

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 664 258 A5

(51) Int. Cl. 4: A 01 N 33/22
A 01 N 37/22

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(21) Gesuchsnummer: 3031/85

(22) Anmeldungsdatum: 12.07.1985

(30) Priorität(en): 17.07.1984 HU 2773/84

(24) Patent erteilt: 29.02.1988

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 29.02.1988

(73) Inhaber:
Budapesti Vegyiművek, Budapest IX (HU)

(72) Erfinder:
Bihari, Ferenc, Dr., Budapest (HU)
Bohus, Péter, Dr., Budapest (HU)
Eifert, Gyula, Dunaharaszti (HU)
Halasz, Edit (-Kovacs), Budapest (HU)
Horvath, Andras, Füzfőgyartelep (HU)
Inczédy, Péter, Budapest (HU)
Kovacs, Tibor, Füzfőgyartelep (HU)
Pletyak, Mihaly, Erd (HU)
Lestyan, Janos, Füzfőgyartelep (HU)
Magyar, Istvan, Gödöllo (HU)
Nagy, Mihaly, Budapest (HU)
Szalai, Sandor, Győr (HU)
Tömördi, Elemér, Veszprém (HU)
Wohl, Laszlo, Budapest (HU)

(74) Vertreter:
Rottmann Patentanwälte AG, Zürich

(54) **Synergetische Wirkstoffkombinationen enthaltende herbizide Mittel.**

(57) Das herbizide Mittel enthält 1 - 90 Gew.-% einer Wirkstoffkombination aus N-(2'-Ethyl-6'-methyl-phenyl)-N-ethoxy-methyl-2-chloracetamid und 2-Nitro-1-(4-nitro-phenoxy)-4-trifluormethylbenzol in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 4 - 2,3 : 1, neben flüssigen oder festen Träger- und Hilfsstoffen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 1–90 Gew. % von einer Wirkstoffkombination aus N-(2'-Ethyl-6'-methyl-phenyl)-N-ethoxy-methyl-2-chloracetamid und 2-Nitro-1-(4-nitro-phenoxy)-4-trifluormethylbenzol in einem Gewichtsverhältnis von 1:4–2,3:1, neben flüssigen oder festen Träger- und Hilfsstoffen.

2. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als flüssiger Trägerstoff aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester, vorzugsweise Xilol oder Cyclohexanon in einer Menge von 40–90 Gew. %, bzw. als feste Wirkstoffe natürliche Mineralien, vorzugsweise Diatomaerde, Kaolin, Kalksteinmehl und/oder synthetische Silikate in einer Menge von 40–90 Gew. % enthalten.

3. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Hilfsstoffe Vernetzungsmittel, Dispergiermittel, anionische und/oder nicht-ionische oberflächenaktive Mittel, Haftmittel, oder Selektivität erhöhende Mittel in einer Menge von 0,5–15 Gew. % enthalten.

4. Verfahren zur Unkrautbekämpfung, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mittel nach Anspruch 1 auf die Unkräuter oder deren Lebensraum aufgetragen wird.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft herbizide Mittel enthaltend eine synergetische Wirkstoffkombination von N-(2'-Ethyl-6'-methyl-phenyl)-N-ethoxy-methyl-2-chloracetamid (ACETOCHLOR) und 2-Nitro-1-(4-nitro-phenoxy)-4-trifluormethylbenzol (FLUORODIPHEN), sowie Verfahren zu deren Verwendung als Pflanzenschutzmittel.

Die einzelnen Wirkstoffe der Wirkstoffkombination sind an sich bekannt. Das ACETOCHLOR und deren Herstellung ist in der US-PS 3 442 945, das FLUORODIPHEN und deren Herstellung ist in der GB-PS 1 033 163 beschrieben.

Zur Unkrautbekämpfung in Maiskultur ist die Verwendung von Chlor-amino-triazin bekannt. Die bekannten Wirkstoffe zeigen den Nachteil, dass diese von den Unkräutern, wie auch vom Mais detoxiziert werden, und deshalb zur Bekämpfung von monokotylen Unkräutern nicht verwendet werden können.

Diese Detoxikation beschreibt Jensen, K.I.N.-Stephenson, G.R.-Hunt, L.A.: «Detoxification of atrazin in three Gramineae subfamilies» (Weed Sci., Champaign, III. 1977, Jahrgang 25., Seiten 212–220).

