



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 668 530 A5

⑤① Int. Cl.4: A 01 N 47/36

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 4216/86

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 22.10.1986

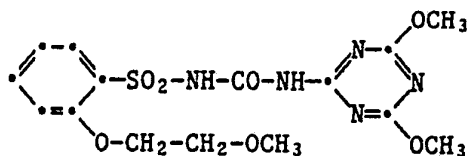
㉔ Patent erteilt: 13.01.1989

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 13.01.1989

⑦② Erfinder:
Quadranti, Marco, Dr., Brugg AG
Schmidli, Wilhelm, Münchwilen
Zoschke, Andreas, Dr., Basel

⑤④ Synergistisches Mittel und Verfahren zur selektiven Unkrautbekämpfung in Reis.

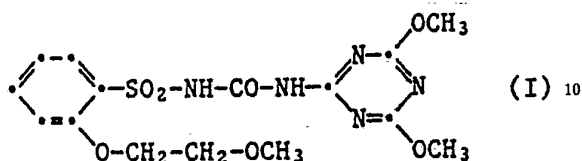
⑤⑦ Synergistische Mittel, welche als Wirkstoff einerseits
N-[2-(2-Methoxyäthoxy)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-
methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff der Formel



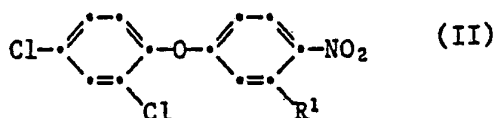
und andererseits einen oder zwei der Wirkstoffe, wie sie in
den Ansprüchen 1 und 13 definiert sind enthalten, zeigen
in Reis herbizide Wirkung.

PATENTANSPRÜCHE

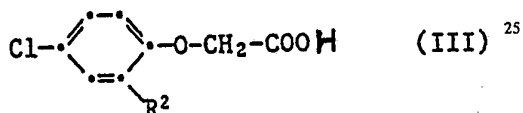
1. Synergistisches Mittel zur selektiven Unkrautbekämpfung in Reis, dadurch gekennzeichnet, dass es neben Träger- und/oder anderen Zuschlagstoffen als wirksame Komponente einerseits N-[2-(2-Methoxyäthoxy)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff der Formel I



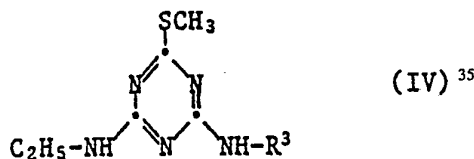
und andererseits entweder einen Wirkstoff der Formel II



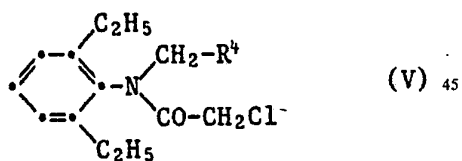
worin R¹ für C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen, oder einen Wirkstoff der Formel III



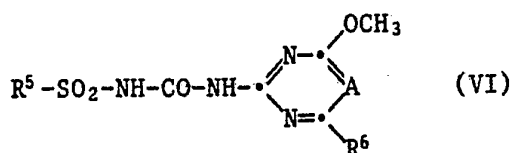
worin R² für Chlor oder Methyl stehen, oder einen Wirkstoff der Formel IV



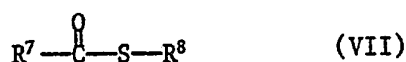
worin R³ für Äthyl oder 1,2-Dimethylpropyl stehen, oder einen Wirkstoff der Formel V



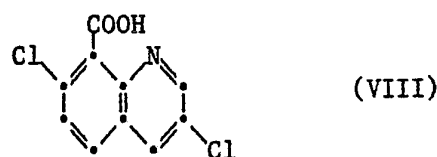
worin R⁴ für C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-methyl steht, oder einen Wirkstoff der Formel VI



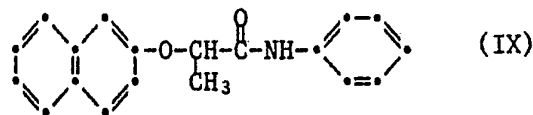
worin R⁵ für 2-(2-Chloräthoxy)-phenyl, 2-Methoxycarbonylbenzyl oder 4-Äthoxycarbonyl-1-methyl-5-pyrazolyl, R⁶ für Methoxy oder Methyl und A für Stickstoff oder die Methingruppe stehen, oder einen Wirkstoff der Formel VII



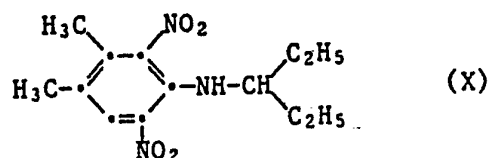
worin R⁷ für 1-Piperidiny, 1-Hexahydroazepiny oder Di-äthylamino und R⁸ für Äthyl, 4-Chlorbenzyl oder 1,1-Dimethylbenzyl stehen, oder die Verbindung der Formel VIII



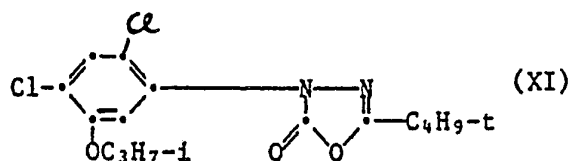
oder die Verbindung der Formel IX



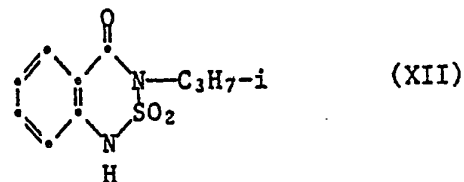
oder die Verbindung der Formel X



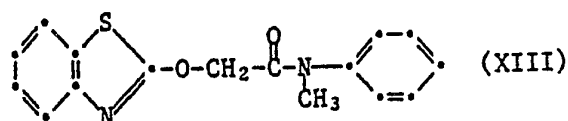
oder die Verbindung der Formel XI



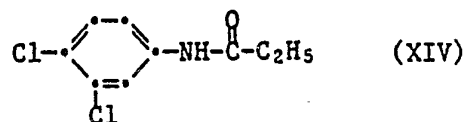
oder die Verbindung der Formel XII



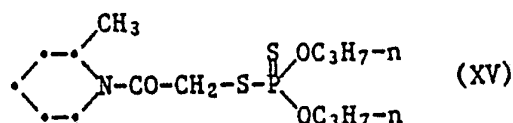
oder die Verbindung der Formel XIII



oder die Verbindung der Formel XIV



oder die Verbindung der Formel XV



in Mischung miteinander enthält.

2. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es neben der Komponente der Formel I als Mischungs-partner entweder

N-(Butoxymethyl)-2-chlor-N-(2,6-diäthylphenyl)-acetamid
oder
N-(Propoxyäthyl)-2-chlor-N-(2,6-diäthylphenyl)-acetamid
oder

S-4-Chlorbenzyl-N,N-diäthylthiocarbamat oder
3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäure oder
2-(2-Benzothiazolyloxy)-N-methyl-acetanilid oder
S-2-Methylpiperidinocarbonylmethyl-O,O-dipropyl-dithio-
phosphorsäureester enthält.

3. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass es neben der Verbindung der Formel I als Mischung-
spartner N-(Propoxyäthyl)-2-chlor-N-(2,6-diäthylphenyl)-
acetamid enthält.

4. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass es neben der Verbindung der Formel I als Mischung-
spartner S-4-Chlorbenzyl-N,N-diäthylthiocarbamat enthält.

5. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass es neben der Verbindung der Formel I als Mischung-
spartner 3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäure enthält.

6. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass es neben der Verbindung der Formel I als Mischung-
spartner 2-(2-Benzothiazolyloxy)-N-methylacetanilid enthält.

7. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass im genannten Mittel die Komponente I gegenüber der
zweiten Komponente der Formeln II, III, IV, V, VI, VII,
VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV in einem Gewichts-
verhältnis zwischen 1:1 und 1:2000 vorhanden ist.

8. Mittel gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
dass das Gewichtsverhältnis zwischen Komponente I und
Komponente der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX,
X, XI, XII, XIII, XIV oder XV 1:5 bis 1:500 beträgt.

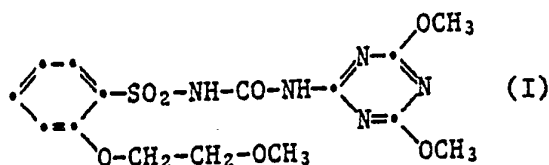
9. Verfahren zur selektiven Unkrautbekämpfung in Reis,
dadurch gekennzeichnet, dass man die Reiskulturfläche
preemergent mit einer wirksamen Menge eines Mittels ge-
mäss Anspruch 1 behandelt.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeich-
net, dass man Reiskulturflächen, auf welchen als Unkräuter
Alisma, Ammonia, Cyperus, Echinochloa, Eleocharis, Fim-
bristylis, Scirpus oder Monochoria erwartet werden, mit
dem genannten Mittel behandelt.

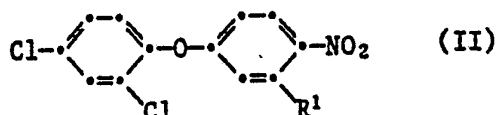
11. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeich-
net, dass man die Reiskultur mit dem genannten Mittel in
Aufwandmengen behandelt, die 0,005 bis 3 kg, vorzugsweise
0,01 bis 1 kg Wirkstoffgesamtmenge pro Hektar entspre-
chen.

12. Verwendung einer wirksamen Menge eines Mittels
gemäss Anspruch 1 zur selektiven Unkrautbekämpfung in
Reiskulturen.

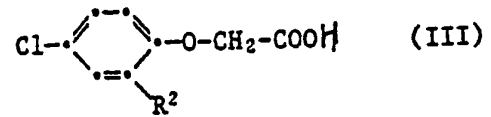
13. Synergistisches Mittel zur selektiven Unkrautbe-
kämpfung in Reis, dadurch gekennzeichnet, dass es neben
Träger und/oder anderen Zuschlagstoffen als wirksame
Komponente einerseits N-[2-(2-Methoxyäthoxy)-phenylsul-
fonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff der
Formel I



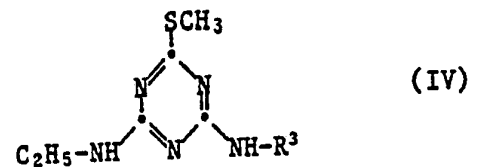
und andererseits zwei Wirkstoffe ausgewählt aus der Reihe
der Verbindung der Formel II



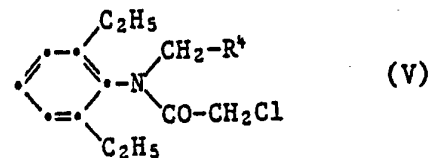
worin R¹ für C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy
stehen,
der Verbindungen der Formel III



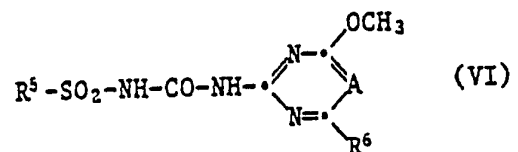
10 worin R² für Chlor oder Methyl stehen,
der Verbindungen der Formel IV



20 worin R³ für Äthyl oder 1,2-Dimethylpropyl stehen,
der Verbindungen der Formel V



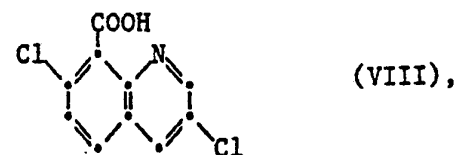
30 worin R⁴ für C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-methyl
steht,
der Verbindungen der Formel VI



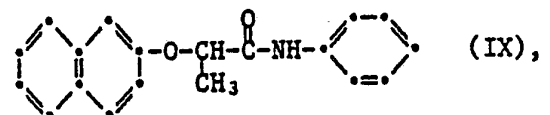
40 worin R⁵ für 2-(2-Chloräthoxy)-phenyl, 2-Methoxycarbo-
nylbenzyl oder 4-Äthoxycarbonyl-1-methyl-5-pyrazolyl, R⁶
für Methoxy oder Methyl und A für Stickstoff oder die Me-
thylgruppe stehen,
der Verbindungen der Formel VII



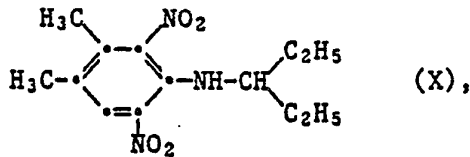
50 worin R⁷ für 1-Piperidiny, 1-Hexahydroazepiny oder Di-
äthylamin und R⁸ für Äthyl, 4-Chlorbenzyl oder 1,1-Dime-
thylbenzyl stehen,
der Verbindung der Formel VIII



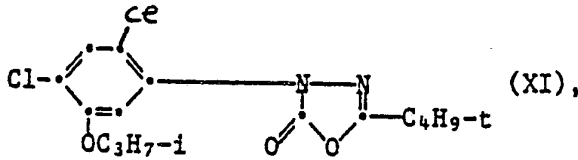
60 der Verbindung der Formel IX



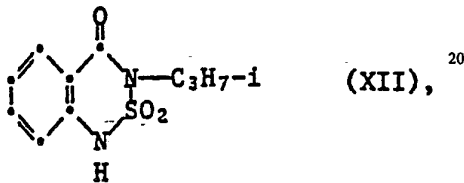
der Verbindung der Formel X



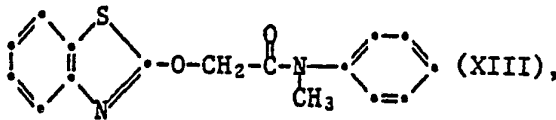
der Verbindung der Formel XI



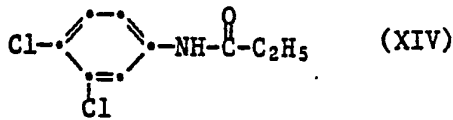
der Verbindung der Formel XII



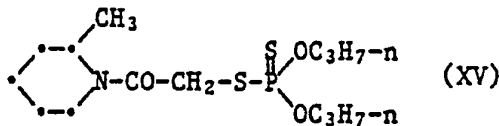
der Verbindung der Formel XIII



der Verbindung der Formel XIV



der Verbindung der Formel XV



in Mischung miteinander enthält.

14. Mittel gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es neben der Komponente der Formel I als Mischungs-partner zwei Wirkstoffe aus der Reihe 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, N-(Propoxyäthyl)-2-chlor-N-(2,6-diäthylphenyl)-acetamid, S-Äthyl-N,N-hexamethylen-thiocarbamat, 3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäure, 3,4-Dichlorpropionanilid und S-2-Methylpiperidinocarbonylmethyl-O,O-dipropyl-dithio-phosphorsäureester enthält.

