu erreichen. Eine geringere Aufwandmenge reduziert nicht nur die für die Applikation erforderliche Menge eines Wirkstoffs, sondern reduziert in der Regel auch die Menge an nötigen Formulierungshilfsmitteln. Beides verringert den wirtschaftlichen Aufwand und verbessert die ökologische Verträglichkeit der Herbizidbehandlung.

Eine häufig angewandte Methode zur Verbesserung des Anwendungsprofils eines Herbizids besteht in der Kombination des Wirkstoffs mit einem oder mehreren anderen Wirkstoffen, welche die gewünschten zusätzlichen Eigenschaften beisteuern. Allerdings treten bei der kombinierten Anwendung mehrerer Wirkstoffe nicht selten Phänomene der physikalischen und biologischen Unverträglichkeit auf, z. B. mangelnde Stabilität einer Coformulierung, Zersetzung eines Wirkstoffes bzw. Antagonismus der Wirkstoffe. Erwünscht dagegen sind Kombinationen von Wirkstoffen mit günstigem Wirkungsprofil, hoher Stabilität und möglichst synergistisch verstärkter Wirkung, welche eine Reduzierung der Aufwandmenge im Vergleich zur Einzelapplikation der zu kombinierenden Wirkstoffe erlaubt.

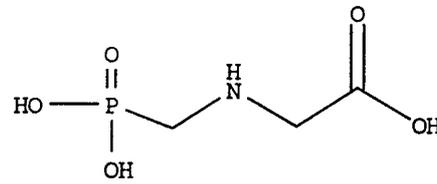
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Wirkstoffe aus der Gruppe der genannten blattwirksamen Herbizide mit einer Kombination von Herbiziden aus der Gruppe der Imidazolinone und der Wuchsstoffherbizide in besonders günstiger Weise zusammenwirken.

Gegenstand der Erfindung sind somit herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an einer Kombination aus

- A) einem oder mehreren blattwirksamen Herbiziden aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln (A1) und (A2) und deren Ester und Salze,



(A1)



(A2)

worin Z einen Rest der Formel -OH oder einen Peptidrest der Formel -NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)COOH oder -NHCH(CH₃)CONHCH[CH₂CH(CH₃)₂]COOH bedeutet,

- B) einem oder mehreren Wirkstoffen aus der Gruppe der Imidazolinon-Herbizide, vorzugsweise Imazapyr, Imazethapyr, Imazamethabenz, insbesondere Imazapyr, und deren Salze,
- C) einem oder mehreren Wirkstoffen aus der Gruppe der Wuchsstoffherbizide, vorzugsweise 2,4-D und MCPA

Aus EP-A-0252237 (CA-A-1291344) ist bereits bekannt, Glufosinate und dessen Salze mit Imidazolinon-Herbiziden zu kombinieren, wobei synergistische Wirkungssteigerungen beobachtet worden sind. Aus EP-A-0502014 (US-A-5525578) ist bekannt, daß die Wirkung von Kombinationen von Glufosinate und Imidazolinonen durch Zusatz bestimmter Tenside, z. B. aus der Reihe der Fettalkohol-polyglykolether-sulfate, gesteigert werden kann.

Aus DE-A-2856260 (GB-A-2011416) sind synergistische Kombinationen von Glufosinate mit Wuchsstoffherbiziden wie 2,4-D, MCPA, 2,3,6-TBA, CMPP, Dichlorprop, 2,4-DB, MCPB und Dicamba bekannt.

Überraschenderweise werden durch die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Herbiziden A+B+C synergistische Wirkungssteigerungen möglich, die weit und in unerwarteter Weise über die Wirkungssteigerungen hinausgehen, die mit den Zweierkombinationen A+B und A+C erreicht werden.

Die Formel (A1) umfaßt alle Stereoisomeren und deren Gemische, insbesondere das Racemat und das jeweils biologisch wirksame Enantiomere, z. B. L-Glufosinate und dessen Salze. Beispiele für Wirkstoffe der Formel (A1) sind folgende:

- (A1.1) Glufosinate im engeren Sinne, d. h. D,L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butansäure,
- (A1.2) Glufosinate-monoammoniumsalz,
- (A1.3) L-Glufosinate, L- oder (2S)-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butansäure,
- (A1.4) L-Glufosinate-monoammoniumsalz,
- (A1.5) Bialaphos (oder Bilanafos), d.h. L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butanoyl-L-alanyl-L-alanin, insbesondere dessen Natriumsalz.

Glufosinate wird üblicherweise in Form eines Salzes, vorzugsweise des Ammoniumsalzes eingesetzt. Das Racemat von Glufosinate bzw. Glufosinate-ammonium wird alleine üblicherweise in Dosierungen ausgebracht, die zwischen 200 und 1000 g AS/ha (= g a.i./ha = Gramm Aktivsubstanz pro Hektar) liegen. Glufosinate ist in diesen Dosierungen vor allem dann wirksam, wenn es über grüne Pflanzenteile aufgenommen wird. Da es im Boden mikrobiell innerhalb weniger Tage abgebaut wird, hat es keine Dauerwirkung im Boden. Ähnliches gilt auch für den verwandten Wirkstoff Bialaphos-Natrium; siehe "The Pesticide Manual" 11. Auflage British Crop Protection Council 1997. S. 382 bzw. S. 120.

