

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2007 (11.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/112904 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 25/30 (2006.01) A01P 13/00 (2006.01)
A01N 47/36 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/002742

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. März 2007 (28.03.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06 006 505.9 29. März 2006 (29.03.2006) EP
10 2007 013 362.8 16. März 2007 (16.03.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BAYER CROPSCIENCE AG** [DE/DE]; Alfred-No-
bel-Strasse 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRAUSE, Hans-Pe-
ter** [DE/DE]; Goldbachweg 2, 65719 Hofheim (DE).
SCHNABEL, Gerhard [DE/DE]; Amselweg 10, 63820
Elsenfeld (DE). **SÜSSMANN, Rainer** [DE/DE]; An
der Landstrasse 1, 65549 Limburg (DE). **BAUR, Peter**
[DE/DE]; Schulstrasse 5, 56938 Schondorf (DE). **BICK-
ERS, Udo** [DE/DE]; Südstrasse 2, 49835 Wietmarschen
(DE). **HESSE, Kerstin** [DE/DE]; Röckumstrasse 37A,
53121 Bonn (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):

AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

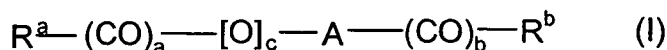
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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

(54) Title: PENETRATION ENHANCERS FOR HERBICIDAL AGENTS

(54) Bezeichnung: PENETRATIONSFÖRDERER FÜR HERBIZIDE WIRKSTOFFE



follows: R^a is a C₈-C₃₀ hydrocarbon group; R^b is a C₈-C₃₀ hydrocarbon group such as C₈-C₃₀ alkyl, C₈-C₃₀ alkenyl, C₈-C₃₀ alkynyl; a is 0 or 1; b is 0 or 1; c is 0 or 1 and A represents one or more, but less than ten, alkylene oxide entities. The derivatives according to the invention are suitable for enhancing penetration of herbicidal agents into plants.

(57) Abstract: The invention relates to the polyalkylene oxide derivatives of formula (I), wherein the symbols and indices are defined as

(57) Zusammenfassung: Polyalkylenoxiddervative der Formel (I), wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben: R^a ist ein C₈-C₃₀-Kohlenwasserstoff-Rest; R^b ist ein C₈-C₃₀-Kohlenwasserstoff-Rest, wie C₈-C₃₀-Alkyl, C₈-C₃₀-Alkenyl, C₈-C₃₀-Alkynyl; a ist 0 oder 1; b ist 0 oder 1; c ist 0 oder 1 und A ist eine oder mehrere, aber weniger als zehn Alkylenoxideinheiten, eignen sich zur Förderung der Penetration von herbiziden Wirkstoffen in Pflanzen.

WO 2007/112904 A1

Beschreibung

5

Penetrationsförderer für herbizide Wirkstoffe

10

Die Erfindung betrifft das Gebiet des chemischen Pflanzenschutzes, insbesondere die Verwendung spezieller Tenside als Penetrationsförderer für herbizide Wirkstoffe sowie herbizide Mittel enthaltend diese Tenside.

15

Stoffe, welche die Penetration von agrochemischen Wirkstoffen durch die Kutikula der Pflanze erhöhen, sogenannte Penetrationsförderer, sind wertvolle Hilfsstoffe im chemischen Pflanzenschutz. Obgleich bereits verschiedene Stoffklassen als Penetrationsförderer bekannt sind (siehe z.B. WO 2005/104844), besteht unter verschiedenen Gesichtspunkten ein weiterer Bedarf an Verbindungen mit solchen Eigenschaften.

20

Aufgabe der Erfindung ist es daher, weitere Stoffe mit penetrationsfördernden Eigenschaften für herbizide Wirkstoffe bereitzustellen.

25

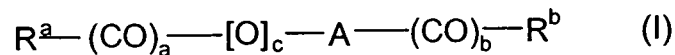
Tenside aus der Gruppe der Polyalkylenoxid-dialkanoate und deren Verwendung im Pflanzenschutz sind bekannt: im Bereich Herbizide beispielsweise aus WO 01/97614 A, WO 01/97615 A2 und WO 02/49432 A1, wobei die beiden letztgenannten Dokumenten Tenside mit mindestens 10 bzw. 12 Alkylenoxideinheiten verwenden; im Bereich Fungizide aus WO 98/48628 A1 als Netzmittel; im Bereich Insektizide aus JP 3272105 B2 als Netzmittel bei einer Aerosolanwendung.

30

Daneben ist die Verwendung von Tensiden aus der Gruppe der Polyalkylenoxid-dialkanoate bisher nur bekannt für die physikalische Stabilisierung von Mikroemulsionskonzentraten (WO 02/45507 A2), für die Herstellung lagerstabiler Festformulierungen (JP 11100301 A), für die Emulgierung von extern applizierten Adjuvantien auf Ölbasis (WO 94/24858 A1, WO 03/094613 A1).

Es wurde nun gefunden, dass sich spezielle Tenside aus dieser Gruppe als Penetrationsförderer für herbizide Wirkstoffe eignen.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Polyalkylenoxiderivaten der Formel (I),



zur Förderung der Penetration von herbiziden Wirkstoffen in Pflanzen, wobei die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

- 10 R^a ist ein C_8 - C_{30} -Kohlenwasserstoff-Rest, vorzugsweise C_8 - C_{30} -Alkyl, C_8 - C_{30} -Alkenyl oder C_8 - C_{30} -Alkynyl;
- R^b ist ein C_8 - C_{30} -Kohlenwasserstoff-Rest, wie C_8 - C_{30} -Alkyl, C_8 - C_{30} -Alkenyl, C_8 - C_{30} -Alkynyl;
- a ist 0 oder 1;
- 15 b ist 0 oder 1;
- c ist 0 oder 1 und
- A ist eine oder mehrere, aber weniger als zehn, Alkylenoxideinheiten.

- 20 Kohlenwasserstoffrest bedeutet bevorzugt einen aliphatischen, gesättigten oder vorgesättigten Kohlenwasserstoffrest, besonders bevorzugt Alkyl, Alkenyl und Alkynyl, insbesondere Alkyl, mit vorzugsweise 4 bis 24, besonders bevorzugt 8 bis 18 C-Atomen, der gegebenenfalls durch Halogen, vorzugsweise F und Cl, oder (C_1 - C_4)-Alkoxygruppen substituiert ist.

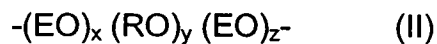
- 25 Unter dem Begriff Alkylenoxideinheiten werden vorzugsweise Einheiten von C_2 - C_{10} -Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Hexylenoxid verstanden, wobei die Einheiten innerhalb des Tensids gleich oder voneinander verschieden sein können. Besonders bevorzugt sind Einheiten von Ethylenoxid und Propylenoxid, ganz besonders bevorzugt ist Ethylenoxid.

30

Enthält das Tensid (I) unterschiedliche Alkylenoxideinheiten so können diese alternierend, blockweise oder statistisch angeordnet sein.

Bevorzugt enthalten die Verbindungen der Formel A_n Alkylenoxideinheiten, wobei n ≥ 1 und ≤ 10 ist.

- 5 Vorzugsweise enthält das Tensid der Formel (I) Alkylenoxideinheiten A der Formel (II),



- 10 worin

EO eine Ethylenoxideinheit bedeutet,

RO eine Einheit -CHR^x-CHR^y-O- bedeutet, wobei R^x, R^y unabhängig voneinander H oder (C₁-C₄)Alkyl bedeuten, vorzugsweise H, Methyl, Ethyl, insbesondere RO eine Propylenoxideinheit (PO) bedeutet,

- 15 x eine Zahl von 0 bis <10 bedeutet,

y eine Zahl von 0 bis <10 bedeutet,

z eine Zahl von 0 bis <10 bedeutet,

wobei die Summe (x+y+z) eine Zahl ≥ 1 und <10 ist.

- 20 Die Abkürzungen EO und PO in Formel (II) bedeuten eine Ethylenoxideinheit bzw. eine Propylenoxideinheit, auch soweit sie an anderen Stellen der Beschreibung verwendet werden.

Bevorzugt verwendete Tenside (I) sind Tenside der nachfolgenden Formeln I-1) bis I-3),

- 25 I-1) R^a-O-A-R^b, worin R^a, A und R^b wie in Formel (I) definiert sind, vorzugsweise (C₈-C₃₀)Alkyl-O-[(EO)_x(PO)_y]- (C₈-C₃₀)Alkyl,
- I-2) R^a-CO-O-A-R^b, worin R^a, A und R^b wie in Formel (I) definiert sind, vorzugsweise (C₈-C₃₀)Alkyl-CO-O-[(EO)_x(PO)_y]- (C₈-C₃₀)Alkyl,
- 30 I-3) R^a-CO-O-A-CO-R^b, worin R^a, A und R^b wie in Formel (I) definiert sind, vorzugsweise (C₈-C₃₀)Alkyl-CO-O-[(EO)_x(PO)_y]-CO-(C₈-C₃₀)Alkyl,

worin

- x eine Zahl von 0 bis <10,
 y eine Zahl von 0 bis <10, und
 x + y eine Zahl ≥ 1 und <10 ist.

5 Besonders bevorzugt verwendet werden Tenside

I-11) $(C_{10}-C_{24})$ Alkyl-O-[(EO)_x(PO)_y]- $(C_{10}-C_{24})$ Alkyl

I-22) (C_9-C_{23}) Alkyl-CO-O-[(EO)_x(PO)_y]- $(C_{10}-C_{24})$ Alkyl

I-33) (C_9-C_{23}) Alkyl-CO-O-[(EO)_x(PO)_y]-CO (C_9-C_{23}) Alkyl,

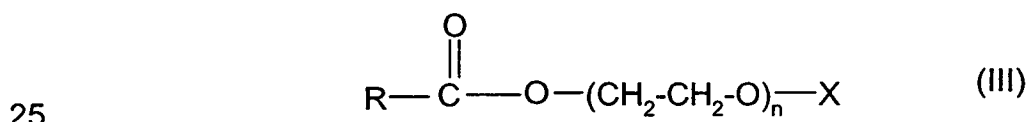
worin

- 10 x eine Zahl von 0 bis <10,
 y eine Zahl von 0 bis <10, und
 x + y eine Zahl ≥ 1 und <10 ist,

Tenside der Formel (I) sind literaturbekannt, z. B. aus McCutcheon's,

- 15 Emulsifiers&Detergents 1994, Vol. 1: North American Edition und Vol. 2, International Edition; McCutcheon Division, Glen Rock NJ. Die hierin genannten Tenside sind durch Bezugnahme Bestandteil dieser Beschreibung. Außerdem sind Tenside der Formel (I) auch kommerziell erhältlich, z. B. unter den Markennamen Cithrol® von der Firma Croda oder durch bekannte Synthesereaktionen dem
 20 Fachmann leicht zugänglich.

