

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

212 886

Int.Cl.³

3(51)

A 01 N 43/76

A 01 N 29/04

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2563 114
(31) P3240694.0

(22) 03.11.83
(32) 04.11.82

(44) 29.08.84
(33) DE

(71) siehe (73)

(72) SCHUMACHER, HANS, DR. DIPL.-LANDW.; HEINRICH, RUDOLF, DR.; MARKS, HANS-GUENTER; DE;

(73) HOECHST AG, FRANKFURT/MAIN, DE

(54) HERBIZIDE MITTEL

(57) Kombinationen von Herbiziden der Formel (I), worin R = H, Alkyl oder ein Kationäquivalent bedeutet, mit Herbiziden der Formel (II), worin X = Cl oder Br, Y = H oder Cl und Z = Alkyl bedeuten, wobei im Falle X = Br, Y = Cl sein muß, besitzen überraschende synergistische Eigenschaften bei der Bekämpfung von Schadgräsern. Formeln I u. II

- 1 -

Berlin, den 28.3.1984

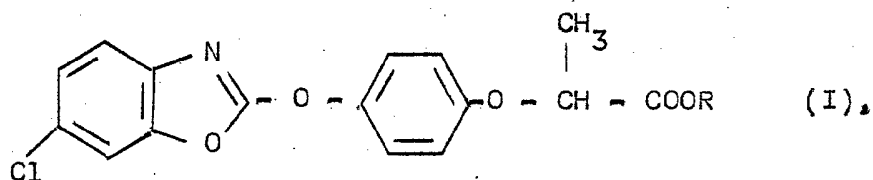
AP A 01 N/256 311/4

63 029/18

Herbizide Mittel

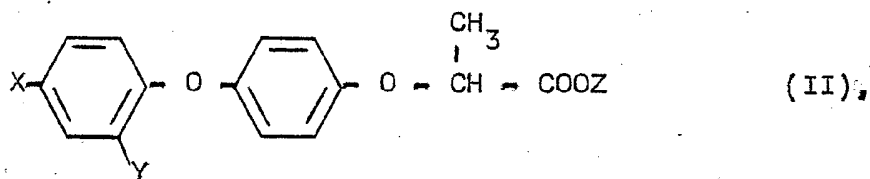
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft herbizide Mittel mit einem Gehalt an einer Verbindung der Formel (I)



worin R = H, (C₁-C₄)-Alkyl oder ein Kationäquivalent einer Base bedeutet,

in Kombination mit einer Verbindung der Formel (II)



worin X = Cl oder Br, Y = H oder Cl und Z = (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten, wobei, im Falle X = Br, Y = Cl sein muß,

für die selektive Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen,

28.3.1984

AP A 01 N/256 311/4

63 029/18

- 2 -

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Verbindungen der Formel I werden in der DE-OS 26 40 730, die Verbindungen der Formel II in der DE-OS 22 23 894 beschrieben.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Mittel mit stärkerer herbizider Wirkung und breiterem Wirkungsspektrum.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue synergistische Kombinationspartner für die Verbindungen der Formel I aufzufinden, die gleichzeitig das Wirkungsspektrum der Herbizide der Formel I erweitern.

Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff für die neuen herbiziden Mittel Verbindungen der Formel I in Kombination mit Verbindungen der Formel II eingesetzt.

Bevorzugt unter den Verbindungen der Formel I ist diejenige mit $R = C_2H_5$; bevorzugt unter den Verbindungen der Formel II ist diejenige mit X und $Y = Cl$ und $Z = CH_3$.

Die Verbindungen der Formeln I und II besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffzentrum und können daher als reine Stereoisomere (Enantiomere) oder als Gemische von Enantiomeren vorliegen.

Als Kationenäquivalente für die Reste R der Formel I kommen

28.3.1984

AP A 01 N/256 311/4

63 029/18

- 3 -

insbesondere Alkalikationen wie Na^+ , K^+ , Erdalkalikationen wie Mg^{2+} , Ca^{2+} oder ggf. substituierte Ammoniumionen in Betracht.