In den erfindungsgemäßen Kombinationen benötigt man in der Regel wesentlich weniger Wirkstoff (A1), beispielsweise eine Aufwandmenge im Bereich von 20 bis 500, vorzugsweise 20 bis 100 Gramm Aktivsubstanz Glufosinate pro Hektar (g

AS/ha oder g a.i./ha). Entsprechende Mengen, vorzugsweise in Mol pro Hektar umgerechnete Mengen, gelten auch für Glufosinate-ammonium und Bialafos bzw. Bialafos-Natrium.

Beispiele für Verbindungen (A2) sind

- (A2.1) Glyphosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin,
- (A2.2) Glyphosate-monoisopropylammoniumsalz,
- (A2.3) Glyphosate-natriumsalz,
- (A2.4) Glyphosate-monoammoniumsalz
- (A2.5) Sulfosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin-trimesiumsalz = N-(Phosphonomethyl)-glycin-trimethylsulfoniumsalz,
- (A2.6) Glyphosate-monoethylester.

Glyphosate wird üblicherweise in Form eines Salzes, vorzugsweise des Monoisopropylammoniumsalzes oder des Trimethylsulfoxonium- (Trimesium-)salzes (Sulfosate) eingesetzt. Bezogen auf die freie Säure Glyphosate liegt die Einzeldosierung im Bereich von 1 bis 5 kg AS/ha. Glyphosate ist unter vielen Aspekten und Anwendungsgebieten dem Glufosinate ähnlich.

In den erfindungsgemäßen Kombinationen benötigt man in der Regel Aufwandmengen im Bereich von 20 bis 500, vorzugsweise 20 bis 100 g AS/ha Glyphosate.

Beispiele für Verbindungen (B) sind

- (B1) Imazapyr und dessen Salze und Ester,
- (B2) Imazethapyr und dessen Salze und Ester,
- (B3) Imazamethabenz und dessen Salze und Ester,
- (B4) Imazamethabenz-methyl,
- (B5) Imazamox und dessen Salze und Ester,
- (B6) Imazaquin und dessen Salze und Ester, z. B. das Ammoniumsalz,
- (B7) AC 263,222 (Imazapic) und dessen Salze und Ester.

Die Aufwandmengen der Einzelherbizide sind in der Regel im Bereich von 0,25 bis 2 kg AS/ha. In den erfindungsgemäßen Kombinationen benötigt man in der Regel Aufwandmengen im Bereich von 20 bis 500, vorzugsweise 20 bis 100 g AS/ha der Imidazolinone, vorzugsweise von Imazapyr.

Beispiele für Verbindungen (C) sind Wuchsstoffherbizide wie

- (C1) 2,4-D [= 2,4-Dichlorphenoxy)-essigsäure] und deren Salze und Ester,
- (C2) MCPA [= 4-Chlor-2-methylphenoxy)-essigsäure] und deren Salze und Ester,
- (C3) 2,3,6-TBA [= 2,3,6-Trichlorbenzoesäure] und deren Salze und Ester,
- (C4) CMPP (Mecoprop) (C4.1) [= (RS)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure], Mecoprop-P (C4.2) [= +- (R)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-propionsäure] und deren Salze und Ester.
- (C5) Dichlorprop (C5.1) [= (RS)-2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure], Dichlorprop-P (C5.2) [= (+)-(R)-2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure] und deren Salze und Ester,
- (C6) 2,4-DB [= 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-butansäure] und deren Salze und Ester,
- (C7) MCPB [= 4-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-butansäure] und deren Salze und Ester,
- (C8) Dicamba [= 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure] und deren Salze und Ester.

Die genannten Wirkstoffe sind ebenfalls alle bekannt; siehe "The Pesticide Manual" 11. Auflage British Crop Protection Council 1997. In den erfindungsgemäßen Kombinationen benötigt man in der Regel Aufwandmengen im Bereich von 10 bis 1000, vorzugsweise 10 bis 80 g AS/ha der Wuchsstoffherbizide, vorzugsweise von 2,4-D und MCPA, insbesondere von 2,4-D.

Die Mengenverhältnisse der Komponenten A:B:C bezogen auf das Gewicht können in weiten Bereichen variiert werden. Vorzugsweise ist das Mengenverhältnis im Bereich von 1:0,5:0,1 bis 1:2:2, insbesondere im Bereich von 1:0,6:0,2 bis 1:1:1; die genannten Mengenverhältnisse gelten vorzugsweise für die Kombinationen mit

Herbiziden der Formel (A1). Optimale Mengenverhältnisse können vom jeweiligen Applikationsgebiet, Unkrautspektrum und der eingesetzten Wirkstoffkombination abhängen und in Vorversuchen bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel lassen sich zur selektiven Bekämpfung von annuellen und perennierenden Schadpflanzen in Plantagenkulturen wie Ölpalme, Kokospalme, Gummibaum, Zitrus, Ananas, Baumwolle, Kaffee, Kakao u.a. sowie im Obst- und Weinbau einsetzen. Ebenso können die erfindungsgemäßen Kombinationen im Ackerbau im sogenannten "no till" bzw. "zero till"-Verfahren eingesetzt werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Bekämpfung von Schadpflanzen in transgenen Kulturen oder auf klassischem Wege selektierten Kulturen, die gegen die Wirkstoffe (A)+(B)+(C) resistent sind. Die erfindungsgemäßen Mittel können aber auch nicht-selektiv auf Wegen, Plätzen, Industrieanlagen etc. angewendet werden, um diese Flächen von unerwünschtem Pflanzenwuchs frei zu halten.