Neben dem Mais ist das Panicum miliaceum am meisten fähig die Atrazin-Derivaten unwirksam zu machen. Diese Fähigkeit erklärt die grosse Verbreitung des obigen Unkrautes. Gegen Panicum miliaceum sind auch weitere Maisherbizide, wie Tiokarbamate, Harnstoffderivate, Acetanilide und ähnliche ziemlich unwirksam.

Zur Bekämpfung des genannten Unkrautes wurden zahlreiche Mittel und biologische Verfahren vorgeschlagen. Erfolge wurden jedoch nur bei postemergente Behandlungen erreicht.

Es wurde gefunden, dass Kombinationen von Acetochlor und Fluorodiphen bei bestimmten Mengenverhältnissen grössere Wirkung zeigen, als die Summe der Wirkung der einzelnen Wirkstoffe. Die Kombinationen zeigen also echte synergetische Wirkung.

Gegenstand der Erfindung sind also herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 1–90 Gew. % von einer Wirkstoffkombination aus N-(2'-Ethyl-6'-methyl-phenyl)-N-ethoxy-methyl-2-chloracetamid und 2-nitro-1-(4-nitro-phenoxy)-4-trifluormethylbenzol mit einem Mengenverhältnis von 1:4–2,3:1.

Die erfindungsgemässen Mittel enthalten neben den Wirkstoffkombinationen auch Träger und Hilfsstoffe. Als flüssige Trägerstoffe können aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester, vorzugsweise Xilol, Cyclohexanon verwendet werden. Als feste Trägerstoffe sind natürliche Mineralien, insbesondere Diatomaerde, Kaolin, Kalksteinmehl und/oder synthetische Silikate bevorzugt.

Die vorgeschlagenen Mittel können auch weitere Hilfsstoffe, wie Vernetzungsmittel, Dispergiermittel, und andere anionische und/oder nicht-ionische oberflächenaktive Mittel umfassen, z. B. Ligninsulfonsäure-Derivaten, sowie Haftmittel und Selektivität erhöhende Mittel.

Diese Mittel können in die üblichen Formulierungen, vorzugsweise in emulgierbaren Konzentraten, Streupulver oder Granulaten überführt werden.

Die emulgierbaren Konzentraten und Streupulver können nach Verdünnung mit Wasser, die Granulaten können unmittelbar auf dem Boden aufgetragen und preemergent verwendet werden. Die optimale Verwendungsmenge ist nach Laboruntersuchungen etwa ein Kilo Gesamtwirkstoff pro Hektar.

Die Wirkstoffkombinationen können zur Bekämpfung von monokotylen Unkräutern ohne Schädigung der Kulturpflanzen erfolgreich verwendet werden. Hervorzuheben sind ihre selektive Wirkung in Maiskultur gegen Panicum miliaceum.

Die Effektivität der Wirkstoffkombinationen wurde durch die in der biologischen Forschung üblichen Methoden geprüft (Bánki, L.: «Bioassay of pesticides in the laboratory», Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978., Seiten 292–302; Horsfall, J.G. [1945]: «Fungicides and their action», Walthem, Mass. USA, Chronica Botanica; Scardari, A. [1962]: «Sinergismo di efficacia anticritlogamica tra Maneb e zolfo o polisolfuro di bario o Thiram. Notiz Malatt. Plante 61., 3–35, 37–48, 53–69). Die verwendeten Methoden sind besonders geeignet zur Bestimmung der synergetischen, additiven bzw. antagonistischen Wirkung bei gleichzeitiger Verwendung von zwei bioaktiven Wirkstoffen.

Die herbizide Wirkung von Acetochlor (A), bzw. von Fluorodiphen (F), sowie die berechnete, und die gemessene Wirkung deren Kombination sind in der Fig. 1 dargestellt. Aus der Fig. ist es ersichtlich, dass die gemessene Wirkung bei optimalem Wirkstoffverhältnis um 30% höher ist, als die berechnete. Dies zeigt eindeutig, dass eine echte synergetische Wirkung vorliegt.

Die Wirkstoffkombinationen zeigen den überraschenden Vorteil, dass diese die erfolgreiche Bekämpfung von Panicum miliaceum in Maiskultur durch preemergente Behandlung ermöglichen, ohne die Beschädigung der Kulturpflanzen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sich auf die Beispiele einzuschränken.