Die Verbindungen beider Formeln I und II eignen sich zur Bekämpfung in dikotylen Kulturen (z. B. Bohnen, Zuckerrüben, Raps) und in Getreide-Kulturen.

Die Verbindungen der Formel I sind dabei besonders stark wirksam gegen Hirsearten, z. B. *Setaria* sp., *Echinochloa* sp., *Sorghum* sp. und andere; dagegen werden Weidelgräser (*Lolium* sp.) nicht geschädigt.

Neben der Wirkung gegen Hirsearten zeigen Verbindungen der Formel II hohe Wirksamkeit gegen *Lolium* sp. und gegen Flughafer (*Avena* sp.).

Bei Versuchen, beide Wirkstoffe zur Erweiterung des Wirkungsspektrums zu kombinieren, zeigte sich überraschenderweise eine auffallende synergistische Wirkung.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können zur Bekämpfung unerwünschter Gräser wie beispielsweise *Avena* sp., *Setaria* sp., *Alopecurus myosuroides*, *Brachiaria* sp., *Digitaria* sp., *Echinochloa* sp., *Eleusine indica*, *Lolium* sp., *Panicum* sp., *Zea mais*, *Sorghum* sp. in Kulturen wie z. B. Weizen, Rüben, Raps, Flachs, Sonnenblumen, Zwiebeln, Kartoffeln, Bohnen, Erbsen, Luzerne und anderen Leguminosen eingesetzt werden.

Die Gewichtsverhältnisse der Komponenten I und II in den

28.3.1984

AP A 01 N/256 311/4

63 029/18

- 4 -

erfindungsgemäßen Kombinationen können innerhalb weiter Grenzen schwanken, wobei das Verhältnis I : II im Bereich von 15 : 1 bis 1 : 15 variieren kann; es liegt insbesondere im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 10, besonders bevorzugt im Bereich von 1 : 2 bis 1 : 10.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen können entweder als Tankmischungen, bei denen die einzelnen Wirkstoffkomponenten erst unmittelbar vor der Applikation miteinander vermischt werden, oder als Fertigformulierungen zur Anwendung gebracht werden. Als Fertigmischungen können sie z. B. in Form von benetzbaren Pulvern, emulgierbaren Konzentraten, Lösungen, Dispersionen, Stäubemitteln oder Granulaten formuliert sein und enthalten dann gegebenenfalls die üblichen Formulierungshilfsmittel, wie Netz-, Haft-, Emulgier-, Dispergiermittel, feste oder flüssige Inertstoffe, Mahlhilfsmittel und Lösungsmittel.

Benetzbare Pulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer gegebenenfalls Verdünnungs- bzw. Inertstoffen noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Oleyl- oder Stearylamine, Alkyl- oder Alkylphenylsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthyl-methan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten können.

Emulgierbare Konzentrate können beispielsweise durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol, Iso-

28.3.1984

AP A 01 N/256 311/4

63 029/18

- 5 -

phoron oder auch höhersiedenden Aromaten unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt werden. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calciumsalze, Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, polyoxethylierte Oleyl- oder Stearylamine, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitan-Fettsäureester, Alkylaryl-Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte u. a.

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

Granulate können entweder durch Verdüsen einer Lösung des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentrationen mittels eines Bindemittels, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium, Methylhydroxyethylcellulose oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen, wie Sand, Kaolinite, oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffformulierungen in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen synergistischen Wirkstoffmischungen aus Verbindungen der Formeln I und II können in Form üblicher Zubereitungen, insbesondere als benetzbare Pulver, emulgier-

28.3.1984

AP A 01 N/256 311/4

- 6 -

63 029/18

bare Konzentrate, Lösungen, Dispersionen, Stäubemittel oder Granulate formuliert werden. Der Gesamtwirkstoffgehalt der marktfähigen Formulierungen beträgt dann ca. 2 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, wobei der Rest zu 100 Gew.-% aus üblichen Formulierungshilfsmitteln, wie Haft-, Netz-, Emulgier-, Dispergier-, Füll-, Lösungsmitteln und Trägerstoffen besteht.