Die erfindungsgemäßen Mittel erfassen ein breites Unkrautspektrum. Sie eignen sich beispielsweise zur Bekämpfung von annuellen und perennierenden Unkräutern wie beispielsweise aus den Spezies Agropyron, Paspalum, Cynodon, Imperata, Pennisetum, Convolvulus, Cirsium, Rumex, Hedyotis, Asystasia, Borraria, Clidemia, Ageratum, Ottochloa, Axonopus, Brachiara, Digitaria, Panicum, Echinochloa u. a. Bevorzugt lassen sie sich gegen tropische Unkräuter in Plantagenkulturen einsetzen, beispielsweise gegen Hedyotis verticillata, Asystasia intrusa, Borraria tatifolia, Clidemia hirta, Ageratum conyzoides, Ottochloa nodosa, Axonopus compressus, Brachiara mutica, Digitaria horizontalis, Panicum maximum, Echinochloa colona.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel zeichnen sich durch eine schnell einsetzende und lang andauernde herbizide Wirkung aus. Die Regenfestigkeit der Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Kombinationen ist günstig. Als besonderer Vorteil fällt ins Gewicht, daß die in den Kombinationen verwendeten und wirksamen

Dosierungen von Verbindungen (A), (B) und (C) so gering sind, daß ihre Bodenwirkung erheblich reduziert ist. Somit wird deren Einsatz nicht nur in empfindlichen Kulturen erst möglich, sondern Grundwasser-Kontaminationen werden praktisch vermieden. Durch die erfindungsgemäßen Kombinationen von Wirkstoffen wird eine erhebliche Reduzierung der nötigen Aufwandmengen der Wirkstoffe ermöglicht.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Herbizide des Typs (A) mit einem oder mehreren Herbiziden des Typs (B) und einem oder mehreren Herbiziden des Typs (C) auf die Schadpflanzen, Pflanzenteile davon oder die Anbaufläche appliziert.

Bei der gemeinsamer Anwendung von Herbiziden des Typs (A)+(B)+(C) treten überadditive (= synergistische) Effekte auf. Dabei ist die Wirkung in den Kombinationen stärker als die zu erwartende Summe der Wirkungen der eingesetzten Einzelherbizide oder der Summe der Wirkungen von Zweierkombinationen, wie beispielsweise $1/2(A)+(B)$ und $1/2(A)+(C)$, oder einer Zweierkombination (A)+(B), (A)+(C) oder (B)+(C) und der Wirkung des jeweiligen einzelnen Herbizids (A), (C), (B) bzw. (C). Die synergistischen Effekte erlauben eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern, einen schnelleren Einsatz der herbiziden Wirkung, eine längere Dauerwirkung, eine bessere Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer bzw. wenigen Applikationen sowie eine Ausweitung des möglichen Anwendungszeitraumes. Diese Eigenschaften sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch diese neuen Kombinationen hinsichtlich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl als Mischformulierungen der drei Komponenten, gegebenenfalls mit weiteren üblichen Formulierungshilfsmitteln vorliegen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten oder partiell getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden.

Die Verbindungen (A), (B) und (C) oder deren Kombinationen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als allgemeine Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SL), Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate zur Boden- oder Streuapplikation oder wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln oder Wachse.

Die einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgeewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive

Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie anderen Herbiziden, Fungiziden oder Insektiziden, sowie Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver (benetzbare Pulver) sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyethoxylierte Fettalkohole oder -Fettamine, Alkansulfonate oder Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoilylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffs in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffe unter Zusatz von einem oder mehreren ionischen oder nichtionischen Tensiden (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylaryl-polyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffs mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden. Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Typen A und/oder B, wobei je nach Formulierungsart folgende Konzentrationen üblich sind: In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 95 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration z.B. 5 bis 80 Gew.-% betragen.

Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-% Wirkstoff.

Bei Granulaten wie dispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel und Füllstoffe verwendet werden. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Farb- und Trägerstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und Mittel, die den pH-Wert oder die Viskosität beeinflussen.

Beispielsweise ist bekannt, daß die Wirkung von Glufosinate-ammonium ebenso

wie die seines L-Enantiomeren durch oberflächenaktive Substanzen verbessert werden kann, vorzugsweise durch Netzmittel aus der Reihe der Alkylpolyglykoethersulfate, die beispielsweise 10 bis 18 C-Atomen enthalten und in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze, aber auch als Magnesiumsalz verwendet werden, wie C₁₂/C₁₄-Fettalkohol-diglykoethersulfat-Natrium (®Genapol LRO, Hoechst); siehe EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 oder US-A-4,400,196 sowie Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227 - 232 (1988). Weiterhin ist bekannt, daß Alkylpolyglykoethersulfate auch als Penetrationshilfsmittel und Wirkungsverstärker für eine Reihe anderer Herbizide, unter anderem auch für Herbizide aus der Reihe der Imidazolinone geeignet ist; siehe EP-A-0502014.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate, sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Die Wirkstoffe können auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche (Ackerboden) ausgebracht werden, vorzugsweise auf die grünen Pflanzen und Pflanzenteile und gegebenenfalls zusätzlich auf den Ackerboden.