Beispiel 1

Pflanzenhaustests

Töpfe von einer Grösse von 30 × 30 × 30 cm werden mit 9 kg Mischung aus Feldboden und Sand in einem Verhältnis von 1:1 gefüllt. In den Boden werden in 4 cm Tiefe je 100 Maissaatgut der Typ MVSC 1295 [FAO 200] und in 2 cm Tiefe je 100 Panicum miliaceum Samen eingesät. Die untersuchten emulgierbaren Konzentraten, enthaltend 40 Gew. % Wirkstoff, sind in der Tabelle 1 angegeben. Die emulgierbaren Konzentraten wurden nach Verdünnung mit Wasser auf die Oberfläche des Bodens aufgetragen. Die Verwendungsmengen und die gemessenen Effektivitäten sind in den Tabellen 2–4 angegeben. Die angegebenen Messwerte bezie-

hen sich auf die unbehandelten Kontrollversuche. Die Töpfe wurden täglich mit 200 ml Wasser begossen, und bei einer Temperatur von 15–25 °C, bei einer Beleuchtung von 24 klux, und einer Intensität von 70 W.m⁻², und einer relativen Feuchtigkeit von 80% aufbewahrt.

Die Bewertung erfolgte 15 Tage nach der Keimung. Die Schädigung der Pflanzen wurde auf Grund der folgenden Skalen bewertet:

- 0 = keine Schädigung
 1 = höchstens 25%-ige Schädigung
 2 = höchstens 50%-ige Schädigung, bzw. Wachstumsverhinderung
 3 = höchstens 75%-ige Schädigung, bzw. Wachstumsverhinderung
 4 = vollständige Vernichtung.

Tabelle 1

Zubereitungen	Zusammensetzung (Gew. %)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ACETOCHLOR (100%)	40	—	4	8	12	16	20	24	28	32	36
FLUORDIPHEN (100%)	—	40	36	32	28	24	20	16	12	8	4
Oberflächenaktive Mittel (ATLOX 4853)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Oberflächenaktive Mittel (ATLOX 4851)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
N-(Dichloracetyl)-1-oxo-4-azaspiro-bicyclo-4,5-dekan (Selektivität erhöhendes Mit.)	4	—	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8	3,2	3,6
Cyclohexanon (Lösungsmittel)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Xylol (Lösungsmittel)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle 2

Wirkung von Acetochlor (Zubereitung 1)

ACETOCHLOR Wirkstoffdosis (kg/ha)	Beschädigung von <i>Panicum miliaceum</i> (%)					Gesamtbe- schädigung (%)	Beschädigung von Mais (%)			Gesamtbe- schädigung (%)
	0	1	2	3	4		0	1	2	
0,2	35	20	18	12	15	38,0	100	0	0	0
0,4	27	24	20	14	15	41,5	95	5	0	1,25
0,6	21	28	18	16	17	45,0	92	8	0	2,0
0,8	2	28	22	24	24	62,5	90	10	0	2,5
1,0	0	10	24	34	32	72,0	82	12	4	5,0
1,2	0	0	24	36	40	79,0	80	12	6	6,0
1,4	0	0	8	32	60	88,0	70	24	6	9,0
1,6	0	0	0	8	92	98,0	56	28	16	15,0
Kontroll	100	0	0	0	0	0	100	0	0	0

Tabelle 3

Wirkung von Fluorodiphen (Zubereitung 2)

FLUORODIPHEN Wirkstoffdosis (kg/ha)	Beschädigung von <i>Panicum miliaceum</i> (%)					Gesamtbe- schädigung (%)	Beschädigung von Mais (%)			Gesamtbe- schädigung (%)
	0	1	2	3	4		0	1	2	
0,2	16	60	24	0	0	27,0	100	0	0	0
0,4	2	64	34	0	0	33,0	100	0	0	0
0,6	0	32	52	16	0	46,0	100	0	0	0
0,8	0	16	60	28	0	55,0	100	0	0	0
1,0	0	0	48	52	0	63,0	100	0	0	0
1,2	0	0	22	68	10	72,0	100	0	0	0
1,4	0	0	8	76	16	77,0	95	5	0	1,25
1,6	0	0	0	60	40	85,0	90	10	0	2,5
Kontroll	100	0	0	0	0	0	100	0	0	0

Tabelle 4

Wirkung der erfindungsgemässen Kombinationen (Zubereitungen 3 bis 11)