15. Mittel gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es neben der Komponente der Formel I als Mischungs-partner N-(Propoxyäthyl)-2-chlor-N-(2,6-diäthylphenyl)-acetamid und 3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäure enthält.

16. Mittel gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass im genannten Mittel die Komponente I gegenüber den beiden anderen Mischungskomponenten der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1:1:1 und 1:100:100 vorhanden ist.

17. Verfahren zur selektiven Unkrautbekämpfung in Reis, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reiskulturfläche preemergent mit einer wirksamen Menge eines Mittels gemäss Anspruch 13 behandelt.

18. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man Reiskulturflächen, auf welchen als Unkräuter Alisma, Ammania, Cyperus, Echinochloa, Eleocharis, Finbristylis, Scirpus oder Monochoria erwartet werden, mit dem genannten Mittel behandelt.

19. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reiskultur mit dem genannten Mittel in Aufwandmengen behandelt, die 0,005 bis 3 kg, vorzugsweise 0,01 bis 1 kg Wirkstoffgesamtmenge pro Hektar entsprechen.

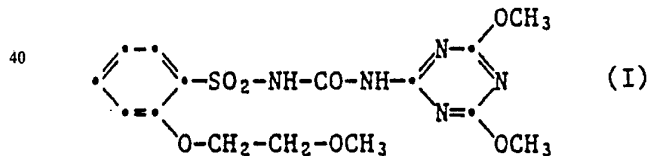
20. Verwendung einer wirksamen Menge eines Mittels gemäss Anspruch 13 zur selektiven Unkrautbekämpfung in Reiskulturen.

BESCHREIBUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein synergistisches Mittel, welches eine herbizide Wirkstoffkombination enthält, die sich hervorragend zur selektiven Unkrautbekämpfung in Reiskulturen eignet. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern in Reis und die Verwendung des neuen Mittels.

Die zur Zeit häufigsten und wichtigsten Unkräuter in Reis sind Spezies der Gattungen Alisma (Froschlöffel); Ammania; Cyperus (Zypergras); Echinochloa (Hühnerhirse); Eleocharis (Sumpfbirse); Fimbristylis (Fransenbinse); Scirpus (Binse) oder Monochoria.

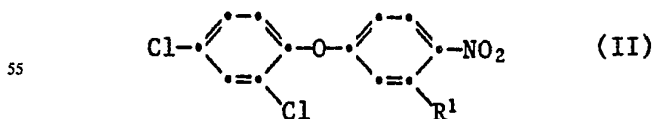
Als hervorragendes Selektivherbizid gegen Unkräuter in Nutzpflanzenkulturen hat sich N-[2-(2-Methoxyäthoxy)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff der Formel I



erwiesen. Dieser Wirkstoff ist mit seiner Herstellung und Verwendung in der US-Patentschrift 4 479 821 beschrieben.

Andererseits sind Verbindungen der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV ebenfalls als selektive Herbizide bekannt. Sie sind teilweise bereits im Handel erhältlich.

Unter die Formel II

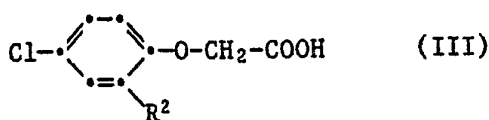


worin R¹ für C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen, fallen die folgenden Ausführungsformen:

Ia: 5-(2,4-Dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoesäuremethylester, bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 41, The British Crop Protection Council, London; und

Ib: 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-2-methoxynitrobenzol, bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 175, The British Crop Protection Council, London;

Unter die Formel III

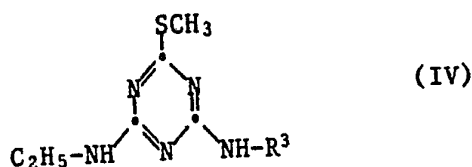


worin R^2 für Chlor oder Methyl stehen, fallen die folgenden Einzelwirkstoffe:

IIIa: 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 330, The British Crop Protection Council, London; und

IIIb: 4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure, bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 330, the British Crop Protection Council, London.

Unter die Formel IV

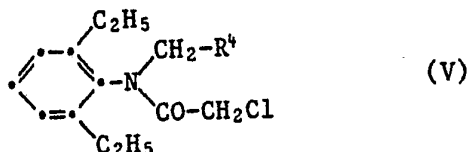


worin R^3 für Äthyl oder 1,2-Dimethyl stehen, fallen folgende Ausführungsformen:

IVa: 2,4-Bis-äthylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 472, The British Crop Protection Council, London; und

IVb: 2-[(1,2-Dimethylpropyl)amino]-4-äthylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 197, The British Crop Protection Council, London.

Unter die Formel V

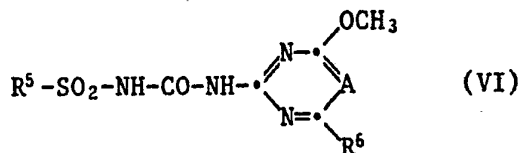


worin R^4 für C_1-C_4 -Alkoxy oder C_1-C_4 -Alkoxy-methyl steht, fallen die folgenden Ausführungsformen:

Va: N-(Butoxymethyl)-2-chlor-N-(2,6-diäthylphenyl)-acetamid, bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 60, The British Crop Protection Council, London; und

Vb: N-(Propoxyäthyl)-2-chlor-N-(2,6-diäthylphenyl)-acetamid, bekannt aus Pesticide Manual 7th Ed. (1983), 9970, The British Crop Protection Council, London.

Unter die Formel VI



worin R^5 für 2-(2-Chloräthoxy)-phenyl, 2-Methoxycarbonylbenzyl oder 4-Äthoxycarbonyl-1-methyl-5-pyrazolyl, R^6 für Methoxy oder Methyl und A für Stickstoff oder die Methylgruppe stehen, fallen insbesondere die folgenden Einzelsubstanzen:

VIa: N-[2-(2-Chloräthoxy)-phenylsulfonyl]-N'-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff, bekannt aus dem Europäischen Patent EP-A-44807;

VIb: N-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff, bekannt aus EP-A-51466; und

VIc: N-(4-Äthoxycarbonyl-1-methyl-pyrazol-5-ylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff, bekannt aus EP-A-87780.

Unter die Formel VII



worin R^7 für 1-Piperidinyl, 1-Hexahydroazepinyl oder Di-äthylamino und R^8 für Äthyl, 4-Chlorbenzyl oder 1,1-Dimethylbenzyl stehen, fallen insbesondere die folgenden speziellen Ausführungsformen:

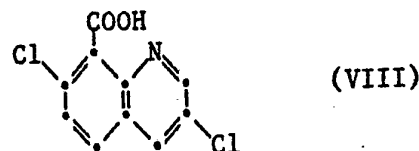
VIIa: S-Äthyl-N,N-hexamethylen-thiocarbamat, bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 369, The British Crop Protection Council, London;

VIIb: S-1,1-Dimethylbenzyl-N,N-pentamethylen-thiocarbamat, bekannt aus JP-PS-51 098 331; und

VIIc: S-4-Chlorbenzyl-N,N-diäthylthiocarbamat, bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 106, The British Crop Protection Council, London.