Eine Möglichkeit der Anwendung ist die gemeinsame Ausbringung der Wirkstoffe in Form von Tankmischungen, wobei die optimal formulierten konzentrierten Formulierungen der Einzelwirkstoffe gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

Eine gemeinsame herbizide Formulierung der erfindungsgemäßen Kombination an Wirkstoffen (A) und (B) und (C) hat den Vorteil der leichteren Anwendbarkeit, weil die Mengen der Komponenten bereits im richtigen Verhältnis zueinander eingestellt

sind. Außerdem können die Hilfsmittel in der Formulierung aufeinander optimal abgestimmt werden, während ein Tank-mix von unterschiedlichen Formulierungen unerwünschte Kombinationen von Hilfsstoffen ergeben kann.

A. Formulierungsbeispiele allgemeiner Art

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksamstoffgemischs und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksamstoffgemischs, 64 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksamstoffgemischs mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykoether (®Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen eines Wirkstoffs/Wirksamstoffgemischs, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol als Emulgator.
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man 75 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksamstoffgemischs, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium, 5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat,

3 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und

7 Gew.-Teile Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

- f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man
- 25 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirkstoffgemischs,
5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
2 Gew.-Teile oleoymethyltaurinsaures Natrium,
1 Gew.-Teil Polyvinylalkohol,
17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und
50 Gew.-Teile Wasser
- auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

Biologische Beispiele

Beispiel 1 (Feldversuch)

In einer Ölpalmen-Plantage wurde das wirtschaftlich wichtige tropische Unkraut *Hedyotis verticillata* auf Parzellen der Größe 2 x 5m unter natürlichen Freilandbedingungen herangezogen und mit den Herbiziden A1.2, B1 und C1 bzw. deren Mischungen im Tankmix unter Standardbedingungen mit einem Parzellen-Spritzgerät bei einer Wasseraufwandmenge von 450 Liter Wasser je Hektar behandelt (Überkopffapplikation auf die Unkräuter; Pflanzenbewuchs anfangs mit mehr als 95% Bodenbedeckung). Im Abstand von 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 Wochen nach Applikation wurde die herbizide Wirksamkeit der Wirkstoffe bzw. Wirkstoffmischungen anhand der behandelten Parzellen im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Parzellen visuell bonitiert. Dabei wurde Schädigung und Entwicklung aller oberirdischen Pflanzenteile erfaßt. Die Bonitierung erfolgte nach einer Prozentskala (100% Wirkung = alle Pflanzen abgestorben; 50 % Wirkung = 50% der Pflanzen und grünen Pflanzenteile abgestorben; 0 % Wirkung = keine erkennbare Wirkung = wie Kontrollparzelle. Die Boniturwerte von jeweils 4 Parzellen wurden gemittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Der Vergleich zeigt, daß die Dreiermischungen (Versuche 1 und 2) meist mehr, teilweise erheblich mehr herbizide Wirkung aufweisen als die Summe der Wirkungen der Einzelherbizide oder Summe der Wirkungen von entsprechenden Zweiermischungen bzw. von Zweiermischungen und Einzelherbiziden; vgl. z. B. Versuch Nr. 1 mit den Versuchen Nr. 6+15, Nr. 7+14 oder Nr. 5+10 bzw. Versuch Nr. 2 mit den Versuchen Nr. 8+14, Nr. 3+9 oder Nr. 4+16, jeweils in der gleichen Woche nach Applikation.

Wenn die beobachteten Wirkungswerte bereits die formale Summe der Werte zu den Versuchen mit Zweier- bzw. Einzelapplikationen übertreffen, dann übertreffen sie den Erwartungswert nach Colby ebenfalls, der sich nach folgender Formel errechnet (vgl. S. R. Colby; in *Weeds* 15 (1967) S. 20 bis 22):

$$E = A+B+C-(A \cdot B \cdot C/1000) \text{ oder } E = AB+C-(AB \cdot C/100) \text{ oder } E=AB+AC-(AB \cdot AC/100)$$

Dabei bedeuten: A, B, C, AB, AC = Wirkung der Wirkstoffe A, B, C, A+B bzw. A+C in % bei a, b, c, a+b bzw. a+c g AS/ha; E = Erwartungswert in % bei a+b+c g AS/ha.

Nach allen Betrachtungsweisen liegen die beobachteten Werte der Versuche 1 und 2 über den Erwartungswerten nach Colby.