Besonders bevorzugte Polyalkylenoxidderrivate der Formel (I) sind solche der Formel (III).



worin die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

- R ist ein Oleyl-, Stearyl- oder Laurylrest;
 n ist eine Zahl von 2 bis <10 und
 30 X ist H oder -C(O)R.

Solche Verbindungen sind beispielsweise aus der Cithrol®-Reihe der Firma Croda kommerziell erhältlich.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (III) sind z.B.:

5

R	X	Molekulargewicht	Handelsname (Cithrol®-)
Lauryl	H	400	4 ML
Lauryl	Lauryl	400	4 DL
Stearyl	H	400	4 MS
Stearyl	Stearyl	400	4 DS
Olelyl	H	200	2 MO
Oleyl	H	400	4 MO
Oleyl	Oleyl	400	4 DO

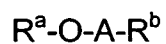
Ganz besonders bevorzugt sind Polyalkylenoxidderrivate der Formel I, wobei die Indizes a und b gleich eins sind.

- 10 Die handelsüblichen Produkte sind im allgemeinen Mischungen von Verbindungen der Formel (I), insbesondere mit unterschiedlichen Gehalten an Alkylenoxidgruppen A, so dass der Wert n üblicherweise einen Mittelwert darstellt.

Beispiele für Tenside der Formel (I) sind in der nachfolgenden Tabellen 1 bis 3

- 15 aufgeführt:

Tabelle 1: Tenside der Formel I-1



Bsp.-Nr.	R ^a	A	R ^b
1	C ₈ H ₁₇	(EO) ₅	C ₈ H ₁₇
2	C ₈ H ₁₇	(EO) ₈	C ₈ H ₁₇
3	C ₈ H ₁₇	(EO) ₉	C ₈ H ₁₇
4	C ₁₀ H ₂₁	(EO) ₅	C ₁₀ H ₂₁

Bsp.-Nr.	R ^a	A	R ^b
5	C ₁₀ H ₂₁	(EO) ₈	C ₁₀ H ₂₁
6	C ₁₀ H ₂₁	(EO) ₉	C ₁₀ H ₂₁
7	C ₁₂ H ₂₅	(EO) ₅	C ₁₂ H ₂₅
8	C ₁₂ H ₂₅	(EO) ₈	C ₁₂ H ₂₅
9	C ₁₂ H ₂₅	(EO) ₉	C ₁₂ H ₂₅
10	C ₁₆ H ₃₃	(EO) ₅	C ₁₆ H ₃₃
11	C ₁₆ H ₃₃	(EO) ₈	C ₁₆ H ₃₃
12	C ₁₆ H ₃₃	(EO) ₉	C ₁₆ H ₃₃
13	C ₁₈ H ₃₇	(EO) ₅	C ₁₈ H ₃₇
14	C ₁₈ H ₃₇	(EO) ₈	C ₁₈ H ₃₇
15	C ₁₈ H ₃₇	(EO) ₉	C ₁₈ H ₃₇
16	C ₂₂ H ₄₅	(EO) ₅	C ₂₂ H ₄₅
17	C ₂₂ H ₄₅	(EO) ₈	C ₂₂ H ₄₅
18	C ₂₂ H ₄₅	(EO) ₉	C ₂₂ H ₄₅
19	C ₁₈ H ₃₃	(EO) ₅	C ₁₈ H ₃₃
20	C ₁₈ H ₃₃	(EO) ₈	C ₁₈ H ₃₃
21	C ₁₈ H ₃₃	(EO) ₉	C ₁₈ H ₃₃

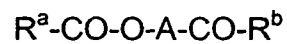
Tabelle 2: Tenside der Formel I-2



Bsp.-Nr.	R ^a	A	R ^b
1	C ₉ H ₁₉	(EO) ₅	C ₁₂ H ₂₅
2	C ₉ H ₁₉	(EO) ₈	C ₁₂ H ₂₅
3	C ₉ H ₁₉	(EO) ₉	C ₁₂ H ₂₅
4	C ₁₇ H ₃₅	(EO) ₅	C ₁₆ H ₃₃
5	C ₁₇ H ₃₅	(EO) ₈	C ₁₆ H ₃₃
6	C ₁₇ H ₃₅	(EO) ₉	C ₁₆ H ₃₃
7	C ₁₇ H ₃₅	(EO) ₅	C ₁₆ H ₃₃

Bsp.-Nr.	R ^a	A	R ^b
8	C ₁₇ H ₃₅	(EO) ₉	C ₁₆ H ₃₃

Tabelle 3: Tenside der Formel I-3



5

Bsp.-Nr.	R ^a	A	R ^b
1	C ₉ H ₂₃	(EO) ₅	C ₉ H ₂₃
2	C ₉ H ₂₃	(EO) ₈	C ₉ H ₂₃
3	C ₉ H ₂₃	(EO) ₉	C ₉ H ₂₃
4	C ₉ H ₂₃	(EO) ₅	C ₉ H ₂₃
5	C ₁₃ H ₂₇	(EO) ₈	C ₁₃ H ₂₇
6	C ₁₃ H ₂₇	(EO) ₉	C ₁₃ H ₂₇
7	C ₁₅ H ₃₁	(EO) ₅	C ₁₅ H ₃₁
8	C ₁₅ H ₃₁	(EO) ₈	C ₁₅ H ₃₁
9	C ₁₅ H ₃₁	(EO) ₉	C ₁₅ H ₃₁
10	C ₁₇ H ₃₅	(EO) ₅	C ₁₇ H ₃₅
11	C ₁₇ H ₃₅	(EO) ₈	C ₁₇ H ₃₅
12	C ₁₇ H ₃₅	(EO) ₉	C ₁₇ H ₃₅
13	C ₁₇ H ₃₁	(EO) ₃	C ₁₇ H ₃₁
14	C ₁₇ H ₃₁	(EO) ₅	C ₁₇ H ₃₁
15	C ₁₇ H ₃₁	(EO) ₈	C ₁₇ H ₃₁
16	C ₁₇ H ₃₁	(EO) ₉	C ₁₇ H ₃₁

Unter dem Begriff Penetrationsförderer werden Verbindungen verstanden, welche die Aufnahme von herbiziden Wirkstoffen durch die Kutikula einer Pflanze in die Pflanze fördern, d.h. die Aufnahmegeschwindigkeit beschleunigen und/oder die aufgenommene Menge des Wirkstoffs in die Pflanze erhöhen.

10

Da der Wirkmechanismus der Tenside (I) als Penetrationsförderer grundsätzlich unabhängig von der Art des eingesetzten herbiziden Wirkstoffs ist, kommen alle

Wirkstoffe in Frage, deren biologische Wirksamkeit durch erhöhtes Eindringen in eine Kultur- oder Schadpflanze erhöht werden kann.

- 5 Vorzugsweise genannt seien Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren, Safener und Pflanzennährstoffe, die über systemische Eigenschaften verfügen, sowie als Kombinationspartner in Frage kommende Kontaktmittel.

- 10 Weiterhin bevorzugt sind systemische Wirkstoffe, d.h. solche die von der Pflanze durch die Blätter oder über die Wurzeln aufgenommen und im Saftstrom, dem Transportsystem oder Pflanze, weitergeleitet werden. Besonders bevorzugt sind solche Wirkstoffe, die einen Log P wert von ≤ 4 aufweisen (bestimmt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC, Gradientenmethode, Acetonitril / 0,1 % wässrige Phosphorsäure), insbesondere solche mit einem Log P Wert von ≤ 4 und $\geq 0,1$.

- 15 Beispiele für Herbizide sind z.B. ALS-Inhibitoren (Acetolactat-Synthetase-Inhibitoren) oder Herbizide aus der Gruppe der Carbamate, Thiocarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxycarbonsäure-Derivate sowie Heteroaryloxy-phenoxyalkancarbonsäure-Derivate, wie Chinolyloxy-,
20 Chinoxalyl-oxy-, Pyridyloxy-, Benzoxazolyloxy- und Benzthiazolyloxyphenoxyalkan-carbonsäureester, Cyclo-hexandionabkömmlinge, Imidazolinone, Phosphor-haltige Herbizide, z.B. vom Glufosinate-Typ oder vom Glyphosate-Typ, Pyrimidinyloxy-pyridincarbonsäure-Derivate, Pyrimidyloxy-benzoesäure-Derivate, Triazolo-pyrimidin-sulfonamid-Derivate sowie S-(N-Aryl-N-alkylcarbamoylmethyl)-
25 dithiophosphorsäureester.

- A) Bevorzugte ALS-Inhibitoren entstammen aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe und/oder ihrer Salze, z.B. Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)-alkylamino-]-sulfamide.
30 Solche geeigneten Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

- A1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z.B.
1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff
(Chlorsulfuron),
1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff
5 (Chlorimuron-ethyl),
1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff
(Metsulfuron-methyl),
1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff
(Triasulfuron),
10 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-harnstoff
(Sulfumeturon-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-
methylharnstoff (Tribenuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff
15 (Bensulfuron-methyl),
1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)pyrimidin-2-yl)-
harnstoff, (Primisulfuron-methyl),
3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo-
[b]thiophen-7-sulfonyl)-harnstoff (EP-A 0 079 683),
20 3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]-
thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (EP-A 0 079 683),
3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-jod-phenyl-
sulfonyl)-harnstoff (Iodosulfuron-methyl und dessen Natriumsalz, WO 92/13845),
DPX-66037, Triflusulfuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S.
25 853),
CGA-277476, (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S. 79),
Methyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-methansulfon-amido-
methyl-benzoat (Mesosulfuron-methyl, WO 95/10507),
N,N-Dimethyl-2-[3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-4-formylamino-
30 benzamid (Foramsulfuron, WO 95/01344);

A2) Thienylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Thifensulfuron-methyl);

5 A3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl);

Methyl-3-chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methyl-pyrazol-4-carboxylat (EP-A 0 282 613);

10 5-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference 'Weeds' 1991, Vol. 1, S. 45 ff.),

DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds' 1995, S. 65);

15 A4) Sulfondiamid-Derivate, z.B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron) und dessen Strukturanaloge (EP-A 0 131 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990));

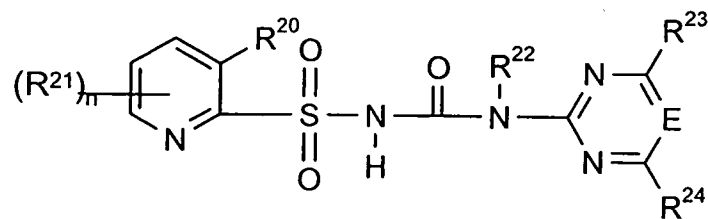
20 A5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z.B.