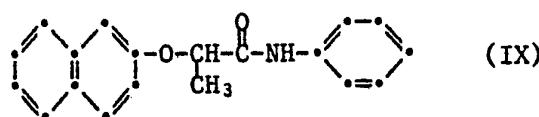
Die Verbindungen der Formeln VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV werden durch die anschliessenden Formeln dargestellt:

3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäure der Formel VIII



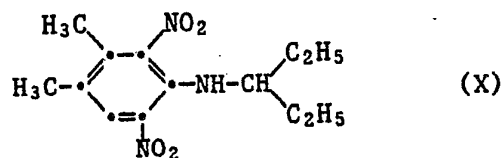
bekannt aus DE-OS-3 108 873;

2-(2-Naphthyl-oxo)-propionsäuremethyl-ester der Formel IX



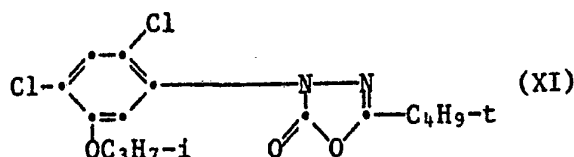
bekannt aus DE-OS-2 247 076;

N-(1-Äthylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin der Formel X



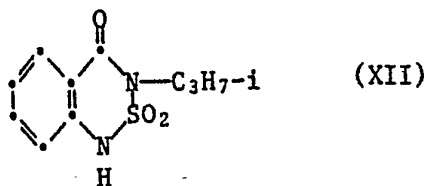
bekannt aus Pesticide Manual 7th Ed. (1983), 9390, The British Crop Protection Council, London;

5-tert.-Butyl-3-(2,4-dichlor-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-on der Formel XI

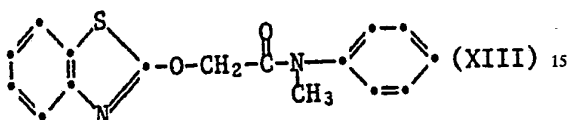


bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 393, The British Crop Protection Council, London;

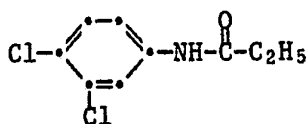
3-Isopropyl-1H-benzo-2,1,3-thiadiazin-4-on-2,2-dioxyd der Formel XII



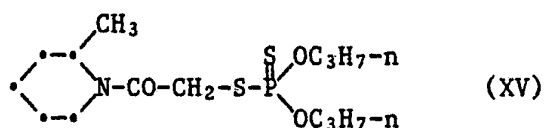
bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 35, The British Crop Protection Council, London;
2-(2-Benzothiazolyloxy)-N-methylacetanilid der Formel XIII



bekannt aus DE-OS-2 822 155;
3,4-Dichlorpropionanilid der Formel XIV



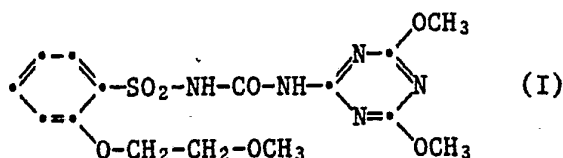
bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 439, The British Crop Protection Council, London; und
S-2-Methylpiperidinocarbonylmethyl-O,O-dipropyl-dithiophosphorsäureester der Formel XV



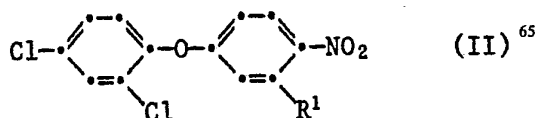
bekannt aus Pesticide Manual 5th Ed. (1977), 427, The British Crop Protection Council, London.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass eine mengenmässig variable Kombination zweier Wirkstoffe, einerseits Wirkstoff I und andererseits eine Aktivsubstanz aus den Wirkstoffklassen II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV eine synergistische Wirkung entfaltet, die die Mehrzahl aller wichtigen Reisunkräuter zu bekämpfen vermag, ohne die Reiskultur zu schädigen. Es werden die Hauptunkräuter der Reiskulturen, wie Arten der Gattungen *Alisma*, *Ammania*, *Cyperus*, *Echinochloa*, *Eleocharis*, *Fimbristylis*, *Scirpus* oder *Monochoria* selektiv sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflaufverfahren vernichtet.

Es wird daher gemäss der vorliegenden Erfindung ein neues synergistisches Mittel zur selektiven Unkrautbekämpfung vorgeschlagen, das als Wirkstoff einerseits N-[2-(2-Methoxyäthoxy)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff der Formel I



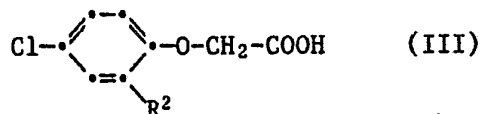
und andererseits entweder einen Wirkstoff der Formel II



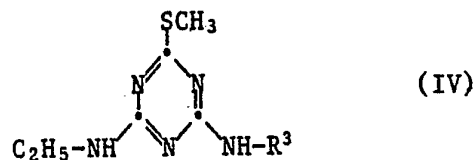
6

worin R¹ für C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen, oder einen Wirkstoff der Formel III

5

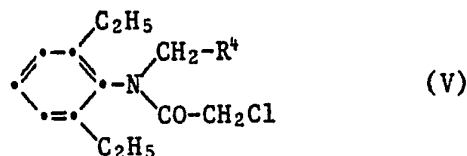


10 worin R² für Chlor oder Methyl stehen, oder einen Wirkstoff der Formel IV



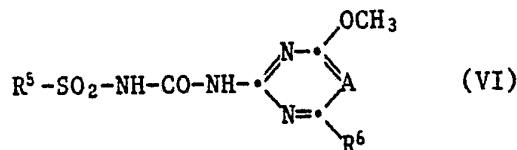
15 worin R³ für Äthyl oder 1,2-Dimethylpropyl stehen, oder einen Wirkstoff der Formel V

25



30 worin R⁴ für C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-methyl steht, oder einen Wirkstoff der Formel VI

35



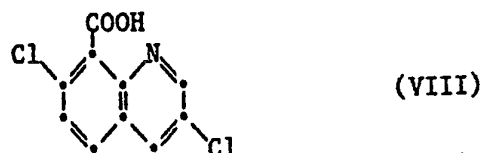
40 worin R⁵ für 2-(2-Chloräthoxy)-phenyl, 2-Methoxycarbonylbenzyl oder 4-Äthoxycarbonyl-1-methyl-5-pyrazolyl, R⁶ für Methoxy oder Methyl und A für Stickstoff oder die Methylgruppe stehen, oder einen Wirkstoff der Formel VII

45



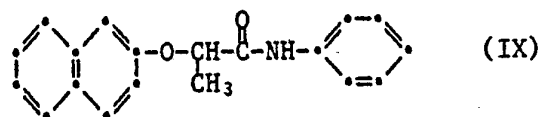
50 worin R⁷ für 1-Piperidinyl, 1-Hexahydroazepinyl oder Diäthylamino und R⁸ für Äthyl, 4-Chlorbenzyl oder 1,1-Dimethylbenzyl stehen, oder die Verbindung der Formel VIII