Tabelle 1: Herbizide Wirkung gegen *Hedyotis verticillata* in Ölpalplantagen

Nr.	Wirkstoff(e)	Dosis (g AS/ha)	Herbizide Wirkung (%), Wo. n. Appl.							
			1	2	3	4	5	6	7	8
1	A1.2 + B1 + C1	50+50+40	68	73	90	100	100	100	99	95
2	A1.2 + B1 + C1	80+50+20	75	80	100	100	100	100	100	100
3	A1.2 + B1	40+50	45	38	40	25	18	10	10	0
4	A1.2 + B1	80+50	60	50	48	40	40	38	33	8
5	A1.2 + B1	25+50	40	38	33	35	13	10	10	0
6	A1.2 + C1	50+50	45	38	35	20	15	10	10	0
7	A1.2 + C1	50+40	50	40	33	20	10	10	10	0
8	A1.2 + C1	80+20	60	58	50	45	40	30	23	10
9	A1.2 + C1	40+20	50	38	30	20	10	10	10	0
10	A1.2 + C1	25+40	40	34	30	20	10	12	10	7
11	A1.2	25	35	28	23	20	10	10	10	0
12	A1.2	50	35	25	20	20	10	10	10	0
13	A1.2	80	58	45	40	40	40	30	28	8
14	B1	50	8	5	5	5	10	13	15	15
15	C1	40	6	5	5	4	0	0	0	0
16	C1	20	6	5	5	1	0	0	0	0

Abkürzungen in Tabelle 1 (siehe nachstehend):

Wo. n. Appl. = Woche(n) nach Applikation

A1.2 = Glufosinate-ammonium (g AS/ha bezieht sich auf die Menge an Salz)

B1 = Imazapyr (g AS/ha bezieht sich auf die Menge an Säureäquivalent)

C1 = 2,4-D-Natriumsalz (g AS/ha bezieht sich auf die Menge an Salz)

Beispiel 2 (Feldversuch)

In einer Gummibaum-Plantage wurden Parzellen mit dem tropischen Unkraut *Asystasia intrusa* unter natürlichen Freilandbedingungen herangezogen (Größe der Parzellen 2 x 5m). Die Herbizide bzw. deren Mischungen im Tankmix wurden unter Standardbedingungen ausgebracht (Überkopffapplikation mit Parzellen-Spritzgerät, Wasseraufwandmenge 450 l/ha). Im Abstand von 4, 7, 13, 17 und 21 Wochen nach Applikation wurde die herbizide Wirksamkeit der Wirkstoffe bzw. deren Mischungen anhand der behandelten Parzellen im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Parzellen visuell bonitiert. Dabei wurde Schädigung und Entwicklung aller oberirdischen Pflanzenteile erfaßt. Die Bonitierung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Der Vergleich der Boniturwerte zeigt, daß die Dreiermischung (Versuch 1) erheblich bessere Langzeitwirkung hat als die Summe der herbiziden Wirkungen der Einzelherbizide (siehe die Versuche nach 13 bis 21 Wochen nach Applikation).

Tabelle 2: Herbizide Wirkung gegen *Asystasia intrusa* in Gummibaum-Plantage

Nr.	Wirkstoff(e)	Dosis (g AS/ha)	Wirkung (%), Wo. n. Appl.				
			4	7	13	17	21
1	A1.2 + B1 + C1	60+50+40	90	90	80	80	80
2	A1.2	60	23	5	0	0	0
3	B1	50	45	40	40	47	53

Nr.	Wirkstoff(e)	Dosis (g AS/ha)	Wirkung (%), Wo. n. Appl.				
			4	7	13	17	21
16	C1	40	77	67	20	10	8

Abkürzungen zu Tabelle 2: Siehe Abkürzungen zu Tabelle 1

Beispiel 3 (Feldversuch)

In einer Gummibaum-Plantage wurden Parzellen mit dem tropischen Unkraut *Axonopus compressus* unter natürlichen Freilandbedingungen herangezogen (Parzellengröße 2 x 5m). Die Herbizide bzw. deren Mischungen im Tankmix wurden unter Standardbedingungen mit einem Parzellen-Spritzgerät bei einer Wasseraufwandmenge von 450 Liter Wasser je Hektar ausgebracht (Überkopffapplikation). Im Abstand von 4, 7, 13, 17 und 21 Wochen nach Applikation wurde die herbizide Wirksamkeit der Wirkstoffe bzw. Wirkstoffmischungen anhand der behandelten Parzellen im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Parzellen visuell bonitiert. Dabei wurde Schädigung und Entwicklung aller oberirdischen Pflanzenteile erfaßt. Die Bonitierung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Der Vergleich der Boniturwerte zeigt, daß die Dreiermischung (Versuch 1) erheblich bessere Langzeitwirkung hat als die Summe der herbiziden Wirkungen der Einzelherbizide (siehe die Versuche nach 13 bis 21 Wochen nach Applikation).

Tabelle 3: Herbizide Wirkung gegen *Axonopus compressus* in Gummibaum-Plantage

Nr.	Wirkstoff(e)	Dosis (g AS/ha)	Wirkung (%), Wo. n. Appl.				
			4	7	13	17	21
1	A1.2 + B1 + C1	60+50+40	70	80	80	80	70
2	A1.2	60	17	10	0	0	0
3	B1	50	35	35	45	45	50
16	C1	40	5	5	0	0	0

Abkürzungen zu Tabelle 3: Siehe Abkürzungen zu Tabelle 1

Beispiel 4 (Feldversuch)