Zubereitung	ACETOCHLOR + FLUORODIPHEN Wirkstoffdosis (kg/ha)	Beschädigung von <i>Panicum mmilaceum</i> (%)					Gesamtbeschädigung (%)	Beschädigung von Mais (%)			Gesamtbeschädigung (%)
		0	1	2	3	4		0	1	2	
3.	0,1+0,9	0	0	20	68	12	73,0	100	0	0	0
4.	0,2+0,8	0	0	0	68	32	83,0	100	0	0	0
5.	0,3+0,7	0	0	0	12	88	97,0	100	0	0	0
6.	0,4+0,6	0	0	0	0	100	100,0	95	5	0	1,25
7.	0,5+0,5	0	0	0	0	100	100,0	95	5	0	1,25
8.	0,6+0,4	0	0	0	24	76	94,0	92	8	0	2,0
9.	0,7+0,3	0	0	24	36	40	79,0	92	8	0	2,0
10.	0,8+0,2	0	0	30	40	30	75,0	90	10	0	2,5
11.	0,9+0,1	0	0	25	46	29	68,5	88	12	0	3,0
	Kontroll	100	0	0	0	0	0	100	0	0	0

Die Tabellen 2 bis 4 zeigen eindeutig, dass die gleichzeitige Verwendung von Acetochlor und Fluorodiphen bei einem Verhältnis von 1:4–2,3:1, insbesondere 1:2–1:1 zu einer synergetischen Wirkung führt.

Beispiel 2 Freilandtests

Zur Untersuchung wurde ein Boden mit einem Gehalt von 2,44% an organischen Stoffen mit einer Oberfläche von 250 m² vorbereitet. In diesem Boden wurde Anfang Mai in 5–6 cm Tiefe 800 000 Saat/Hektar Mais der Typ Pioneer

3978 eingesät. Die untersuchten Wirkstoffe wurden in Form vom Streupulver (WP) mit einem Wirkstoffgehalt von 84 Gew.% nach Verdünnung mit Wasser, bzw. in Form von Granulaten (G) mit einem Wirkstoffgehalt von 4 Gew.% verwendet. Die Zusammensetzung der Zubereitungen sind in der Tabelle 5 angegeben. Der Boden wurde einen Tag nach der Saat behandelt. Zur Bewertung wurde Anfang Oktober die Rispen von *Panicum miliaceum* an einer Oberfläche von 4 × 1 m² gezählt, und unter Bezugnahme auf die unbehandelte Kontrolle in der Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 5

Zubereitungen	Zusammensetzung (Gew.%)					
	WP 84%	12	13	14	G 4%	15
ACETOCHLOR	84	–	36	4	–	1,7
FLUORODIPHEN	–	84	48	–	4	2,3
Hoe S 1494						
(Kresolformaldehyd)						
Kondensationssalz	3,5	3,5	3,5	–	–	–
Cab-O-Sil M5 add.						
(syntetische Kieselsäure)	100	100	100	–	–	–
Solvesso 200	–	–	–	2	2	2
N-(Dichlor-acetyl)-						
-1-oxo-4-azaspirobi-						
cyclo-4,5-dekan	10,5	–	4,5	0,5	–	0,2
Diatomaerde (Diaperl SI)	–	–	–	100	100	100

Tabelle 6

Wirkstoff	Wirkstoffdosis (kg/ha)	Menge der Rispen von <i>Panicum miliaceum</i>					Schädigung von Mais
		Parallelen (St/m ²)	Durchschnitt (St/m ²)	(%)			
		1	2	3	4		
ACETOCHLOR							
84WP	1,8	42,0	48,2	41,2	53,4	46,2	19,5
(Zub. 12)	3,6	18,3	26,3	28,7	32,3	26,4	11,1
FLUORODIPHEN							
84WP	2,4	33,3	72,4	67,5	44,6	55,7	23,5
(Zub. 13)	4,8	29,6	34,8	36,3	41,7	35,6	15,4

keine Schädigung
etwa 25%-ige
Wachstums-
verhinderung
keine Schädigung
geringe Blatten-
färbung

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Wirkstoff	Wirkstoffdosis (kg/ha)	Menge der Rispen von <i>Panicum miliaceum</i> Parallelen (St/m ²)				Durchschnitt (St/m ²)	(%)	Schädigung von Mais
		1	2	3	4			
ACETOCHLOR + FLUORODIPHEN 84WP (Zub. 14)	1,8 + + 2,4	0	0	0,5	3,5	1,0	0,004	keine
ACETOCHLOR + FLUORODIPHEN 4G (Zub. 17)	1,8 + + 2,4	0,5	0,5	1,5	1,5	1,0	0,004	keine
Kontroll	—	196,5	205,3	248,2	296,4	236,6	100	von Unkräutern völlig beschädigt