55

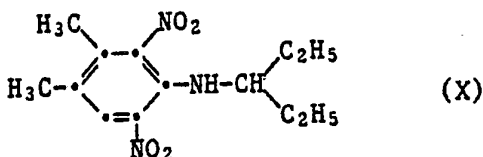


60 oder die Verbindung der Formel IX

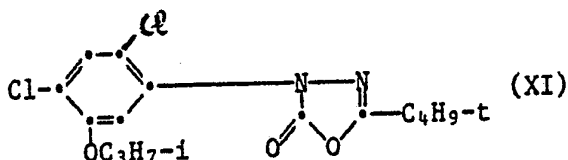
65



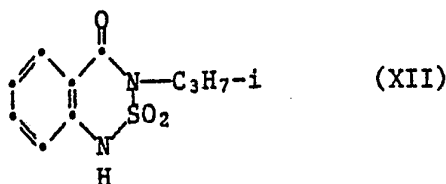
oder die Verbindung der Formel X



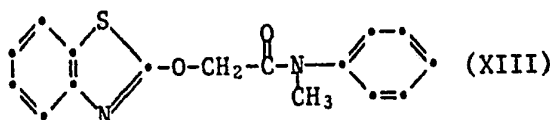
oder die Verbindung der Formel XI



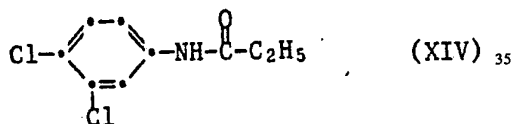
oder die Verbindung der Formel XII



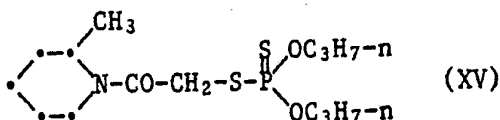
oder die Verbindung der Formel XIII



oder die Verbindung der Formel XIV



oder die Verbindung der Formel XV



in Mischung miteinander enthält.

Es ist in hohem Masse überraschend, dass die Kombination des Wirkstoffs der Formel I mit einem Wirkstoff der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV nicht nur eine prinzipiell zu erwartende additive Ergänzung des Wirkungsspektrums auf die üblichen mit Reis vergesellschafteten Unkräuter hervorruft, sondern dass sie einen synergistischen Effekt erzielt, der die Wirkungsgrenzen beider Präparate unter zwei Aspekten erweitert.

Einmal werden die Aufwandmengen der Einzelverbindungen I und II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV bei gleichbleibend guter Wirkung deutlich gesenkt. Zum anderen erzielt die kombinierte Mischung auch dort noch einen hohen Grad der Unkraut-Bekämpfung, wo beide Einzelverbindungen im Bereich allzu geringer Aufwandmengen völlig wirkungslos geworden sind. Dies hat eine wesentliche Verbreiterung des Unkrautspektrums und eine zusätzliche Erhöhung der Sicherheitsmarge auf Reis zur Folge, wie sie für unbeabsichtigte Wirkstoffüberdosierung notwendig und erwünscht ist.

Das erfindungsgemässe Mittel kann sowohl in Wasserreiskulturen (paddy-rice) als auch in Reiskulturen auf trockenem Ackerboden (upland-rice) eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässe Wirkstoffkombination enthält einen Wirkstoff der Formel I und einen der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV in beliebigem Mischungsverhältnis, in der Regel mit einem Überschuss der einen über die andere Komponente. Das Mischungsverhältnis ist dabei so unkritisch, dass sowohl Überschüsse der Komponente der Formel I, als auch Überschüsse der Komponente der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV toleriert werden. Bevorzugte Mischungsverhältnisse zwischen dem Wirkstoff I und den Mischpartnern der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV liegen zwischen 1:1 und 1:2000, insbesondere zwischen 1:5 und 1:500. Die erfindungsgemässen Wirkstoffkombinationen zeigen eine ausgezeichnete Wirkung gegen Unkräuter, ohne die Reiskulturen in den mit Vorteil angewendeten Aufwandmengen von 0,005 bis 3 kg, vorzugsweise 0,01 bis 1 kg pro Hektar, nennenswert zu beeinflussen.

Als ganz besonders wirksame synergistische Wirkstoffgemische haben sich Kombinationen der Verbindung I mit den folgenden einzelnen Wirkstoffen erwiesen:

- a) N-(Butoxymethyl)-2-chlor-N-(2,6-diäthyl-phenyl)-acetamid [Verbindung Va];
- b) N-(Propoxyäthyl)-2-chlor-N-(2,6-diäthyl-phenyl)-acetamid [Verbindung Vb];
- c) S-4-Chlorbenzyl-N,N-diäthylthiocarbamat [Verbindung VIc];
- d) 3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäure [Verbindung VIII];
- e) 2-(2-Benzothiazolyloxy)-N-methyl-acetanilid [Verbindung XIII]; und
- f) S-2-Methylpiperidinocarbonylmethyl-O,O-dipropyl-dithiophosphorsäureester [Verbindung XV].

Besonders bevorzugte synergistische Kombinationspartner der Verbindung der Formel I sind darunter die Wirkstoffe Vb, VIc, VIII und XIII.

Die Formulierungen, d. h. die das erfindungsgemässe Wirkstoffgemisch und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z. B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C₈ bis C₁₂, wie z. B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Äther und Ester, wie Äthanol, Äthylenglykol, Äthylenglykolmonomethyl- oder -äthyläther, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle wie epoxidiertes Kokosnussöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z. B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z. B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht sorptive Trägermaterialien z. B. Calcit oder Sand in Frage. Darüberhinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände, wie z. B. Korkmehl oder Sägemehl, verwendet werden.

Besonders vorteilhafte, applikationsfördernde Zusatzstoffe, die zu einer starken Reduktion der Aufwandmenge führen können, sind ferner natürliche (tierische oder pflanzliche) oder synthetische Phospholipide aus der Reihe der Cephaline und Lecithine, wie z. B. Phosphatidyläthanolamin, Phosphatidylserin, Phosphatidylcholin, Sphingomyelin, Phosphatidylinosit, Phosphatidylglycerin, Lysolecithin, Plasmalogene oder Cardiolipin, die man beispielsweise aus tierischen oder pflanzlichen Zellen, insbesondere Hirn, Herz, Lunge, Leber, Eidotter oder Sojabohnen gewinnen kann. Verwendbare Handelsmischungen sind z. B. Phosphatidylcholin-Mischungen. Synthetische Phospholipide sind z. B. Dioctanoylphosphatidylcholin und Dipalmitoylphosphatidylcholin.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside in guten Emulgier-, Dispergier- und Netzzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidgemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sogenannte wasserlösliche Seifen, als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C₁₀–C₂₂), wie z. B. die Na- oder K-Salze der Öl- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z. B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können, genannt. Ferner sind auch die Fettsäuremethyl-taurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazol-derivate oder Alkylarylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschließt, z. B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Äthylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazol-derivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8–22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z. B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze oder Dodecylbenzolsulfonsäure, 2er Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-kondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z. B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4–14)-Äthylenoxid-Adduktes in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoläther-derivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenol-polyäthoxyäthanol, Ricinusöl-polyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyäthoxy-

äthanol, Polyäthylenglykol und Octylphenoxypolyäthoxyäthanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyäthylensorbitan wie das Polyoxyäthylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Äthylsulfate vor, z. B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chloräthyl)äthylammoniumbromid.