In einer Zuckerrohrplantage wurden Parzellen mit den Unkräutern *Brachiaria mutica*, *Digitaria horizontalis*, *Panicum maximum*, *Echinochloa colona* und *Ageratum conyzoides* unter natürlichen Freilandbedingungen herangezogen (Größe der Parzellen 2 x 5m). Die Herbizide bzw. deren Mischungen im Tankmix wurden unter Standardbedingungen ausgebracht (Überkopfapplikation mit Parzellen-Spritzgerät, Wasseraufwandmenge 450 l/ha). Vier Wochen nach Applikation wurde die herbizide Wirksamkeit der Wirkstoffe bzw. deren Mischungen anhand der behandelten Parzellen im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Parzellen visuell bonitiert. Dabei wurde Schädigung und Entwicklung aller oberirdischen Pflanzenteile erfaßt. Die Bonitierung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Der Vergleich der Boniturwerte zeigt, daß die Dreiermischung (Versuch 1) erheblich bessere mittlere Wirkung und Breitenwirkung hat als die Wirkung der Komponente A1.2 bei höherer Aufwandmenge.

Tabelle 4: Herbizide Wirkung gegen Unkräuter in Zuckerrohrplantage

Nr.	Wirkstoff(e)	Dosis (g AS/ha)	¹⁾ Herbizide Wirkung (%)	²⁾ Unkraut- bewuchs (%)
1	A1.2 + B1 + C1	100+100+80	92	4
2	A1.2	300	72	27

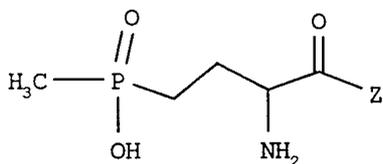
Abkürzungen zu Tabelle 4:

- 1) Mittlere herbizide Wirkung in Prozent, vier Wochen nach Applikation; Mittelung über die fünf Unkräuter *Brachiaria mutica*, *Digitaria horizontalis*, *Panicum maximum*, *Echinochloa colona* und *Ageratum conyzoides*
- 2) Unkrautbewuchs in Prozent Bodenbedeckung; Kontrollparzelle hat mehr als 95% Unkrautbewuchs.

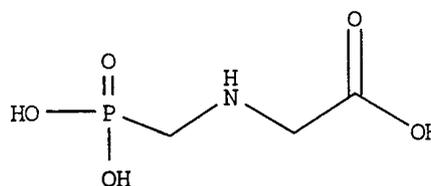
Patentansprüche:

1. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an einer Kombination aus

A) einem oder mehreren blattwirksamen Herbiziden aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln (A1) und (A2) und deren Ester und Salze,



(A1)



(A2)

worin Z einen Rest der Formel -OH oder einen Peptidrest der Formel -NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)COOH oder -NHCH(CH₃)CONHCH[CH₂CH(CH₃)₂]COOH bedeutet,

- B) einem oder mehreren Wirkstoffen aus der Gruppe der Imidazolinon-Herbizide und deren Salze,
- C) einem oder mehreren Wirkstoffen aus der Gruppe der Wuchsstoffherbizide und deren Ester und Salze.

2. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Herbizid (A) ein Herbizid aus der Gruppe D,L-Glufosinate, D,L-Glufosinate-ammonium, L-Glufosinate, L-Glufosinate-ammonium, Bialaphos und Bialaphos-natrium, Glyphosate, Glyphosate-natrium, Glyphosate-monoisopropylammonium, Sulfosate und Glyphosate-monoethylester und deren Mischungen enthalten.

3. Herbizide Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Herbizid (B) ein Herbizid aus der Gruppe Imazapyr, Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazamethabenz-methyl, Imazamox, Imazaquin, AC 263,222 und Salze und Ester der genannten Herbizide und Mischungen der genannten Herbizide enthalten.
4. Herbizide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Herbizid (C) ein Herbizid aus der Gruppe 2,4-D, MCPA, 2,3,6-TBA, Mecoprop, Mecoprop-P, Dichlorprop, Dichlorprop-P, 2,4-DB, MCPB und Dicamba und deren Salze, Ester und Mischungen der genannten Herbizide enthalten.
5. Herbizide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Herbizide eine Kombination aus
(A) Glufosinate-ammonium, (B) Imazapyr und (C) 2,4-D-Natriumsalz enthalten.
6. Herbizide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gewichtsverhältnisse A:B:C der kombinierten Herbizide A, B und C im Bereich von 1:0,5:0,5 bis 1:2:2 sind.
7. Herbizide Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1-99 Gew.-% Herbizide und 99 bis 1 Gew.-% im Pflanzenschutz übliche Formulierungsmittel enthalten.
8. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Herbizide (A) mit einem oder mehreren Herbiziden (B) und einem oder mehreren Herbiziden (C) auf die Schadpflanzen, Pflanzenteile davon oder die Anbaufläche appliziert, wobei die Kombination der Herbizide (A), (B) und (C) wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert ist.