1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Nicosulfuron),

1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Rimsulfuron),

25 2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-pyridin-carbonsäuremethylester, Natriumsalz (DPX-KE 459, Flupyrsulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. Weeds, 1995, S. 49),

Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie z.B. in DE-A 40 00 503 und DE-A 40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

5 R²⁰ Iod oder NR²⁵R²⁶,

R²¹ Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Halogenalkyl, (C₁-C₃)-Halogenalkoxy, (C₁-C₃)-Alkylthio, (C₁-C₃)-Alkoxy-(C₁-C₃)-alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di-((C₁-C₃)-alkyl)-amino, (C₁-C₃)-Alkylsulfinyl oder -sulfonyl, SO₂-NR^xR^y oder CO-NR^xR^y, insbesondere Wasserstoff,

R^x, R^y unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkenyl, (C₁-C₃)-Alkynyl oder zusammen -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- oder -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,

n 0,1,2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1 ist,

R²² Wasserstoff oder CH₃,

15 R²³ Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, insbesondere CF₃, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder OCH₂CF₃,

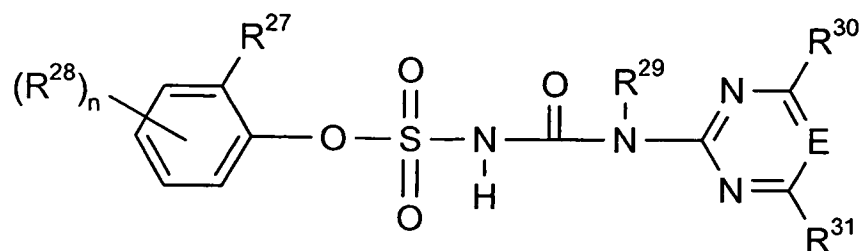
R²⁴ (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂, oder (C₁-C₂)-Alkoxy,

R²⁵ (C₁-C₄)-Alkyl,

20 R²⁶ (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl oder

R²⁵ und R²⁶ gemeinsam eine Kette der Formel -(CH₂)₃SO₂- oder -(CH₂)₄SO₂- bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

25 A6) Alkoxyphenoxy-sulfonylharnstoffe, wie sie z.B. in EP-A 0 342 569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R²⁷ Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,

5 R²⁸ Halogen, NO₂, CF₃, CN, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio oder (C₁-C₃)-Alkoxy-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,

n 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0 oder 1,

R²⁹ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₃-C₄)-Alkenyl,

10 R³⁰, R³¹ unabhängig voneinander Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy oder (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl, vorzugsweise OCH₃ oder CH₃, bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff, oder deren Salze;

A7) Imidazolylsulfonylharnstoffe, z.B.

15 MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. 'Weeds', 1995, S: 57), und andere verwandte Sulfonylharnstoff-Derivate und Mischungen daraus;

Typische Vertreter dieser Wirkstoffe sind unter anderem die nachfolgend

aufgeführten Verbindungen: Amidosulfuron, Azimsulfuron, Bensulfuron-Methyl,

20 Chlorimuron-Ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Cyclosulfamuron, Ethametsulfuron-Methyl, Ethoxysulfuron, Flazasulfuron, Flupyrsulfuron-Methyl-Natrium, Halosulfuron-Methyl, Imazosulfuron, Metsulfuron-Methyl, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Primisulfuron-Methyl, Prosulfuron, Pyrazosulfuron-Ethyl, Rimsulfuron, Sulfometuron-Methyl, Sulfosulfuron, Thifensulfuron-Methyl, Triasulfuron, Tribenuron-Methyl,

25 Triflursulfuron-Methyl, Iodosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (WO 92/13845), Mesosulfuron-Methyl und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 347, 3. März 2000, Seite 22 (PJB Publications Ltd. 2000)) und Foramsulfuron und dessen Natriumsalz (Agrow Nr. 338, 15. Oktober 1999, Seite 26 (PJB Publications Ltd. 2000)).

B) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäure-Derivate, wie

- 5 B1) Phenoxyphenoxy- und Benzyloxyphenoxy-carbonsäure-Derivate, z.B. 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofop-methyl),
2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (DE-A 26 01 548),
2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (US-A 4,808,750),
2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (DE-A 24 33 067),
10 2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (US-A 4,808,750),
2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)-propionsäuremethylester (DE-A 24 17 487),
4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,
2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (DE-A 24 33
15 067);

- B2) "Einkernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z.B.
2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (EP-A 0 002 925),
2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester
20 (EP-A 0 003 114),
2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (EP-A 0 003 890),
2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (EP-A 0 003 890),
25 2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A 0 191 736),
2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl);

- 30 B3) "Zweikernige" Heteroaryloxyphenoxy-alkancarbonsäure-Derivate, z.B.
2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester und -ethylester (Quizalofopmethyl und Quizalofopethyl),

2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),

2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure-2-isopropylidenaminoxy-ethylester (Propaquizafop),

5 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (DE-A 26 40 730),

2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure-tetrahydro-2-furylmethylester (EP-A 0 323 727);

10

C) Chloracetanilide, z.B.

N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid (Alachlor),

N-(3-Methoxyprop-2-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid (Metolachlor),

N-(3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl-methyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid,

15 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(1-pyrazolylmethyl)-chloroessigsäureamid (Metazachlor);

D) Thiocarbamate, z.B.

S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat (EPTC),

S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat (Butylate);

20

E) Cyclohexandionoxime, z.B.

3-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-hydroxy-6,6-dimethyl-2-oxocyclohex-3-encarbon-säuremethylester, (Alloxydim),

2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on

25 (Sethoxydim),

2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Cloproxydim),

2-(1-(3-Chlorallyloxy)-iminobutyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on,

0 2-(1-(3-Chlorallyloxy)-iminopropyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on (Clethodim),

2-(1-Ethoxyiminobutyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-cyclohex-2-en-on (Cycloxydim),

2-(1-Ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-en-1-on
(Tralkoxydim);

F) Imidazolinone, z.B.

- 5 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäure-methylester
und 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäure
(Imazamethabenz),
5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure
(Imazethapyr),
10 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),
2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),
5-Methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure
(Imazethamethapyr);

15 G) Triazolopyrimidinsulfonamid-Derivate, z.B.

- N-(2,6-Difluorphenyl)-7-methyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid
(Flumetsulam),
N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-5,7-dimethoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-
sulfonamid,
20 N-(2,6-Difluorphenyl)-7-fluor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]-pyrimidin-2-sulfonamid,
N-(2,6-Dichlor-3-methylphenyl)-7-chlor-5-methoxy-1,2,4-triazolo[1,5-c]-pyrimidin-2-
sulfonamid,
N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl)-5,7-dimethyl-1,2,4-triazolo[1,5-c]-pyrimidin-2-
sulfonamid (EP-A 0 343 752, US-A 4,988,812);

25

H) Benzoylcyclohexandione, z.B.

- 2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion (SC-0051, EP-A 0 137
963), 2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-cyclohexan-1,3-dion (EP-A 0 274 634),
2-(2-Nitro-3-methylsulfonylbenzoyl)-4,4-dimethylcyclohexan-1,3-dion (WO
30 91/13548);

I) Pyrimidinyloxy-pyridincarbonsäure- bzw. Pyrimidinyloxybenzoesäure-Derivate, z.B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäurebenzylester (EP-A 0 249 707),

5 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy-pyridin-2-carbonsäuremethylester (EP-A 0 249 707),

2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure (EP-A 0 321 846),

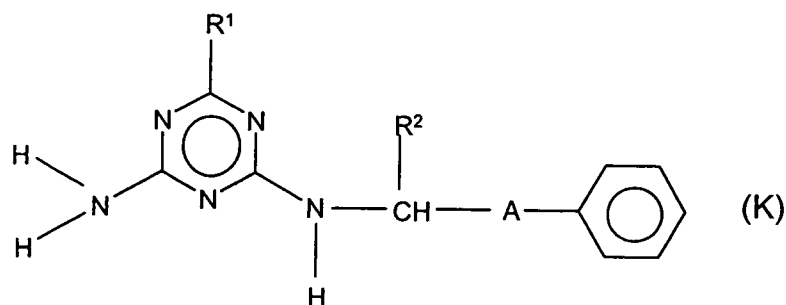
2,6-Bis[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxy]-benzoesäure-1-(ethoxycarbonyl-oxyethyl)-ester (EP-A 0 472 113);

10

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

15 K) Alkylazine, z.B. wie beschrieben in WO-A 97/08156, WO-A-97/31904, DE-A-19826670, WO-A-98/15536, WO-A-98/15537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539 sowie auch DE-A-19828519, WO-A-98/34925, WO-A-98/42684, WO-A-99/18100, WO-A-99/19309, WO-A-99/37627 und WO-A-99/65882, vorzugsweise solche der Formel (K)