Die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside sind u. a. in folgenden Publikationen beschrieben:

«Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual»
MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981;

H. Stache, «Tensid-Taschenbuch», 2. Aufl., C. Hanser Verlag, München, Wien, 1981;

M. and J. Ash. «Encyclopedia of Surfactants», Vol. I–III, Chemical Publishing Co., New York, 1980–1981.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 95%, insbesondere 0,1 bis 80%, Wirkstoffgemisch der Formeln I und II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV, 1 bis 99,9% eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 25% eines Tensides.

Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermassen zusammen: (% = Gewichtsprozent)

Emulgierbare Konzentrate

Aktives Wirkstoffgemisch:

1 bis 20%, bevorzugt 5 bis 10%

oberflächenaktives Mittel:

5 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20%

flüssiges Trägermittel:

50 bis 94%, vorzugsweise 70 bis 85%

Stäube

Aktives Wirkstoffgemisch:

0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%

festes Trägermittel:

99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%.

Suspension-Konzentrate

Aktives Wirkstoffgemisch:

5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%

Wasser:

94 bis 25%, vorzugsweise 88 bis 30%

oberflächenaktives Wasser:

1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%

Benetzbare Pulver

Aktives Wirkstoffgemisch:

0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%

oberflächenaktives Mittel:

0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%

festes Trägermaterial:

5 bis 95%, vorzugsweise 15 bis 90%

Granulate

Aktives Wirkstoffgemisch:

0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%

festes Trägermittel:

99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel

verdünnte Mittel. Die Anwendungsformen können bis hinab zu 0,001% an Wirkstoff verdünnt werden.

Den beschriebenen erfindungsgemässen Mitteln lassen sich andere biozide Wirkstoffe oder Mittel beimischen. So können die neuen Mittel ausser den genannten Verbindungen der allgemeinen Formel I und der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV z. B. Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Fungistatika, Bakteriostatika oder Nematizide zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums enthalten. Auch der Zusatz von antagonistischen Wirkstoffen zum Schutz der Kulturpflanzen (Safenern) vor unbeabsichtigten Überdosierungen von Herbiziden, bzw. Herbizidgemischen, ist möglich.

Im Einzelnen lassen sich die erfindungsgemässen Mittel allgemein nach den folgenden Beispielen formulieren:

Formulierungsbeispiele
Beispiel FI:

Formulierungsbeispiele für synergistische Wirkstoffgemische der Formeln I und II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV (% = Gewichtsprozent)

a) Spritzpulver	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff I einer der Wirkstoffe II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV	10%	20%	5%	30%
Na-Ligninsulfonat	10%	40%	15%	30%
Na-Laurylsulfat	5%	5%	5%	5%
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	3%	—	3%	—
Octylphenolpolyäthylenglykoläther 7-8 Mol AeO)	—	6%	—	6%
Hochdisperse Kieselsäure	—	2%	—	2%
Kaolin	5%	27%	5%	27%
	67%	—	67%	—

Das Wirkstoffgemisch wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

b) Emulsions-Konzentrat	a)	b)	c)
Wirkstoff I einer der Wirkstoffe II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV	5%	5%	12%
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol AeO)	5%	20%	13%
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3%	3%	3%
Ricinusölpolyglykoläther (36 Mol AeO)	3%	3%	2%
Cyclohexanon	4%	4%	4%
Xylolgemisch	30%	30%	31%
	50%	35%	35%

Aus diesen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

c) Stäubemittel	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff I einer der Wirkstoffe II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV	2%	4%	2%	4%
Talkum	3%	4%	4%	8%
Kaolin	95%	—	94%	—
	—	92%	—	88%

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem das Wirkstoffgemisch mit dem Träger vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

5 Extruder Granulat	a)	b)	c)
Wirkstoff I einer der Wirkstoffe II, III, IV, V, 10 VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV	5%	3%	5%
Na-Ligninsulfonat	5%	7%	15%
Carboxymethylcellulose	2%	2%	2%
Kaolin	1%	1%	1%
	87%	87%	77%

Das Wirkstoffgemisch wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

20 e) Umhüllungs-Granulat	a)	b)
Wirkstoff I 25 einer der Wirkstoffe II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV	1,5%	3%
Polyäthylenglykol (MG 200)	1,5%	5%
Kaolin	3%	3%
	94%	89%

Das fein gemahlene Wirkstoffgemisch wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

35 f) Suspensions-Konzentrat	a)	b)
Wirkstoff I 40 einer der Wirkstoffe II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV	20%	20%
Äthylenglykol	20%	40%
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	10%	10%
Na-Ligninsulfonat	6%	6%
45 Carboxymethylcellulose	10%	10%
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	1%	1%
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,2%	0,2%
Wasser	0,8%	0,8%
	32%	12%

Das fein gemahlene Wirkstoffgemisch wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Herbiziden immer dann vor, wenn die herbizide Wirkung der Wirkstoffkombination I und II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV grösser ist als die Summe der Wirkung der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Die zu erwartende herbizide Wirkung E für eine gegebene Kombination zweier Herbizide kann (vgl. COLBY, S.R., «Calculating synergistic and antagonistic response of herbicide combinations», Weeds 15, Seiten 20-22, 1967) wie folgt berechnet werden:

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

Dabei bedeuten:

X = Prozent Wachstumshemmung bei Behandlung mit einem Herbizid I mit p kg Aufwandmenge pro Hektar im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle (= 0%).

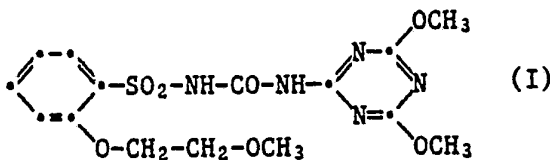
Y = Prozent Wachstumshemmung bei Behandlung mit einem Herbizid II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV mit q kg Aufwandmenge pro Hektar im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle.

E = Erwartete herbizide Wirkung (Prozent Wachstumshemmung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle) nach Behandlung mit Herbizidgemisch I und II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV bei einer Aufwandmenge von p + q kg Wirkstoffmenge pro Hektar.

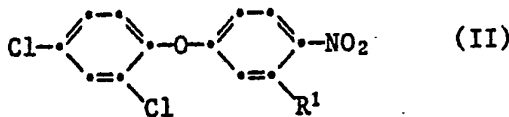
Ist die tatsächlich beobachtete Wirkung grösser als der zu erwartende Wert E, so liegt Synergismus vor.

Der festgestellte synergistische Effekt die obigen erfindungsgemässen Komponenten in Gemischen aus zwei Wirkstoffen wird auch in Gemischen aus drei Wirkstoff-Komponenten beobachtet. Derartige Drei-Komponenten-Mischungen bilden einen weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung.