9. Verwendung einer Kombination aus Herbiziden (A), (B) und (C) als herbizides Mittel zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, wobei die Kombination der Herbizide (A), (B) und (C) wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Invention Application No
PCT/EP 99/02187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A01N57/20				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A01N				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	EP 0 502 014 A (HOECHST) 9 September 1992 (1992-09-09) cited in the application ---			
A	EP 0 252 237 A (HOECHST) 13 January 1988 (1988-01-13) cited in the application ---			
A	DE 40 19 362 A (RHÔNE-POULENC) 3 January 1991 (1991-01-03) page 3, line 45 - page 4, line 11 ---			
A	DE 28 56 260 A (MEIJI SEIKA LTD.) 5 July 1979 (1979-07-05) cited in the application ---			
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
* Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
10 August 1999	24/08/1999			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Fort, M</p>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No
PCT/EP 99/02187

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 569 944 A (HOECHST) 18 November 1993 (1993-11-18) page 2, line 24 - line 28 page 7</p> <p style="text-align: center;">---</p>	
A	<p>DATABASE CAPLUS 'Online! LANIE ET AL.: "Herbicide combinations for soybean (Glycine max) planted in stale seedbed" Database accession no. 121:172977 XP002111732 abstract & WEED TECHNOL., vol. 8, no. 1, 1994, pages 17-22,</p> <p style="text-align: center;">---</p>	
A	<p>DATABASE CAPLUS 'Online! WILLARD ET AL.: "Influence of herbicide combination and application technology on cogongrass (Imperata cylindrica) control" Database accession no. 126:326810 XP002111733 abstract & WEED. TECHNOL., vol. 11, no. 1, 1997, pages 76-80,</p> <p style="text-align: center;">---</p>	
A	<p>DATABASE CAPLUS 'Online! BRUFF ET AL.: "Tank-mix combinations for weed control in stale seedbed soybean (Glycine max)" Database accession no. 117:106230 XP002111734 abstract & WEED TECHNOL., vol. 6, no. 1, 1992, pages 45-51,</p> <p style="text-align: center;">---</p>	
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 17, 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 149765, FLINT ET AL.: "Effects of glyphosate combinations with 2,4-D or Dicamba on field bindweed (Convolvulus arvensis)" XP002111765 abstract & WEED SCI., vol. 37, no. 1, 1989, pages 12-18,</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02187

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0502014 A	09-09-1992	DE 3938564 A	23-05-1991
		AU 655576 B	05-01-1995
		AU 6735890 A	13-06-1991
		CA 2069114 A	22-05-1991
		DE 59008421 D	16-03-1995
		DK 502014 T	03-07-1995
		WO 9107089 A	30-05-1991
		ES 2068403 T	16-04-1995
		GR 3015495 T	30-06-1995
		IE 66519 B	10-01-1996
		IL 96400 A	27-11-1995
		JP 5502444 T	28-04-1993
		PH 27232 A	04-05-1993
		PT 95934 A, B	13-09-1991
		US 5525578 A	11-06-1996
EP 0252237 A	13-01-1988	DE 3615711 A	17-09-1987
		AT 64819 T	15-07-1991
		AU 605484 B	17-01-1991
		AU 7264087 A	12-11-1987
		CA 1291344 A	29-10-1991
		EP 0412577 A	13-02-1991
		GR 3002379 T	30-12-1992
		JP 2110567 C	21-11-1996
		JP 8018938 B	28-02-1996
		JP 62267211 A	19-11-1987
		JP 2688341 B	10-12-1997
		JP 9151105 A	10-06-1997
		ZA 8703301 A	02-11-1987
DE 4019362 A	03-01-1991	FR 2648316 A	21-12-1990
		AU 5756590 A	03-01-1991
		CA 2019087 A	20-12-1990
		DK 149390 A	21-12-1990
		GB 2233229 A, B	09-01-1991
		GR 90100459 A	15-11-1991
		IT 1248734 B	26-01-1995
		JP 3034901 A	14-02-1991
		LU 87747 A	18-02-1991
		NL 9001407 A	16-01-1991
		PT 94414 A	08-02-1991
SE 9002166 A	21-12-1990		
DE 2856260 A	05-07-1979	JP 1269937 C	25-06-1985
		JP 54129127 A	06-10-1979
		JP 59000484 B	07-01-1984
		JP 54092626 A	23-07-1979
		JP 1440702 C	30-05-1988
		JP 54092627 A	23-07-1979
		JP 61049283 B	29-10-1986
		JP 1392369 C	23-07-1987
		JP 54092628 A	23-07-1979
		JP 61056210 B	01-12-1986
		AU 524653 B	30-09-1982
		AU 4286478 A	05-07-1979
		BR 7808543 A	28-08-1979
		CA 1131460 A	14-09-1982
		CA 1147157 A	31-05-1983

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

Invention Application No
 PCT/EP 99/02187

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2856260	A	DE 2857660 C	28-08-1986
		DE 2858198 C	25-02-1988
		FR 2413034 A	27-07-1979
		GB 2011416 A,B	11-07-1979
		GB 2087722 A,B	03-06-1982
		IT 1160408 B	11-03-1987
		MY 15984 A	31-12-1984
		SU 1227103 A	23-04-1986
		US 4382812 A	10-05-1983
		US 4552583 A	12-11-1985
		US 4265654 A	05-05-1981
		SU 1071199 A	30-01-1984
<hr/>			
EP 0569944	A	18-11-1993	DE 59309481 D
			EP 0891709 A
			HU 65436 A,B
			US 5461019 A
			US 5696051 A
			ZA 9303374 A
			06-05-1999
			20-01-1999
			28-06-1994
			24-10-1995
			09-12-1997
			09-12-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int tione Aktenzeichen