20



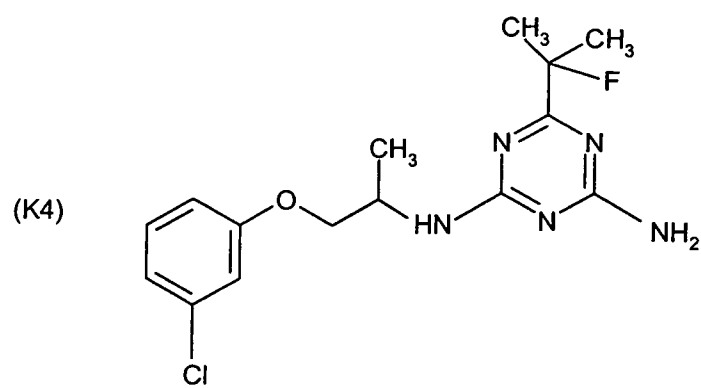
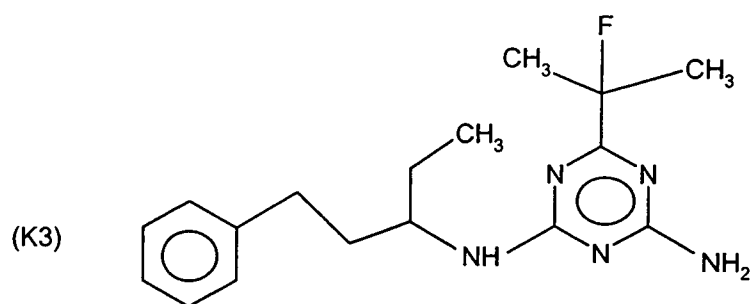
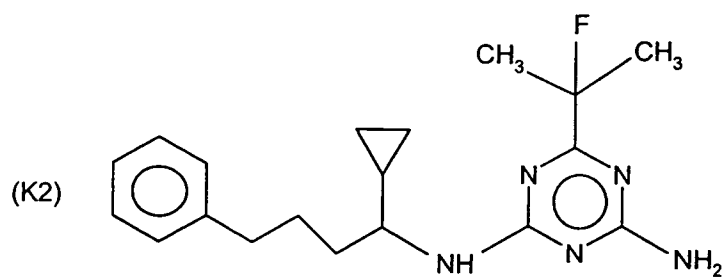
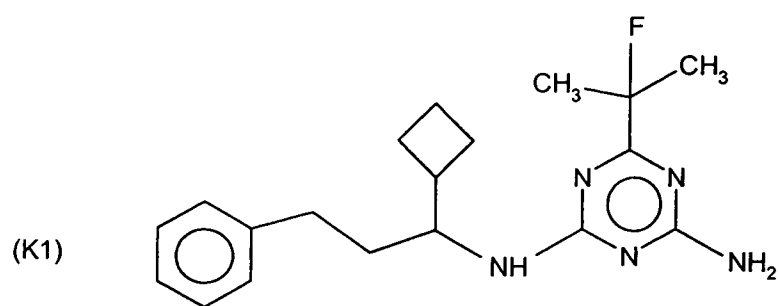
worin

R¹ (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Haloalkyl;

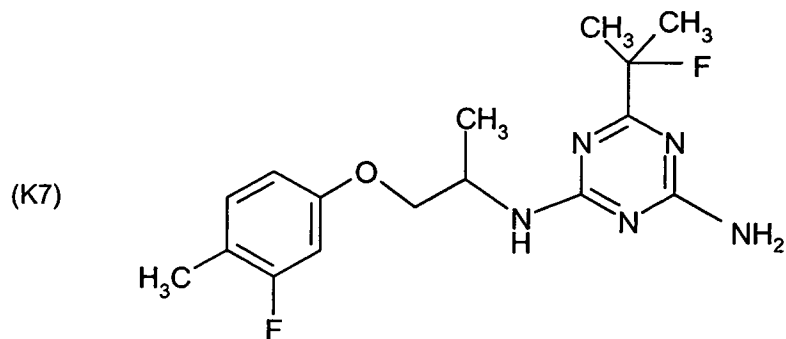
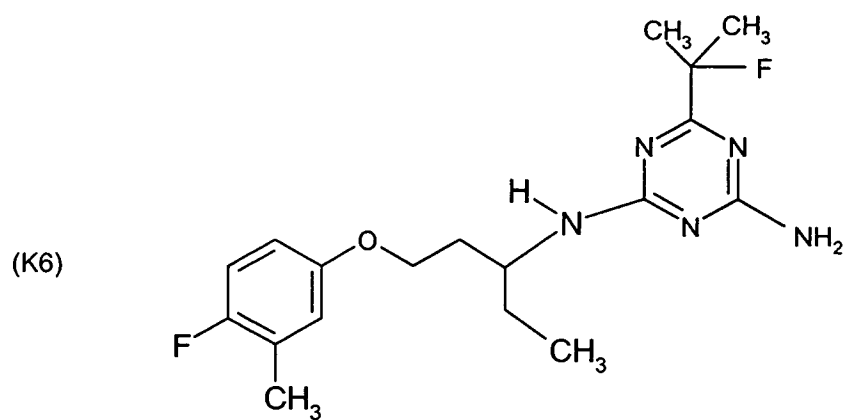
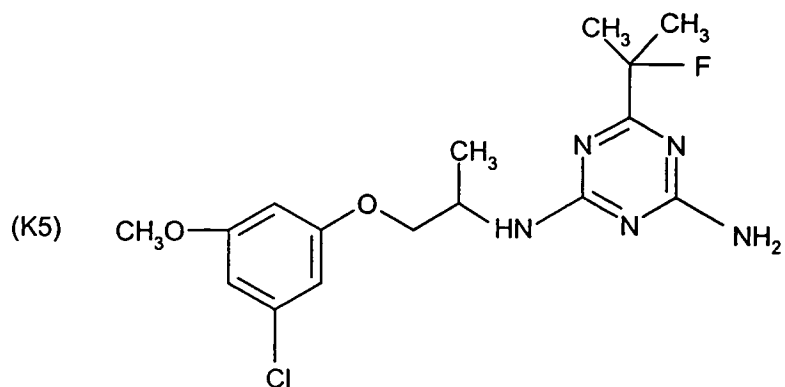
R² (C₁-C₄)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl oder (C₃-C₆)-Cycloalkyl-(C₁-C₄)-Alkyl und

25 A -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -O-, -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-
bedeuten, besonders bevorzugt solche der Formel K1-K7

17

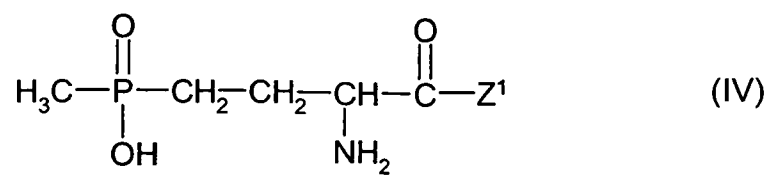


18



5

L) phosphorhaltige Herbizide, z.B. eine oder mehrere Verbindungen der Formel (IV) oder deren Derivate wie Salze,



10

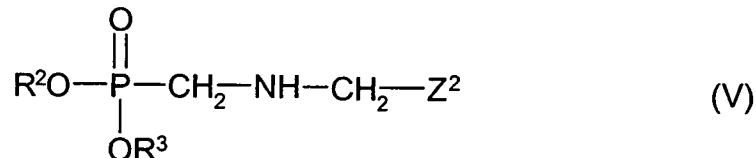
worin

Z¹ einen Rest der Formel -OM, -NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)CO₂M oder
-NHCH(CH₃)CONHCH[CH₂CH(CH₃)₂]CO₂M und

M = H oder ein Salz bildendes Kation bedeuten,

und/oder eine oder mehrere Verbindungen der Formel (V) oder deren Derivate wie

5 Salze,



worin

Z² einen Rest der Formel CN oder CO₂R¹ bedeutet, in dem R¹ = Q oder ein Salz

10 bildendes Kation ist und dabei Q = H, Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder C₆-C₁₀-Aryl,
das unsubstituiert oder substituiert ist und vorzugsweise unsubstituiert oder durch
einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Halogen, CF₃, NO₂ und CN
substituiert ist, und

15 R², R³ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, das unsubstituiert oder
substituiert ist und vorzugsweise unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste
aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Halogen, CF₃, NO₂ und CN substituiert ist, oder
Biphenyl oder ein Salz bildendes Kation bedeuten.

Beispiele für Wirkstoffe der Formel (IV) und (V) sind folgende:

- 20 ♦ Glufosinate und dessen Ammoniumsalz in racemischer Form, d.h. 2-Amino-4-
[hydroxy(methyl)phosphinoyl]-butansäure bzw. dessen Ammoniumsalz,
♦ das L-Enantiomer von Glufosinate und dessen Ammoniumsalz,
♦ Bilanafos/Bialaphos, d.h. L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinoyl]-butanoyl-L-
alaninyl-L-alanin und dessen Natriumsalz
25 ♦ Glyphosate.

M) Carbamate, z.B. Asulam, Carbetamide, Chloropham und Propham;

N) Benzofurane, z.B. Benfuresate und Ethofumesate;

- O) Phytohormone;
- P) Auxine und Auxinanaloga, z.B. 4-Indol-3-buttersäure, Indol-3-essigsäure, 1-Naphthylessigsäure, 2-(1-Naphthyl)acetamid und 2-Naphthyloxyessigsäure;
- 5 Q) Zytokinine, z.B. Cythokinin, Kinetin und 6-Benzylaminopurin;
- R) Gibberelline, z.B. Gibberillinsäure, Gibberillin A4 und A7;
- 10 S) Absissinsäure- und deren Derivate;
- T) Ethylenvorläufer, z.B. Ethephon;
- U) Herbizide aus der Gruppe der Fettsäuresynthetase-Inhibitoren;
- 15 V) Harnstoffe, z.B. Chlorotoluron, Dimefuron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Isouron, Karbutilate, Linuron, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metoxuron, Monolinuron, Neburon, Siduron und Tebuthiuron und
- 20 W) Metamitron.