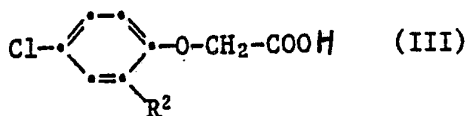
Die erfindungsgemässen synergistischen Drei-Komponenten-Mittel zur selektiven Unkrautbekämpfung sind dadurch charakterisiert, dass sie einerseits als Wirkstoff N-[2-(2-Methoxyäthoxy)-phenylsulfonyl]-N'-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff der Formel I



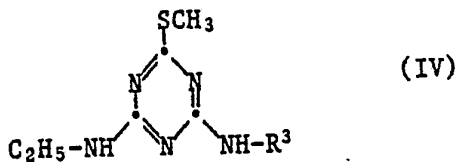
und andererseits zwei Wirkstoffe ausgewählt aus der Reihe der Verbindung der Formel II



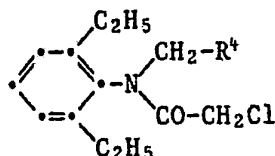
worin R¹ für C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen, der Verbindungen der Formel III



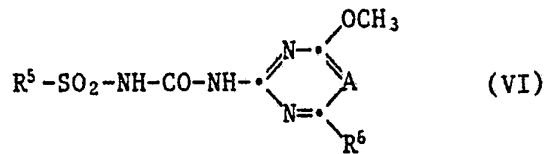
worin R² für Chlor oder Methyl stehen, der Verbindungen der Formel IV



worin R³ für Äthyl oder 1,2-Dimethylpropyl stehen, der Verbindungen der Formel V

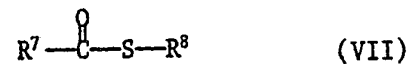


worin R⁴ für C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-methyl steht, der Verbindungen der Formel VI



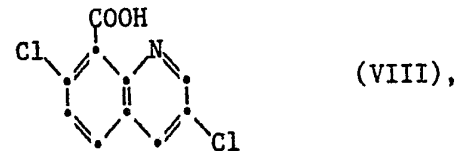
worin R⁵ für 2-(2-Chloräthoxy)-phenyl, 2-Methoxycarbonylbenzyl oder 4-Äthoxycarbonyl-1-methyl-5-pyrazolyl, R⁶ für Methoxy oder Methyl und A für Stickstoff oder die Methylgruppe stehen,

der Verbindungen der Formel VII

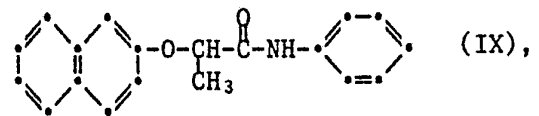


worin R⁷ für 1-Piperidinyl, 1-Hexahydroazepinyl oder Di-äthylamino und R⁸ für Äthyl, 4-Chlorbenzyl oder 1,1-Dimethylbenzyl stehen,

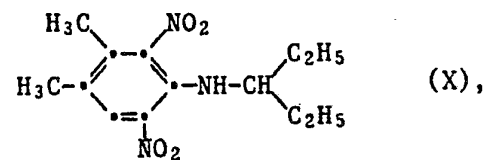
der Verbindung der Formel VIII



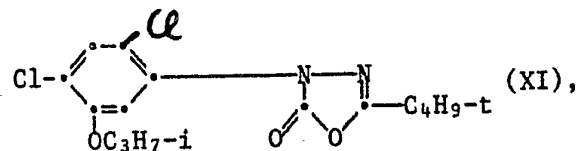
der Verbindung der Formel IX



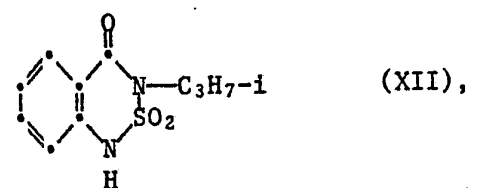
der Verbindung der Formel X



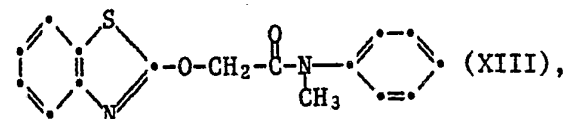
der Verbindung der Formel XI



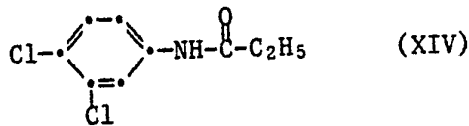
der Verbindung der Formel XII



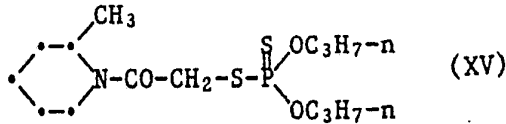
der Verbindung der Formel XIII



der Verbindung der Formel XIV



der Verbindung der Formel XV



in Mischung miteinander enthalten.

Es ist in hohem Masse überraschend, dass die Kombination des Wirkstoffs der Formel I mit zwei Wirkstoffen der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV nicht nur eine prinzipiell zu erwartende additive Ergänzung des Wirkungsspektrums auf die üblichen mit Reis vergesellschafteten Unkräuter hervorruft, sondern dass sie einen synergistischen Effekt erzielt.

Die zu erwartende herbizide Wirkung einer Drei-Komponenten-Mischung lässt sich gemäss DE-OS 34 19 050 anhand folgender Formel berechnen:

$$E = X + Y + Z - \frac{(X \cdot Y + X \cdot Z + Y \cdot Z)}{100} + \frac{X \cdot Y \cdot Z}{10000}$$

In dieser Formel haben die Symbole E, X und Y die oben angegebene Bedeutung, während

Z die gleiche Bedeutung hat wie Y, mit der Massgabe, dass ein anderes Herbizid aus der Reihe II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV ausgewählt wird als bei Y

Ist die tatsächlich beobachtete Wirkung grösser als der zu erwartende Wert E, so liegt auch im Falle einer Drei-Komponenten-Mischung Synergismus vor.

Die Formulierung der erfindungsgemässen Drei-Komponenten-Wirkstoffgemische kann nach den gleichen Grundsätzen erfolgen, wie die der Zwei-Komponenten-Gemische.

Die Mischungsverhältnisse der Drei-Komponenten-Gemische sind in weiterem Rahmen unkritisch. In der Regel liegt die Komponente I gegenüber den beiden anderen Mischpartnern in Unterschuss vor. So liegen die Mischungspartner im allgemeinen in Verhältnissen zwischen 1:1:1 bis 1:100:100 vor. Die erste Ziffer steht dabei für die Verbindung der Formel I, die nachfolgenden für die beiden Mischungspartner aus der Reihe der Verbindungen der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV. Vorzugsweise liegen die Mischungsverhältnisse zwischen 1:5:5 und 1:20:20.

Die bevorzugten Mischungspartner für die Verbindungen der Formel I sind in der Gruppe

2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (Verbindung IVa)
N-(Propoxyäthyl)-2-chlor-N-(2,6-diäthyl-phenyl)-acetamid (Verbindung Vb),
S-Äthyl-N,N-hexamethylen-thiocarbamat (Verbindung VIIa),
3,7-Dichlorchinolin-8-carbonsäure (Verbindung VIII),
3,4-Dichlorpropionanilid (Verbindung XIV), oder
S-2-Methylpiperidinocarbonylmethyl-O,O-dipropyl-dithiophosphorsäureester (Verbindung XV).

Bevorzugte Mischungen mit drei Wirkstoffkomponenten sind

Verbindung I mit Verbindungen Vb und XV,
Verbindung I mit Verbindungen VIII und XV,
Verbindung I mit Verbindungen Vb und VIII,
Verbindung I mit Verbindungen XIV und XV; und
Verbindung I mit Verbindungen IVa und XV.

Das besonders bevorzugte Gemisch enthält neben dem Wirkstoff I die Verbindungen Vb und VIII.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemässen Drei-Komponenten-Mischungen liegt zwischen 0,005 und 3 kg, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1 kg pro Hektar.

Der synergistische Effekt der Kombinationen der Wirkstoffe I und II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV oder XV wird in den folgenden Beispielen demonstriert.