Aus den Ergebnissen ist es ersichtlich, dass nach der Behandlung mit den vorgeschlagenen Wirkstoffkombinationen bei Maiskultur bis Ende der Wachstumsperiode völlig frei von *Panicum miliaceum* bleibt, die Behandlung mit den einzelnen Wirkstoffen ist jedoch unwirksam. Die Verdoppelung

der Menge der einzelnen Wirkstoffe führt zur geringen Erhöhung der Bekämpfung von *Panicum miliaceum*, jedoch zur starken Beschädigung der Maiskultur. Die verschiedenen 20 Formulierungen zeigen in verschiedenen Konzentrationen eine gleichwertige biologische Wirkung.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

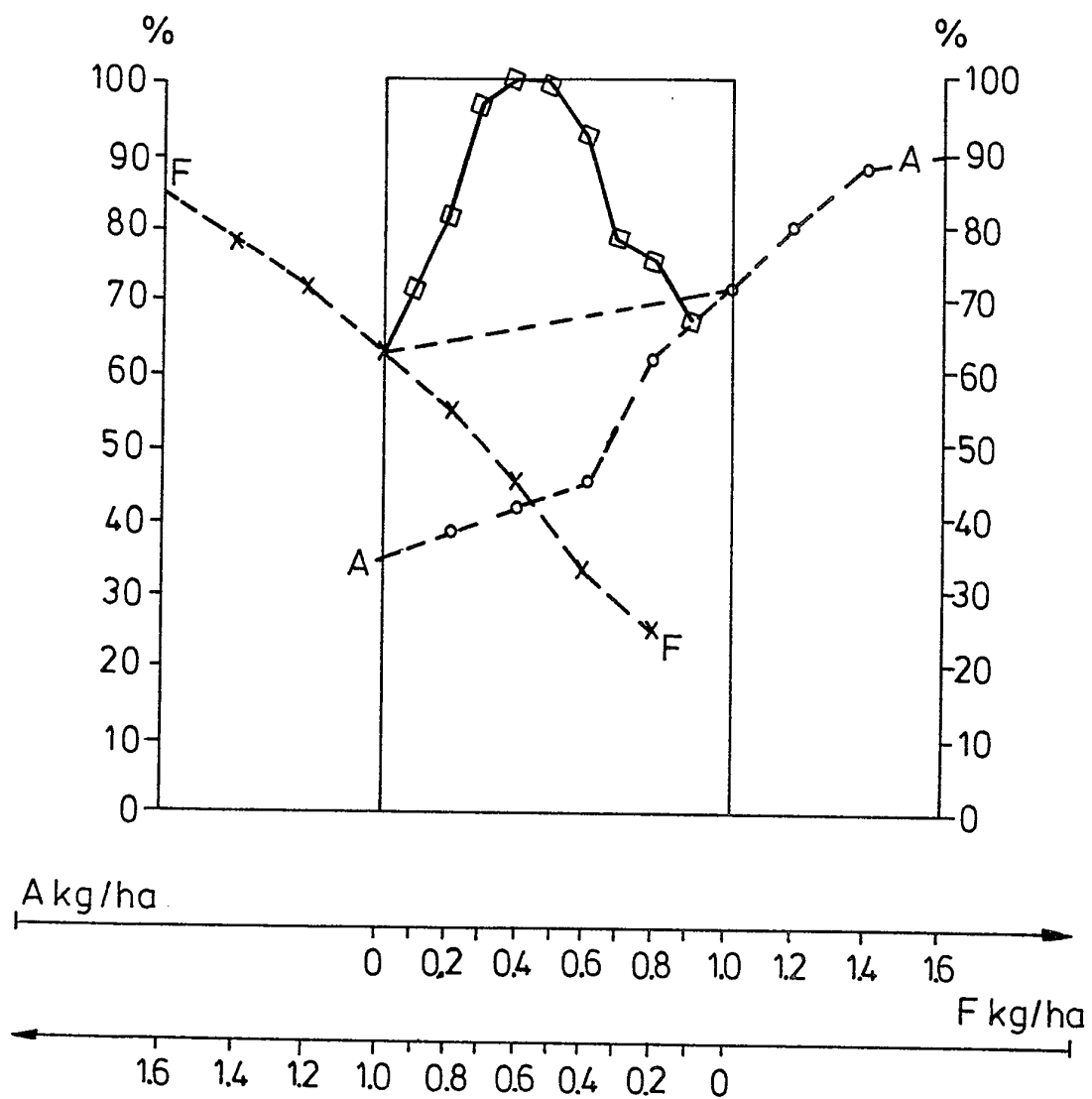


Fig.1