Die herbiziden Wirkstoffe können auch Safener sein. Beispiele hierfür sind

- 25 a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (Mefenpyr–diethyl, Verbindung C1 -1) und verwandte Verbindungen, wie sie in der internationalen Anmeldung WO 91/07874 (PCT/EP 90102020) beschrieben sind;
- 30 b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-

carbonsäureethylester (Verbindung C1-3),
1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-pyrazol-3-carbonsäureethylester
(Verbindung C1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl
pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-5) und verwandte
5 Verbindungen, wie sie in EP-A-0 333 131 und EP-A-0 269 806 beschrieben
sind;

c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren, vorzugsweise Verbindungen
wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1 H)-1,2,4-triazol-3-
10 carbonsäureethylester (Verbindung C1 -6, Fenchlorazol-ethyl) und verwandte
Verbindungen (siehe EP-A-0 174 562 und EP-A-0 346 620);

d) Verbindungen vom Typ der Dichlorbenzyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure,
Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-
15 carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie
5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1
-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung C1-8)
und verwandte Verbindungen wie sie in der internationalen Patentanmeldung
WO 91/08202 (PCT/EP 90/01966) beschrieben sind;

e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxinessigsäure, vorzugsweise
Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1 -methyl-hex-1
-yl)-ester (Cloquintocet -mexyl, C2-1),
(5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (C2-2),
25 (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-4-allyl-oxy-butylester (C2-3),
(5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-1-allyl-oxy-prop-2-ylester (C2-4),
(5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureethylester (C2-5),
(5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäuremethylester (C2-6),
(5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureallylester (C2-7),
30 (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-(2-prpyliden-iminoxy)-1-ethylester

(C2-8), (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (C2-9) und verwandte Verbindungen wie sie in EP-A-0 086 750, EP-A-0 094 349 und EP-A-0 191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind;

- 5 f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-malonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-malonsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-malonsäurediallylester, (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-malonsäuremethylethylester und verwandte Verbindungen wie sie in der deutschen Patentanmeldung EP-A-0 582 198 beschrieben und vorgeschlagen
10 worden sind;
- g) Wirkstoffe vom Typ der Phenoxyessig- bzw. -propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren, wie z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D), 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionester (Mecoprop), MCPA oder
15 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba);
- h) Verbindungen vom Typ der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Isoxadifen-ethyl, C3-1);
20
- i) Verbindungen, die als Safener z.B. für Reis bekannt sind wie Fenclorim (= 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin, Pesticide Manual, 12. Auflage, 1999, S. 386/387), Dimepiperate (= Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenylethylester, Pesticide Manual, 12. Auflage, 1999, S. 302/303),
25 Daimuron (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff, Pesticide Manual, 12. Auflage, 1999, S. 247), Cumyluron (= 3-(2-Chlorphenylmethyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff, JP-A-60/087254), Methoxyphenon (= 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, CSB (= 1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)-benzol, CAS-Reg. Nr. 54091-06-4).
- 30

Die genannten Verbindungen sind außerdem zumindest teilweise in der EP-A-0 640 587 beschrieben, auf die hiermit zu Offenbarungszwecken Bezug genommen wird.

- j) Eine weitere wichtige Gruppe von als Safenern und Antidoten geeigneten Verbindungen ist aus der WO 95107897 bekannt.

- 5 Die herbiziden Wirkstoffe können auch Wachstumsregulatoren sein. Beispiele hierfür sind Cyclanilide und Thidiazuron.

Die Erfindung betrifft weiterhin herbizide Mittel, enthaltend mindestens einen
10 herbiziden Wirkstoff (A) und mindestens ein Tensid (B) der Formel (I). Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel zeigen eine ausgezeichnete Wirkung und in einer bevorzugten Ausführungsform überadditive Effekte. Aufgrund der verbesserten Kontrolle der Schadorganismen durch die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel wird es möglich, die Aufwandmenge zu senken und/oder die Sicherheitsmarge zu
15 erhöhen. Beides ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll. Die Wahl der von den Komponenten (A) + B) einzusetzenden Mengen und das Verhältnis der Komponenten (A): (B) sind dabei von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängig.

Zu den in Frage kommenden Formulierungstypen gehören alle Formulierungen, die
20 auf Pflanzen oder deren Vermehrungsgut ausgebracht werden. Die zu deren Herstellung verwendeten Verfahren sind dem Fachmann allgemein geläufig und beispielsweise beschrieben in Winnacker-Küchler, „Chemische Technologie“ Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl., 1986; J.W. van Valkenburg, „Pesticide Formulations“, Marcel Dekker N.Y., 1973, K. Martens, „Spray Drying Handbook“, 3rd
25 Ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London, oder Mollet, Grubenmann, „Formulierungstechnik“, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2000.

Beispiele für Formulierungstypen sind die im „Manual on development and use of
FAO and WHO specifications for pesticides“ (FAO and WHO, 2002, appendix E)
30 erwähnten (jeweils Verwendung der GCPF-Formulierungskodes mit englischer Abkürzung und Bezeichnung): AL Any other liquid; AP Any other powder; CF Capsule Suspension for Seed Treatment; CG Encapsulated granule; CL Contact

liquid or gel; CP Contact powder; CS Capsule suspension; DC Dispersible concentrate; DP Dustable powder; DS Powder for dry seed treatment; EC Emulsifiable concentrate; ED Electrochargeable liquid; EG Emulsifiable Granule; EO Emulsion, water in oil; EP emulsifiable powder; ES Emulsion for seed treatment; EW

5 Emulsion, oil in water; FG Fine granule; FS Flowable concentrate for seed treatment; GF Gel for Seed Treatment; GG Macrogranule; GL Emulsifiable gel; GP Flo-dust; GR Granule; GS Grease; GW Water soluble gel; HN Hot fogging concentrate; KK Combi-pack solid/liquid; KL Combi-pack liquid/liquid; KN Cold fogging concentrate; KP Combi-pack solid/solid; LA Lacquer; LS Solution for seed treatment; MG

10 Microgranule; OD oil dispersion; OF Oil miscible flowable concentrate/oil miscible suspension; OL Oil miscible liquid; OP Oil dispersible powder; PA Paste; PC Gel or paste concentrate; PO Pour-on; PR Plant rodlet; PT Pellet; SA Spot-on; SC suspension concentrate; SD suspension concentrate for direct application; SE Suspo-emulsion; SG Water soluble granule; SL Soluble concentrate; SO Spreading

15 oil; SP Water soluble powder; SS Water soluble powder for seed treatment; ST Water soluble tablet; SU Ultra-low volume (ULV) suspension; TB Tablet; TC Technical material; TK Technical concentrate; UL Ultra-low volume (ULV) liquid; WG Water dispersible granules; WP Wettable powder; WS Water dispersible powder for slurry seed treatment; WT Water dispersible tablet; XX Others.

20 Bevorzugt sind flüssige Formulierungstypen. Hierzu gehören die Formulierungstypen DC (GCPF-Formulierungskode für dispergierbares Konzentrat); EC (GCPF-Formulierungskode für Emulsionskonzentrat); EW (GCPF-Formulierungskode für Öl-in-Wasser-Emulsion); ES (GCPF-Formulierungskode für Emulsionsbeize); FS

25 (GCPF-Formulierungskode für Mehrphasenkonzentrat zur Saatgutbehandlung); EO (GCPF-Formulierungskode für Wasser in Öl Emulsion); OD (GCPF-Formulierungskode für Öldispersionen), SE (GCPF-Formulierungskode für Suspoemulsion); SL (GCPF-Formulierungskode für wasserlösliches Konzentrat); CS (GCPF-Formulierungskode für Kapselsuspension) und AL (GCPF-

30 Formulierungskode für gebrauchsfertige Flüssigformulierung, sonstige Flüssigkeiten zur unverdünnten Anwendung).

Besonders bevorzugt sind Emulsionskonzentrate (Formulierungstyp EC) und Öldispersionen (Formulierungstyp OD)

Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen, vorzugsweise flüssige

- 5 Formulierungen enthalten sein können, kommen alle üblichen Formulierungshilfsmittel in Frage, wie organische Solventien, Entschäumer, Emulgatoren, Dispergiermittel, Konservierungsmittel, Säuren und Basen, Farbstoffe, Füllstoffe und auch Wasser.

Als Entschäumer kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen

- 10 Wirkstoffen vorhandene Entschäumer in Frage. Beispielhaft genannt seien Silikonöle, Dispersionen von Silikonölen, Magnesiumstearat, Phosphin- und Phosphonsäuren, insbesondere Fluowet PL 80®.

Als organische Solventien oder Dispersionsmittel kommen alle üblichen organischen

- 15 Lösungsmittel in Betracht. Vorzugsweise genannt seien aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Solvesso®, Mineralöle, wie Testbenzin, Petroleum, Alkylbenzole und Spindelöl, weiterhin Tetrachlormethan, Chloroform, Methylenchlorid und Dichlormethan, außerdem Ester, wie Ethylacetat, Lactate ferner Lactone, wie Butyrolacton,
- 20 außerdem Lactame, wie N-Methylpyrrolidon, N-Octylpyrrolidon, N-Dodecylpyrrolidon N-Octylcaprolactam und N-Methylcaprolactam, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid sowie Tributylphosphat, ausserdem Triglyceride, wie tierische und pflanzliche Fette und Öle, sowie deren Umesterungsprodukte, wie Fettsäurealkylester.

Als Emulgatoren kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen

- 25 Wirkstoffen vorhandene oberflächenaktive Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien ethoxylierte Nonylphenole, Polyethylenglykoether von linearen Alkoholen, Endgruppen-verschlossene und nicht Endgruppen-verschlossene alkoxylierte lineare und verzweigte, gesättigte und ungesättigte Alkohole, Umsetzungsprodukte von
- 30 Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Ethylenoxid- Propylenoxid-Blockcopolymere, Polyethylenglykole und Polypropylenglykole, weiterhin Fettsäureester, Endgruppen-verschlossene und nicht Endgruppen-verschlossene

alkoxylierte lineare und verzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfate, ethoxylierte Arylalkylphenole, wie zum Beispiel Tristyryl-phenol-ethoxylat mit durchschnittlich 16 Ethylenoxid-Einheiten pro Molekül, weiterhin ethoxylierte und propoxylierte Arylalkylphenole sowie sulfatierte oder phosphatierte Arylalkylphenol-ethoxylate bzw. -ethoxy- und -propoxylate.

Als Dispergiermittel kommen alle üblicherweise in Pflanzenschutzmitteln für diesen Zweck eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien neben den oben unter Emulgatoren genannten Beispielen natürliche und synthetische, wasserlösliche Polymere, wie Gelatine, Stärke und Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Co-Polymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, und außerdem auch mit Alkalimetallhydroxid neutralisierte Co-Polymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylsäureester, ausserdem ionische Polymere, wie Ligninsulfonate und Kondensationsprodukte aus Alkyl-naphthalinsulfonaten mit Formaldehyd.

Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln vorhandenen Substanzen in Betracht. Als Beispiele genannt seien Preventol® und Proxel®.

Als Farbstoffe kommen alle für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln üblichen anorganischen oder organischen Farbstoffe in Frage. Beispielhaft genannt seien Titandioxid, Farbruß, Zinkoxid und Blaupigmente.

Als Füllstoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien anorganische Partikel, wie Carbonate, Silikate und Oxide mit einer mittleren Teilchengröße von 0,005 bis 5 µm, besonders bevorzugt von 0,02 bis 2 µm. Beispielhaft erwähnt seien Siliziumdioxid, sogenannte hochdisperse Kieselsäure, Kieselgele, sowie natürliche und synthetische Silikate und Alumosilikate.

Als Verbindungen, die als Emulsions-Stabilisatoren und/oder Kristallisationsinhibitoren wirken, kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzte Substanzen in Betracht.