In benetzbaren Pulvern variiert die Gesamt-Wirkstoffkonzentration im Bereich von etwa 10 bis 70 Gew.-%, wobei die Konzentrationen der Einzelkomponenten I bzw. II je nach dem Verhältnis der Komponenten I und II zwischen 3 und 50 Gew.-% betragen können. Der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungshilfsmitteln. Bei emulgierbaren Konzentraten liegt die Gesamtwirkstoffkonzentration im Bereich von etwa 10 bis 70 Gew.-%, wobei je nach dem Verhältnis der Komponenten I und II die Konzentration der Komponente I zwischen 3 und 30 Gew.-% und die Konzentration der Komponente II zwischen 3 und 40 Gew.-% variieren kann. Bei Granulaten beträgt sie etwa 2 bis 10 Gew.-%. Staubbörmige Formulierungen enthalten etwa 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoffgemisch.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch herbizide Mittel mit einem Gehalt von 2 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% an einer Wirkstoffkombination aus Verbindungen der Formeln I und II, wobei der Rest zu 100 Gew.-% aus üblichen Formulierungshilfsmitteln besteht.

Zur Anwendung werden die genannten Konzentrate gegebenen-

28.3.1984

AP A 01 N/256 311/4

63 029/18

- 7 -

falls in üblicher Weise verdünnt, z. B. benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate und Dispersionen mittels Wasser. Staubbörmige und granuliertte Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung im allgemeinen nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen, wie Temperatur, Feuchtigkeit u. a. variiert auch die erforderliche Aufwandmenge an den erfindungsge- mäßten Mitteln. Sie kann sich innerhalb weiter Grenzen be- wegen und beträgt im allgemeinen zwischen 0,2 und 10 kg/ha Wirkstoffkombination, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 kg/ha.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

A. Formulierungsbeispiele

Beispiele 1 bis 6: Herstellung von emulgierbaren Kon- zentraten

Allgemeine Vorschrift:

Die Komponente I wird in dem betreffenden Lösungsmittel- gemisch bei 60 bis 70 °C gelöst und anschließend die geschmolzene Komponente II zugegeben. Unter gutem Rühren setzt man die einzelnen Emulgatorkomponenten zu und läßt erkalten. Die emulgierbaren Konzentrate sind leicht bis mäßig braun gefärbt.

Nach dieser Verfahrensweise werden die in den Beispielen

63 029/18

Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man

28.3.1984

AP A 01 N/256 311/4

63 029/18

- 9 -

100	Gew.-Teile	Komponente I
200	"	" Komponente II
500	"	" basisches Aluminiumsilikat (Kaolinit)
80	"	" ligninsulfonsaures Kalium
40	"	" oleylmethyltaurinsaures Natrium

in einem Trommelmischer gut mischt und anschließend auf einer Stiftmühle einmal bei 3000 upm zerkleinert. Das dabei anfallende Mahlgut wird erneut gemischt und einmal bei 12000 upm gemahlen.

Beispiel 8

Komponente I und Komponente II (1:5)

Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten aus:

50	Gew.-Teilen	Komponente I
250	"	" Komponente II
350	"	" synthetischer Kieselsäure
80	"	" ligninsulfonsaurem Kalium
50	"	" Polyarylsulfonat (Na-Salz)
50	"	" oleylmethyltaurinsaurem Natrium
40	"	" Polyvinylalkohol
130	"	" basischem Aluminiumsilikat

Der geschmolzene Wirkstoff der Komponente II wird in einem Trommelmischer an der synthetischen Kieselsäure adsorbiert, anschließend mit den übrigen Formulierungsbestandteilen gut

28.3.1984

AP A 01 N/256 311/4

63 029/18

- 10 -

gemischt, auf einer Stiftmühle einmal bei 3000 upm und anschließend einmal bei 12000 upm gemahlen.