PCT/EP 99/02187

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A01N57/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 502 014 A (HOECHST) 9. September 1992 (1992-09-09) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 252 237 A (HOECHST) 13. Januar 1988 (1988-01-13) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	DE 40 19 362 A (RHÔNE-POULENC) 3. Januar 1991 (1991-01-03) Seite 3, Zeile 45 - Seite 4, Zeile 11 ---	
A	DE 28 56 260 A (MEIJI SEIKA LTD.) 5. Juli 1979 (1979-07-05) in der Anmeldung erwähnt ---	
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. August 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fort, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 569 944 A (HOECHST) 18. November 1993 (1993-11-18) Seite 2, Zeile 24 - Zeile 28 Seite 7 ---	
A	DATABASE CAPLUS 'Online! LANIE ET AL.: "Herbicide combinations for soybean (Glycine max) planted in stale seedbed" Database accession no. 121:172977 XP002111732 Zusammenfassung & WEED TECHNOL., Bd. 8, Nr. 1, 1994, Seiten 17-22, ---	
A	DATABASE CAPLUS 'Online! WILLARD ET AL.: "Influence of herbicide combination and application technology on cogongrass (Imperata cylindrica) control" Database accession no. 126:326810 XP002111733 Zusammenfassung & WEED. TECHNOL., Bd. 11, Nr. 1, 1997, Seiten 76-80, ---	
A	DATABASE CAPLUS 'Online! BRUFF ET AL.: "Tank-mix combinations for weed control in stale seedbed soybean (Glycine max)" Database accession no. 117:106230 XP002111734 Zusammenfassung & WEED TECHNOL., Bd. 6, Nr. 1, 1992, Seiten 45-51, ---	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 17, 1989 Columbus, Ohio, US; abstract no. 149765, FLINT ET AL.: "Effects of glyphosate combinations with 2,4-D or Dicamba on field bindweed (Convolvulus arvensis)" XP002111765 Zusammenfassung & WEED SCI., Bd. 37, Nr. 1, 1989, Seiten 12-18, -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationalen Kennzeichen
PCT/EP 99/02187

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0502014 A	09-09-1992	DE 3938564 A	23-05-1991
		AU 655576 B	05-01-1995
		AU 6735890 A	13-06-1991
		CA 2069114 A	22-05-1991
		DE 59008421 D	16-03-1995
		DK 502014 T	03-07-1995
		WO 9107089 A	30-05-1991
		ES 2068403 T	16-04-1995
		GR 3015495 T	30-06-1995
		IE 66519 B	10-01-1996
		IL 96400 A	27-11-1995
		JP 5502444 T	28-04-1993
		PH 27232 A	04-05-1993
		PT 95934 A, B	13-09-1991
		US 5525578 A	11-06-1996
		EP 0252237 A	13-01-1988
AT 64819 T	15-07-1991		
AU 605484 B	17-01-1991		
AU 7264087 A	12-11-1987		
CA 1291344 A	29-10-1991		
EP 0412577 A	13-02-1991		
GR 3002379 T	30-12-1992		
JP 2110567 C	21-11-1996		
JP 8018938 B	28-02-1996		
JP 62267211 A	19-11-1987		
JP 2688341 B	10-12-1997		
JP 9151105 A	10-06-1997		
ZA 8703301 A	02-11-1987		
DE 4019362 A	03-01-1991	FR 2648316 A	21-12-1990
		AU 5756590 A	03-01-1991
		CA 2019087 A	20-12-1990
		DK 149390 A	21-12-1990
		GB 2233229 A, B	09-01-1991
		GR 90100459 A	15-11-1991
		IT 1248734 B	26-01-1995
		JP 3034901 A	14-02-1991
		LU 87747 A	18-02-1991
		NL 9001407 A	16-01-1991
		PT 94414 A	08-02-1991
SE 9002166 A	21-12-1990		
DE 2856260 A	05-07-1979	JP 1269937 C	25-06-1985
		JP 54129127 A	06-10-1979
		JP 59000484 B	07-01-1984
		JP 54092626 A	23-07-1979
		JP 1440702 C	30-05-1988
		JP 54092627 A	23-07-1979
		JP 61049283 B	29-10-1986
		JP 1392369 C	23-07-1987
		JP 54092628 A	23-07-1979
		JP 61056210 B	01-12-1986
		AU 524653 B	30-09-1982
		AU 4286478 A	05-07-1979
		BR 7808543 A	28-08-1979
		CA 1131460 A	14-09-1982
CA 1147157 A	31-05-1983		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International Patentzeichen
PCT/EP 99/02187

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2856260 A		DE 2857660 C	28-08-1986
		DE 2858198 C	25-02-1988
		FR 2413034 A	27-07-1979
		GB 2011416 A,B	11-07-1979
		GB 2087722 A,B	03-06-1982
		IT 1160408 B	11-03-1987
		MY 15984 A	31-12-1984
		SU 1227103 A	23-04-1986
		US 4382812 A	10-05-1983
		US 4552583 A	12-11-1985
		US 4265654 A	05-05-1981
		SU 1071199 A	30-01-1984
		EP 0569944 A	18-11-1993
EP 0891709 A	20-01-1999		
HU 65436 A,B	28-06-1994		
US 5461019 A	24-10-1995		
US 5696051 A	09-12-1997		
ZA 9303374 A	09-12-1993		