- 5 Der Gehalt an den einzelnen Komponenten kann in den erfindungsgemäßen Formulierungen innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel erfolgt z.B. in der Weise, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen
10 miteinander vermischt. Handelt es sich bei dem herbiziden Wirkstoff um eine Festsubstanz, so setzt man diesen im allgemeinen entweder in fein gemahlener Form oder in Form einer Lösung oder Suspension in einem organischen Solvens oder Wasser ein. Ist der herbizide Wirkstoff flüssig, so erübrigt sich häufig die Verwendung eines organischen Lösungsmittels. Es ist außerdem möglich, einen
15 festen herbiziden Wirkstoff in Form einer Schmelze einzusetzen.

Die Temperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens in einem bestimmten Bereich variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 60°C.

20 Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel geht man im Allgemeinen so vor, dass man die Polyalkylenderivate (I) mit einem oder mehreren Wirkstoffen sowie gegebenenfalls mit Zusatzstoffen vermischt. Die Reihenfolge, in der die Komponenten miteinander vermischt werden, ist beliebig.

25 Zur Durchführung des Verfahrens kommen übliche Geräte in Betracht, die zur Herstellung von herbiziden Formulierungen eingesetzt werden.

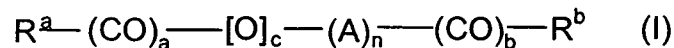
Als Applikationsformen können alle, dem Fachmann als gebräuchlich bekannten
30 Verfahren verwendet werden; beispielsweise genannt seien: Spritzen oder Streuen.

- Die jeweilige flächen- und/oder objektbezogene Aufwandmenge der Pflanzenschutzmittel unterschiedlichster Formulierungstypen zur Bekämpfung der genannten Schadorganismen variiert sehr stark. Im Allgemeinen werden hierfür die, dem Fachmann als gebräuchlich für das jeweilige Einsatzgebiet bekannten
- 5 Applikationsmedien in den gebräuchlichen Mengen eingesetzt; wie beispielsweise von mehreren hundert Liter Wasser pro Hektar bei Standard-Spritzverfahren bis wenige Liter Öl pro Hektar bei der ‚Ultra Low Volume‘-Flugzeugapplikation. Die Konzentrationen der erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittel in den entsprechenden Applikationsmedien variieren daher in einem weiten Bereich und
- 10 sind vom jeweiligen Einsatzgebiet abhängig. Im Allgemeinen werden Konzentrationen verwendet, die dem Fachmann als gebräuchlich für das jeweilige Einsatzgebiet bekannt sind. Bevorzugt sind Konzentrationen von 0,01 Gew.% bis 99 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.% bis 90 Gew.%.
- 15 Die erfindungsgemäßen herbiziden Formulierungen können z.B. in den für Flüssigpräparate üblichen Zubereitungsformen entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser ausgebracht werden, also z.B. als Emulsionen, Suspensionen oder Lösungen. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also z.B. durch Verspritzen, Gießen oder Streuen.
- 20 Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen herbiziden Formulierungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen herbiziden Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Formulierungen.
- 25 Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Förderung der Penetration herbizider Wirkstoffe in Pflanzen, wobei man den herbiziden Wirkstoff gleichzeitig oder sequentiell mit einem oder mehreren Polyalkylenoxiderivaten der Formel (I) auf die Pflanze aufbringt.
- 30 Die Pflanzenschutzmittel gemäß der Erfindung sind teilweise bekannt und teilweise neu.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Pflanzenschutzmittel, enthaltend

A) einen oder mehrere herbizide Wirkstoffe und

5 B) ein oder mehrere Polyalkylenoxiderivate der Formel (I),



wobei

10 n eine Zahl von 2 bis <10, vorzugsweise 3 bis 9, besonders bevorzugt 5 bis 9, insbesondere 5 bis 8, ist
und die übrigen Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

15 Bevorzugt in diesen Mitteln sind herbizide Wirkstoffe, besonders bevorzugt der ALS-Inhibitoren, wie Sulfonylharnstoffe, insbesondere Iodosulfuron und Ethoxysulfuron, HPPDO-Inhibitoren und Hydroxybenzonnitrile, wie Bromoxynil und Iodoxynil.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel enthalten in der Regel 0,01 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, eines oder mehrerer herbizider Wirkstoffe (A).
20

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen und gegebenenfalls Tensiden (B). Bei emulgierbaren Konzentraten kann die

25 Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0.05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispersierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame
30 Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw.

verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

- 5 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside (B) werden in der Regel zusammen mit dem bzw. den herbiziden Wirkstoffe (A) oder unmittelbar hintereinander ausgebracht, vorzugsweise in Form einer Spritzbrühe, welche die Tenside (B) und die herbiziden Wirkstoffe (A) in wirksamen Mengen und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsmittel enthält. Die Spritzbrühe wird bevorzugt auf Basis von Wasser und
10 / oder einem Öl, z. B. einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff wie Kerosin oder Paraffin hergestellt. Dabei können die erfindungsgemäßen Mittel als Tankmischung oder über eine „Fertig-Formulierung“ realisiert werden.

- Das Gewichtsverhältnis von herbiziden Wirkstoffen (A) zu Tensid (B) kann in einem
15 weiten Bereich variieren und hängt z. B. von der Wirksamkeit des herbiziden Wirkstoffes ab. In der Regel ist es im Bereich von 10:1 bis 1:5000, vorzugsweise 4:1 bis 1:2000, 4 : 1 bis 1 : 200, 4 : 1 bis 1 : 50, 2 : 1 bis 1 : 10, 2 : 1 bis 1 : 5, 2 : 1 bis 1 : 2.

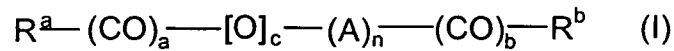
- 20 Die Aufwandmengen der herbiziden Wirkstoffe (A) liegen im allgemeinen zwischen 10 und 2000 g AS/ha (AS = Aktivsubstanz, d. h. Aufwandmenge bezogen auf den aktiven Wirkstoff), bevorzugt zwischen 50 und 1000 g AS/ha. Die Aufwandmengen an Tensiden (B) liegen im allgemeinen zwischen 1 und 5000 g Tensid / ha, bevorzugt werden 10 und 2000g Tensid / ha, insbesondere 20 – 1000 g Tensid / ha,
25 20 - 500 g / ha, 50 - 500 g / ha.

Die Konzentration der erfindungsgemäß zu verwendenden Tenside (B) ist in einer Spritzbrühe in der Regel von 0,05 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-% Tensid.

- 30 Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, vorzugsweise schädlichen Pflanzen, wobei

- A) ein oder mehrere herbizide Wirkstoffe und
- B) ein oder mehrere Polyalkylenoxidderrivate der Formel (I),

5



worin

- n eine Zahl von 2 bis <10, vorzugsweise 3 bis 9, besonders bevorzugt 5 bis 9, insbesondere 5 bis 8, ist
- und die übrigen Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben,
- bevorzugt in einer wirksamen Menge, auf die Schadorganismen oder deren Lebensraum, aufgebracht werden.

15

Die erfindungsgemäß behandelten Pflanzen sind alle Arten von Schadpflanzen, wie Unkräutern, bzw. bei Einsatz von Safenern Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z.B. von Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais, oder auch Kulturen von Erdnuss, Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten.

20

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert ohne sie darauf zu beschränken.

25 Beispiele

Penetrationstest

- In diesem Test wurde die Penetration von Wirkstoffen durch enzymatisch isolierte Kutikeln von Apfelbaumblättern gemessen.

30

Verwendet wurden Blätter, die in voll entwickeltem Zustand von Apfelbäumen der Sorte Golden Delicious abgeschnitten wurden. Die Isolierung der Kutikeln erfolgte in der Weise, dass

- 5 - zunächst auf der Unterseite mit Farbstoff markierte und ausgestanzte Blattscheiben mittels Vakuuminfiltration mit einer auf einen pH-Wert zwischen 3 und 4 gepufferten Pectinase-Lösung (0,2 bis 2 %ig) gefüllt wurden,
- 10 - dann Natriumazid hinzugefügt wurde und
- 15 - die so behandelten Blattscheiben bis zur Auflösung der ursprünglichen Blattstruktur und zur Ablösung der nicht zellulären Kutikula stehen gelassen wurden.
- 20 Danach wurden nur die von Spaltöffnungen und Haaren freien Kutikeln der Blattoberseiten weiter verwendet. Sie wurden mehrfach abwechselnd mit Wasser und einer Pufferlösung vom pH-Wert 7 gewaschen. Die erhaltenen sauberen Kutikel wurden schließlich auf Teflonplättchen aufgezogen und mit einem schwachen Luftstrahl geglättet und getrocknet.
- 25 Im nächsten Schritt wurden die so gewonnenen Kutikelmembranen für Membran-Transport-Untersuchungen in Diffusionszellen (= Transportkammern) aus Edelstahl eingelegt. Dazu wurden die Kutikeln mit einer Pinzette mittig auf die mit Silikonfett bestrichenen Ränder der Diffusionszellen platziert und mit einem ebenfalls
- 30 gefetteten Ring verschlossen. Die Anordnung wurde so gewählt, dass die morphologische Außenseite der Kutikeln nach außen, also zur Luft, gerichtet war, während die ursprüngliche Innenseite dem Inneren der Diffusionszelle zugewandt war. Die Diffusionszellen waren mit Wasser bzw. mit einem Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel gefüllt.

Zur Bestimmung der Penetration wurden jeweils 9 µl einer Spritzbrühe der in den Beispielen genannten Zusammensetzung auf die Außenseite einer Kutikula appliziert.

- 5 In den Spritzbrühen wurde jeweils Leitungswasser verwendet.

- Nach dem Auftragen der Spritzbrühen ließ man jeweils das Wasser verdunsten, drehte dann jeweils die Kammern um und stellte sie in thermostatisierte Wannen, wobei auf die Außenseite der Kutikula Luft mit einer definierten Temperatur und
- 10 Luftfeuchtigkeit geblasen wurde. Die einsetzende Penetration fand daher bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % und einer eingestellten Temperatur von 25°C statt. Die Wirkstoffpenetration wurde mit radioaktiv markiertem Wirkstoff gemessen.

- Wie anhand der in der Tabellen aufgeführten Beispiele zu erkennen ist, führt die
- 15 Anwesenheit von Verbindungen der Formel (I) (hier als Beispiel Produkte aus der Cithrol®-Reihe) zu einer beträchtlichen Aufnahmesteigerung gegenüber den Formulierungen, bei denen die Verbindungen der Formel (I) nicht vorhanden sind. Bei den eingesetzten Alternativen zu Verbindungen der Formel (I) handelt es sich
- 20 um Beispiele von handelsüblichen Lösungsmitteln für Formulierungen.