B. Biologische Beispiele

In den folgenden biologischen Beispielen wird zur Beurteilung des synergistischen Effekts unterschieden zwischen dem aus den Wirkungen der Einzelanwendung der Wirkstoffkomponenten errechneten additiven Wirkungsgrad und dem experimentell gefundenen Wirkungsgrad der Wirkstoffkombinationen.

Die Errechnung des additiven Wirkungsgrades erfolgt nach der Formel von S. R. Colby (vgl. Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations in Weeds, 15, 1967 S. 20 bis 22).

Diese Formel lautet:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

wobei

X = % Schädigung durch Herbizid I bei X kg/ha Aufwandmenge,

Y = % Schädigung durch Herbizid II bei Y kg/ha Aufwandmenge,

E = die erwartete Schädigung der Herbizide I und II bei X + Y kg/ha Aufwandmenge

bedeuten.

63 029/18

Wie die biologischen Ergebnisse der Tabellen I bis III zeigen, werden die nach Colby errechneten herbiziden Wirkungen durch die erfindungsgemäßen Kombinationen deutlich übertroffen, während die Kulturpflanzen nicht geschädigt werden.

28.3.1984
AP A 01 N/256 311/4
63 029/18

- 12 -

Tabelle I

Schädigung in % (Wirkung)

Verbindung der Formel I	Wirkstoff- dosis g/ha	Avena fatua	Lolium multiflorum	Alopecurus myosuroides	Setaria lutescens
A	10	0	6	7	15
	15	6	9	7	44
	20	11	9	10	63
	30	19	12	13	67
	50	32	13	15	89
	60	38	22	20	93
	75	52	26	21	93
	100	60	26	27	93
	120	67	27	31	96
	150	70	27	37	98

A = 2-[4-(6-Chlor-benzoxazol-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure-ethylester

28.3.1984
AP A 01 N/256 311/4
63 029/18

~ 13 ~

Tabelle II

Schädigung in % (Wirkung)

Verbindung der Formel II	Wirkstoff- dosis g/ha	Avena fatua	Lolium multiflorum	Alopecurus myosuroides	Setaria lutescens
B	10	0	21	2	7
	15	0	23	7	9
	20	0	27	8	13
	30	7	28	8	19
	50	7	50	8	53
	60	9	52	11	59
	100	9	64	15	66
	160	13	70	20	70

B = 2-[4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-phenoxy]-propionsäure-methylester

28.3.1984
AP A 01 N/256 311/4
63 029/18

- 14 -

Tabelle III

Schädigung in % (Wirkung)

Verbindungen der Formeln I u. II	Wirkstoff- dosis g/ha	Avena fatua	Lolium multiflorum	Alopecurus myosuroides	Setaria lutescens	Vicia faba	Triticum aestivum
A + B	20 + 20	-	-	-	87 (66)	0	0
(Gew.-Verhältnis	30 + 30	-	-	-	91 (74)	0	0
1 : 1)	50 + 50	68 (37)	65 (57)	62 (22)	-	0	0
	100 + 100	76 (64)	84 (74)	68 (38)	-	0	0
	150 + 150	95 (74)	99 (79)	83 (50)	-	0	0
A + B	15 + 30	-	-	-	91 (55)	0	0
(Gew.-Verhältnis	30 + 60	63 (27)	67 (58)	51 (23)	97 (77)	0	0
1 : 2)	50 + 100	68 (39)	79 (69)	68 (28)	-	0	0
	75 + 150	90 (59)	96 (78)	87 (37)	-	0	0
A + B	10 + 50	-	-	-	87 (61)	0	0
(Gew.-Verhältnis	20 + 100	52 (20)	75 (68)	61 (24)	92 (88)	0	0
1 : 5)	30 + 150	62 (30)	86 (74)	73 (31)	-	0	0
A + B	10 + 100	-	-	-	84 (72)	0	0
(Gew.-Verhältnis	15 + 150	65 (19)	80 (73)	67 (26)	97 (26)	0	0
1 : 10)							

14

28.3.1984
AP A 01 N/256 311/4
63 029/18

- 15 -

Fortsetzung Tabelle III

Schädigung in % (Wirkung)

Verbindungen der Wirkstoff- Formeln I u. II dosis g/ha	Avena fatua	Lolium multiflorum	Alopecurus myosuroides	Setaria lutescens faba	Vicia aestivum	Triticum aestivum
A + B	-	-	-	93 (66)	0	0
(Gew.-Verhältnis 30 + 15	-	-	-	95 (70)	0	0
2 : 1)	72 (43)	53 (44)	61 (27)	-	0	0
60 + 30	95 (70)	86 (65)	82 (39)	-	0	5
120 + 60	-	-	-	98 (90)	0	0
A + B	-	-	-	100 (94)	0	0
(Gew.-Verhältnis 75 + 15	-	-	-	-	0	0
5 : 1)	73 (60)	55 (46)	54 (33)	-	0	3
100 + 20	90 (73)	76 (48)	85 (43)	-	0	6
150 + 30	-	-	-	-	-	-

15

28.3.1984

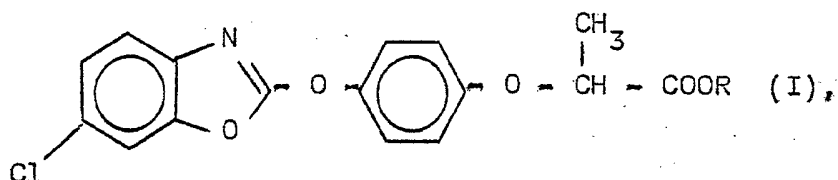
AP A 01 N/256 311/4

- 16 -

63 029/18

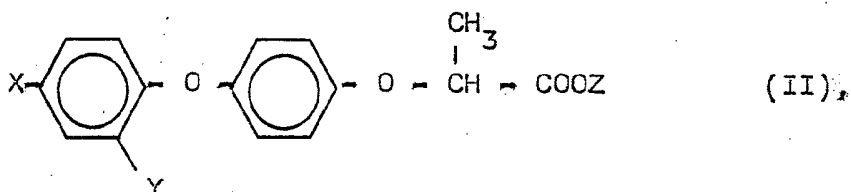
Erfindungsanspruch

1. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel (I)



worin R = H, (C₁-C₄)-Alkyl oder ein Kationäquivalent bedeutet,

in Kombination mit einer Verbindung der Formel (II)



worin X = Cl oder Br

Y = H oder Cl und

Z = (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten, wobei im Falle

X = Br, Y = Cl sein muß,

2. Herbizide Mittel gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß R in Formel I Ethyl bedeutet sowie in Formel II X und Y = Cl und Z = Methyl bedeuten.

23.3.1984

28.3.1984

AP A 01 N/256 311/4

63 029/18

- 17 -

3. Herbizide Mittel gemäß den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Mischungsverhältnis der Verbindung der Formel I zur Verbindung der Formel II im Bereich zwischen $15 : 1$ und $1 : 15$ liegt.
4. Herbizide Mittel gemäß den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß das Mischungsverhältnis der Verbindung der Formel I zur Verbindung der Formel II im Bereich zwischen $5 : 1$ und $1 : 10$ liegt.
5. Herbizide Mittel gemäß den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß das Mischungsverhältnis der Verbindung der Formel I zur Verbindung der Formel II zwischen $1 : 2$ und $1 : 10$ liegt.
6. Verwendung der Mittel gemäß den Punkten 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden.
7. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen, gekennzeichnet dadurch, daß man auf diese bzw. die Anbauflächen ein Mittel gemäß den Punkten 1 bis 5 aufbringt.