Tabelle 1

- Kutikuläre Penetration von Iodosulfuron mit Polyalkylenoxiderivaten der Formel (I)
- 25 (Tensid)

Iodosulfuron (0,01 g/l)/ Tensid (1,25 g/l)		Iodosulfuron (0,005 g/l)/ Tensid (0,625 g/l)
Tensid	Zeit / %	Zeit / %
Cithrol 4DL *	6h: 2,4	6h: 3,0
	24h: 6,6	24h: 6,4
	48h: 9,2	48h: 9,7

Iodosulfuron (0,01 g/l)/ Tensid (1,25 g/l)		Iodosulfuron (0,005 g/l)/ Tensid (0,625 g/l)
Tensid	Zeit / %	Zeit / %
Cithrol 6DOX **	6h: 1,5	6h: 0,8
	24h: 4,3	24h: 3,5
	48h: 7,4	48h: 6,6
Iodosulfuron ohne Tenside	48h: 1,3	

* Cithrol 4DL: PEG 400 Dilaurat (mit 9 Ethylenoxideinheiten = erfindungsgemäß)

** Cithrol 6 DOX: PEG 600 Dioleat (mit 14 Ethylenoxideinheiten = Stand der Technik, mit verzögerter Aufnahme)

5

Tabelle 2

Penetration von Iodosulfuron (appliziert als WG 14) mit Polyalkylenoxiderivaten der Formel (I) (Tensid)

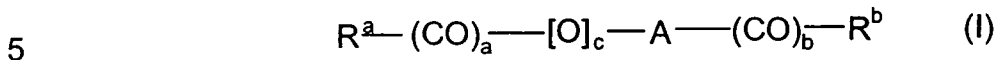
Iodosulfuron (0,02 g/l)/ Tensid (2,5 g/l)	
Tensid	Zeit / %
Cithrol 4DL*	6h: 6,8
	24h: 9,9
	48h: 12,4
Cithrol 6DOX**	6h: 4,9
	24h: 7,3
	48h: 10,4

10 * Cithrol 4DL: PEG 400 Dilaurat (mit 9 Ethylenoxideinheiten = erfindungsgemäß)

** Cithrol 6 DOX: PEG 600 Dioleat (mit 14 Ethylenoxideinheiten = Stand der Technik, mit verzögerter Aufnahme)

Patentansprüche

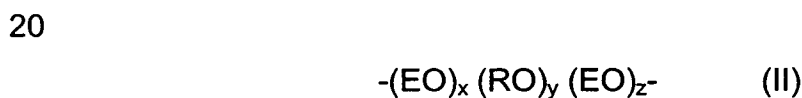
1. Verwendung von Polyalkylenoxiddervativen der Formel (I),



zur Förderung der Penetration von herbiziden Wirkstoffen in Pflanzen, wobei die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

- 10 R^a ist ein C₈-C₃₀-Kohlenwasserstoff-Rest, vorzugsweise C₈-C₃₀-Alkyl, C₈-C₃₀-Alkenyl oder C₈-C₃₀-Alkynyl;
 R^b ist ein C₈-C₃₀-Kohlenwasserstoff-Rest, wie C₈-C₃₀-Alkyl, C₈-C₃₀-Alkenyl, C₈-C₃₀-Alkynyl;
 a ist 0 oder 1;
 b ist 0 oder 1;
 15 c ist 0 oder 1 und
 A ist eine oder mehrere, aber weniger als zehn, Alkylenoxideinheiten.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei das Polyalkylenoxiddervivat der Formel (I) Alkylenoxideinheiten A der Formel (II) enthält,



worin

- EO eine Ethylenoxideinheit bedeutet;
 25 RO eine Einheit - CHR^x-CHR^y-O - bedeutet, wobei R^x, R^y unabhängig voneinander H oder (C₁-C₄)Alkyl bedeuten;
 x eine ganze Zahl von 0 bis <10 bedeutet;
 y eine ganze Zahl von 0 bis <10 bedeutet;
 z eine ganze Zahl von 0 bis <10 bedeutet;
 30 wobei die Summe ($x+y+z$) ≥ 2 und <10 ist.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die die Polyalkylenoxiderivate Verbindungen der nachfolgenden Formeln I-1) bis I-3) sind:

I-1) $R^a-O-A-R^b$, worin R^a , A und R^b wie in Formel (I) in Anspruch 1 definiert sind;

I-2) $R^a-CO-O-A-R^b$, worin R^a , A und R^b wie in Formel (I) in Anspruch 1 definiert sind;

I-3) $R^a-CO-O-A-CO-R^b$, worin R^a , A und R^b wie in Formel (I) in Anspruch 1 definiert sind.

4. Verwendung nach Anspruch 3, wobei Polyalkylenoxiderivate der Formeln (I-11), (I-22) oder (I-33) verwendet werden,

I-11) $(C_{10}-C_{24}) \text{ Alkyl-O-}[(EO)_x(PO)_y]\text{-}(C_{10}-C_{24})\text{ Alkyl}$

I-22) $(C_9-C_{23})\text{ Alkyl-CO-O-}[(EO)_x(PO)_y]\text{-}(C_{10}-C_{24})\text{ Alkyl}$

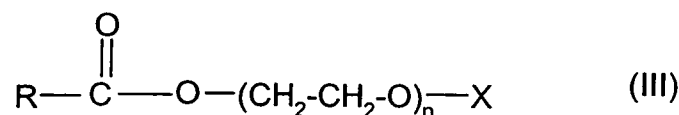
I-33) $(C_9-C_{23})\text{ Alkyl-CO-O-}[(EO)_x(PO)_y]\text{-CO}(C_9-C_{23})\text{ Alkyl}$,
worin

x eine Zahl von 0 bis <10;

y eine Zahl von 0 bis <10 und

x + y eine Zahl ≥ 1 und <10 ist.

5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Polyalkylenoxiderivate solche der Formel (III) sind,



worin die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R ist ein Oleyl-, Stearyl- oder Laurylrest;

n ist eine natürliche Zahl von 2 bis 20 und

X ist H oder $-C(O)R$.

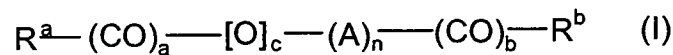
6. Verfahren zur Förderung der Penetration herbizider Wirkstoffe in Pflanzen, wobei man den herbiziden Wirkstoff gleichzeitig oder sequentiell mit einem oder mehreren Polyalkylenoxiderivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Pflanze aufbringt.

5

7. Pflanzenschutzmittel, enthaltend

A) einen oder mehrere herbizide Wirkstoffe und

10 B) ein oder mehrere Polyalkylenoxiderivate der Formel (I),



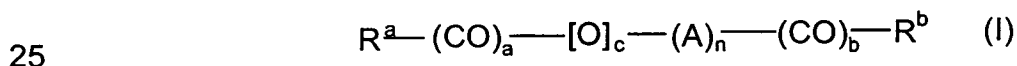
wobei

15 n eine natürliche Zahl von 2 bis 9 ist
und die übrigen Symbole und Indizes die in der Formel (I) in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

20 8. Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, wobei

A) einen oder mehrere herbizide Wirkstoffe und

B) ein oder mehrere Polyalkylenoxiderivate der Formel (I),



worin

n eine natürliche Zahl von 2 bis 9 ist
und die übrigen Symbole und Indizes die in Formel (I) in Anspruch 1
30 angegebenen Bedeutungen haben,

auf die Schadorganismen oder deren Lebensraum, aufgebracht werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/002742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N25/30 A01N47/36 A01P13/00

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)

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)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/97615 A (AVENTIS CROPS SCIENCE GMBH; WUERTZ, JOCHEN; KOCUR, JEAN; KRAUSE, HANS-PE) 27 December 2001 (2001-12-27) cited in the application	5
Y	page 1, paragraphs 3,4 page 3, paragraph 2 - page 4, paragraph 1; table 1 page 24, paragraphs 1,6 - page 25, paragraph 1 page 27, paragraph 1 page 31, paragraph 1 ----- -/--	1-4,6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 August 2007

Date of mailing of the international search report

29/08/2007

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

Klaver, Jos

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/002742

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/49432 A (AVENTIS CROPSCIENCE GMBH; KOCUR, JEAN; KRAUSE, HANS-PETER; MARTINEZ DE) 27 June 2002 (2002-06-27) cited in the application	5
Y	page 1, paragraph 4 - page 2, paragraph 1 page 4, paragraph 2 - page 5, paragraph 1 page 7, paragraph 2; table 1 page 45, paragraph 3 page 46, paragraph 2	1-4,6-8
X	----- WO 94/24858 A (VICTORIAN CHEMICAL INTERNATIONAL PTY. LTD; WILBUR-ELLIS COMPANY; KILLI) 10 November 1994 (1994-11-10) page 1, paragraph 1 page 2, line 29 - page 3, line 29 Seite 5: Zusammensetzung 1 tables 1-8,10-12	1-9
X	----- WO 03/094613 A (VICTORIAN CHEMICALS INTERNATIONAL PTY LTD; KILLICK, ROBERT, WILLIAM; K) 20 November 2003 (2003-11-20) page 2, lines 16-19 page 5, lines 6-15 Seite 9: Zusammensetzungen 1 - 3 examples 2,3	1-9
Y	----- WO 2005/084435 A (BAYER CROPSCIENCE AG; BAUR, PETER; FISCHER, REINER; VERMEER, RONALD) 15 September 2005 (2005-09-15) page 2, lines 27,28 page 13, line 11 - page 17, line 19; examples I-III	1-9
Y	----- WO 01/76368 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH; WOLLENWEBER, HORST-WERNER; ABRIBAT, BENOIT; D) 18 October 2001 (2001-10-18) page 1, line 27 - page 2, line 7 page 4, paragraph 2	1-9
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/002742

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	RAMSEY R J L ET AL: "A review of the effects of humidity, humectants, and surfactant composition on the absorption and efficacy of highly water-soluble herbicides" PESTICIDE BIOCHEMISTRY AND PHYSIOLOGY, ACADEMIC PRESS, US, vol. 82, no. 2, June 2005 (2005-06), pages 162-175, XP004888030 ISSN: 0048-3575 page 163, paragraph 1 page 169, column 1, paragraph 2 - column 2, paragraph 1 page 170, column 1, paragraph 3 - column 2, paragraph 2 page 172, column 1, paragraph 2 -----	1-9
Y	RALPH C.KIRKWOOD: "Recent developments in our understanding of the plant cuticle as a barrier to the foliar uptake of pesticides" PESTIC. SCI., vol. 55, 1999, pages 69-77, XP002397649 page 72, column 2, paragraph 1-3 page 75, column 1, paragraph 7-10 -----	1-9
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1999, N. HAYAKAWA ET AL.: "Preservation of solid pesticides" XP002397650 retrieved from STN accession no. 1999:241919 Database accession no. 130:292808 abstract	7,8
X	& JP 11 100301 A (NISSAN CHEM. IND.LTD.) 13 April 1999 (1999-04-13) Eine automatische Übersetzung dieser Japanischen Veröffentlichung ist zu finden auf der Website des JPO: http://www.ipdl.ncipi.go.jp -----	7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/002742

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0197615	A	27-12-2001	AR 028728 A1	21-05-2003
			AT 316335 T	15-02-2006
			AU 6234301 A	02-01-2002
			BR 0111809 A	20-05-2003
			CA 2417325 A1	18-12-2002
			CN 1489437 A	14-04-2004
			CZ 20024139 A3	16-04-2003
			DE 10029169 A1	03-01-2002
			DK 1303188 T3	22-05-2006
			EP 1303188 A2	23-04-2003
			ES 2256242 T3	16-07-2006
			HR 20021012 A2	28-02-2005
			HU 0303369 A2	29-03-2004
			JP 2004508294 T	18-03-2004
			MX PA02012751 A	25-04-2003
			PL 362664 A1	02-11-2004
			PT 1303188 T	31-05-2006
			SK 17752002 A3	02-05-2003
			TW 239235 B	11-09-2005
			UA 75601 C2	15-04-2003
			US 2002091066 A1	11-07-2002
			ZA 200210279 A	05-11-2003
WO 0249432	A	27-06-2002	AR 031940 A1	08-10-2003
			AT 317222 T	15-02-2006
			AU 2489502 A	01-07-2002
			BR 0116319 A	13-01-2004
			CA 2431957 A1	27-06-2002
			CN 1481213 A	10-03-2004
			DE 10063960 A1	27-06-2002
			DK 1345492 T3	12-06-2006
			EP 1345492 A1	24-09-2003
			HR 20030500 A2	30-04-2005
			HU 0303291 A2	28-01-2004
			JP 2004516255 T	03-06-2004
			MX PA03005568 A	06-10-2003
			PL 365530 A1	10-01-2005
			RU 2302111 C2	10-07-2007
			SK 7512003 A3	04-11-2003
			US 2002115569 A1	22-08-2002
			YU 49403 A	17-08-2006
			ZA 200304053 A	17-08-2004
WO 9424858	A	10-11-1994	BR 9406529 A	02-01-1996
			CA 2160896 A1	10-11-1994
			CN 1124913 A	19-06-1996
			GB 2291595 A	31-01-1996
			JP 8509714 T	15-10-1996
			NZ 265878 A	22-09-1997
			US 5631205 A	20-05-1997
WO 03094613	A	20-11-2003	US 2006094602 A1	04-05-2006
WO 2005084435	A	15-09-2005	AU 2005220023 A1	15-09-2005
			BR PI0508525 A	14-08-2007
			CN 1929743 A	14-03-2007
			DE 102004011007 A1	22-09-2005
			EP 1725104 A2	29-11-2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/002742

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005084435 A		KR 20060131948 A	20-12-2006
WO 0176368 A	18-10-2001	AU 5477201 A	23-10-2001
		BR 0109979 A	27-05-2003
		DE 10018159 A1	18-10-2001
		EP 1272034 A1	08-01-2003
		US 2003158044 A1	21-08-2003
JP 11100301 A	13-04-1999	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. A01N25/30 A01N47/36 A01P13/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

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)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/97615 A (AVENTIS CROPS SCIENCE GMBH; WUERTZ, JOCHEN; KOCUR, JEAN; KRAUSE, HANS-PE) 27. Dezember 2001 (2001-12-27) in der Anmeldung erwähnt	5
Y	Seite 1, Absätze 3,4 Seite 3, Absatz 2 - Seite 4, Absatz 1; Tabelle 1 Seite 24, Absätze 1,6 - Seite 25, Absatz 1 Seite 27, Absatz 1 Seite 31, Absatz 1 ----- -/-	1-4, 6-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* 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

17. August 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/08/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, Jos

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/49432 A (AVENTIS CROPSCIENCE GMBH; KOCUR, JEAN; KRAUSE, HANS-PETER; MARTINEZ DE) 27. Juni 2002 (2002-06-27) in der Anmeldung erwähnt	5
Y	Seite 1, Absatz 4 – Seite 2, Absatz 1 Seite 4, Absatz 2 – Seite 5, Absatz 1 Seite 7, Absatz 2; Tabelle 1 Seite 45, Absatz 3 Seite 46, Absatz 2	1-4,6-8
X	WO 94/24858 A (VICTORIAN CHEMICAL INTERNATIONAL PTY. LTD; WILBUR-ELLIS COMPANY; KILLI) 10. November 1994 (1994-11-10) Seite 1, Absatz 1 Seite 2, Zeile 29 – Seite 3, Zeile 29 Seite 5: Zusammensetzung 1 Tabellen 1-8,10-12	1-9
X	WO 03/094613 A (VICTORIAN CHEMICALS INTERNATIONAL PTY LTD; KILICK, ROBERT, WILLIAM; K) 20. November 2003 (2003-11-20) Seite 2, Zeilen 16-19 Seite 5, Zeilen 6-15 Seite 9: Zusammensetzungen 1 – 3 Beispiele 2,3	1-9
Y	WO 2005/084435 A (BAYER CROPSCIENCE AG; BAUR, PETER; FISCHER, REINER; VERMEER, RONALD) 15. September 2005 (2005-09-15) Seite 2, Zeilen 27,28 Seite 13, Zeile 11 – Seite 17, Zeile 19; Beispiele I-III	1-9
Y	WO 01/76368 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH; WOLLENWEBER, HORST-WERNER; ABRIBAT, BENOIT; D) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) Seite 1, Zeile 27 – Seite 2, Zeile 7 Seite 4, Absatz 2	1-9
	----- -/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	RAMSEY R J L ET AL: "A review of the effects of humidity, humectants, and surfactant composition on the absorption and efficacy of highly water-soluble herbicides" PESTICIDE BIOCHEMISTRY AND PHYSIOLOGY, ACADEMIC PRESS, US, Bd. 82, Nr. 2, Juni 2005 (2005-06), Seiten 162-175, XP004888030 ISSN: 0048-3575 Seite 163, Absatz 1 Seite 169, Spalte 1, Absatz 2 - Spalte 2, Absatz 1 Seite 170, Spalte 1, Absatz 3 - Spalte 2, Absatz 2 Seite 172, Spalte 1, Absatz 2	1-9
Y	RALPH C.KIRKWOOD: "Recent developments in our understanding of the plant cuticle as a barrier to the foliar uptake of pesticides" PESTIC. SCI., Bd. 55, 1999, Seiten 69-77, XP002397649 Seite 72, Spalte 2, Absatz 1-3 Seite 75, Spalte 1, Absatz 7-10	1-9
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1999, N. HAYAKAWA ET AL.: "Preservation of solid pesticides" XP002397650 gefunden im STN accession no. 1999:241919 Database accession no. 130:292808 Zusammenfassung	7,8
X	& JP 11 100301 A (NISSAN CHEM. IND.LTD.) 13. April 1999 (1999-04-13) Eine automatische Übersetzung dieser Japanischen Veröffentlichung ist zu finden auf der Website des JPO: http://www.ipdl.ncipi.go.jp	7,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/002742

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0197615	A	27-12-2001	AR 028728 A1 21-05-2003
			AT 316335 T 15-02-2006
			AU 6234301 A 02-01-2002
			BR 0111809 A 20-05-2003
			CA 2417325 A1 18-12-2002
			CN 1489437 A 14-04-2004
			CZ 20024139 A3 16-04-2003
			DE 10029169 A1 03-01-2002
			DK 1303188 T3 22-05-2006
			EP 1303188 A2 23-04-2003
			ES 2256242 T3 16-07-2006
			HR 20021012 A2 28-02-2005
			HU 0303369 A2 29-03-2004
			JP 2004508294 T 18-03-2004
			MX PA02012751 A 25-04-2003
			PL 362664 A1 02-11-2004
			PT 1303188 T 31-05-2006
			SK 17752002 A3 02-05-2003
			TW 239235 B 11-09-2005
			UA 75601 C2 15-04-2003
			US 2002091066 A1 11-07-2002
			ZA 200210279 A 05-11-2003
WO 0249432	A	27-06-2002	AR 031940 A1 08-10-2003
			AT 317222 T 15-02-2006
			AU 2489502 A 01-07-2002
			BR 0116319 A 13-01-2004
			CA 2431957 A1 27-06-2002
			CN 1481213 A 10-03-2004
			DE 10063960 A1 27-06-2002
			DK 1345492 T3 12-06-2006
			EP 1345492 A1 24-09-2003
			HR 20030500 A2 30-04-2005
			HU 0303291 A2 28-01-2004
			JP 2004516255 T 03-06-2004
			MX PA03005568 A 06-10-2003
			PL 365530 A1 10-01-2005
			RU 2302111 C2 10-07-2007
			SK 7512003 A3 04-11-2003
			US 2002115569 A1 22-08-2002
			YU 49403 A 17-08-2006
			ZA 200304053 A 17-08-2004
WO 9424858	A	10-11-1994	BR 9406529 A 02-01-1996
			CA 2160896 A1 10-11-1994
			CN 1124913 A 19-06-1996
			GB 2291595 A 31-01-1996
			JP 8509714 T 15-10-1996
			NZ 265878 A 22-09-1997
			US 5631205 A 20-05-1997
WO 03094613	A	20-11-2003	US 2006094602 A1 04-05-2006
WO 2005084435	A	15-09-2005	AU 2005220023 A1 15-09-2005
			BR PI0508525 A 14-08-2007
			CN 1929743 A 14-03-2007
			DE 102004011007 A1 22-09-2005
			EP 1725104 A2 29-11-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/002742

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005084435 A		KR 20060131948 A	20-12-2006
WO 0176368 A	18-10-2001	AU 5477201 A	23-10-2001
		BR 0109979 A	27-05-2003
		DE 10018159 A1	18-10-2001
		EP 1272034 A1	08-01-2003
		US 2003158044 A1	21-08-2003
JP 11100301 A	13-04-1999	KEINE	