Zum Zwecke der Vereinfachung des Versuchsaufbaus und der Erzielung einer besseren Vergleichsbasis wurden neben der Kulturpflanze Reis als repräsentative Vertreter der Unkräuter entweder *Monochoria vaginalis* oder *Scirpus juncoideus* gewählt.

Biologische Beispiele:

Beispiel B1: Gewächshausversuch

In grossen Behältern werden im Gewächshaus 25 Tage alte Reispflanzen der Sorte «Yamabiko» angepflanzt. Zwischen die eingesetzten Reispflanzen werden Samen des Reiskrauts *Monochoria* eingesät. Anschliessend werden die Behälter gewässert und mit einer 2,5 cm hohen Wasserschicht bedeckt. 3 Tage nach dem Anpflanzen der Reispflanzen, bzw. der Aussaat der Samen wird der überstehenden Wasserschicht das verdünnte Konzentrat der Wirkstoffe in Mengen zugesetzt, die in Aufwandmenge pro Hektar angegeben werden. Die Schalen werden bis zur Auswertung nach 11 Tagen weiterhin bei einer Temperatur von 25 °C und bei hoher Luftfeuchtigkeit mit Wasser bedeckt gehalten. Registriert wird die prozentuale Wachstumshemmung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle. Als Massstab gilt folgende lineare Skala:

100% = Pflanzen abgestorben

50% = mittlere Wirkung

0% = wie unbehandelte Kontrolle

Die Versuchsergebnisse sind zusammen mit dem nach der oben zitierten Colby-Formel berechneten Erwartungswerten in den Tabellen der Abschnitte a, b, c, d und e eingetragen. Angegeben sind die jeweils angewendeten Aufwandmengen an Wirkstoffen sowie die geprüften Pflanzen. Jeder der Abschnitte a, b, c, d und e enthält drei Tabellen. Die ersten beiden Tabellen zeigen die Ergebnisse der Einzelwirkstoffe, die dritte Tabelle repräsentiert die berechneten Erwartungswerte gemäss Colby in Gegenüberstellung mit den experimentell ermittelten Werten.

a) Aktivität von Gemischen I mit Va

Evaluierung: 11 Tage nach Applikation in Prozent Wachstumshemmung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle.

Verbindung I g AS/ha	16	8	4	2	1
Reis «Yamabiko»	0	0	0	0	0
60 Monochoria	50	30	30	0	0
65 Verbindung Va	60	30	15	8	4
Reis «Yamabiko»	0	0	0	0	0
Monochoria	40	20	0	0	0

Aufwandmengen g AS/ha		Reis «Yamabiko» gefundene Wirkung	Erwartungswert	Monochoria	
Verbindung I	Verbindung Va			gefundene Wirkung	Erwartungswert
16	60	0	0	80	70
8	60	0	0	75	58
4	60	0	0	75	58
2	60	0	0	50	40
1	60	0	0	40	40
16	30	0	0	85	60
8	30	0	0	75	44
4	30	0	0	55	44
2	30	0	0	40	20
1	30	0	0	20	20
16	15	0	0	90	50
8	15	0	0	80	30
4	15	0	0	80	30
2	15	0	0	60	0
1	15	0	0	40	0
16	8	0	0	80	50
8	8	0	0	75	30
4	8	0	0	50	30
2	8	0	0	30	0
1	8	0	0	0	0
16	4	0	0	90	50
8	4	0	0	85	30
4	4	0	0	60	30
2	4	0	0	30	0
1	4	0	0	0	0

b) Aktivität von Gemischen I und Vb.
 Evaluierung: 11 Tage nach Applikation in Prozent Wachstums-
 hemmung im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle.

Verbindung I g AS/ha	16	8	4	2	1	40	Verbindung Vb	16	8	4
Reis «Yamabiko»	0	0	0	0	0		Reis «Yamabiko»	0	0	0
Monochoria	50	30	30	0	0		Monochoria	30	20	0

45

Aufwandmengen g AS/ha		Reis «Yamabiko» gefundene Wirkung	Erwartungswert	Monochoria	
Verbindung I	Verbindung Vb			gefundene Wirkung	Erwartungswert
16	16	0	0	90	65
8	16	0	0	80	51
4	16	0	0	90	51
2	16	0	0	80	30
1	16	0	0	20	30
16	8	0	0	80	60
8	8	0	0	70	44
4	8	0	0	70	40
2	8	0	0	50	20
1	8	0	0	20	20
16	4	0	0	70	30
8	4	0	0	60	30
4	4	0	0	60	30
2	4	0	0	30	0
1	4	0	0	10	0

c) Aktivität von Gemischen I mit VIIc
 Evaluierung: 11 Tage nach Applikation im Vergleich zur
 unbehandelten Kontrolle

Verbindung I g AS/ha	16	8	4	2	1	5	Verbindung VIIc g AS/ha	250	125	60	30	15
Reis «Yamabiko»	0	0	0	0	0		Reis «Yamabiko»	0	0	0	0	0
Monochoria	50	30	30	0	0		Monochoria	0	0	0	0	0

Aufwandmengen g AS/ha Verbindung I	Verbindung VIIc	Reis «Yamabiko» gefundene Wirkung	Erwartungswert	Monochoria gefundene Wirkung	Erwartungswert
16	250	0	0	100	50
8	250	0	0	95	30
4	250	0	0	95	30
2	250	0	0	85	0
1	250	0	0	50	0
16	125	0	0	95	50
8	125	0	0	90	30
4	125	0	0	90	30
2	125	0	0	85	0
1	125	0	0	0	0
16	60	0	0	90	50
8	60	0	0	90	30
4	60	0	0	90	30
2	60	0	0	80	0
1	60	0	0	40	0
16	30	0	0	85	50
8	30	0	0	80	30
4	30	0	0	80	30
2	30	0	0	60	0
1	30	0	0	40	0
16	15	0	0	80	50
8	15	0	0	80	30
4	15	0	0	80	30
2	15	0	0	50	0
1	15	0	0	20	0

d) Aktivität von Gemischen I mit XIII.
 Evaluierung: 11 Tage nach Applikation im Vergleich zur
 unbehandelten Kontrolle

Verbindung I g AS/ha	16	8	4	2	1	50	Verbindung XIII g AS/ha	60	30	15	8	4
Reis «Yamabiko»	0	0	0	0	0		Reis «Yamabiko»	0	0	0	0	0
Monochoria	50	50	30	0	0		Monochoria	10	0	0	0	0

Aufwandmengen g AS/ha Verbindung I	Verbindung XIIIa	Reis «Yamabiko» gefundene Wirkung	Erwartungswert	Monochoria gefundene Wirkung	Erwartungswert
16	60	0	0	100	55
8	60	0	0	98	37
4	60	0	0	95	37
2	60	0	0	80	10
1	60	0	0	30	10
16	30	0	0	95	50
8	30	0	0	95	30
4	30	0	0	90	30
2	30	0	0	75	0
1	30	0	0	20	0

(Fortsetzung)

Aufwandmengen g AS/ha Verbindung I	Verbindung XIIIa	Reis «Yamabiko» gefundene Wirkung	Erwartungswert	Monochoria gefundene Wirkung	Erwartungswert
16	15	0	0	100	50
8	15	0	0	95	30
4	15	0	0	90	30
2	15	0	0	70	0
1	15	0	0	20	0
16	8	0	0	95	50
8	8	0	0	85	30
4	8	0	0	70	30
2	8	0	0	50	0
1	8	0	0	0	0
16	4	0	0	90	50
8	4	0	0	80	30
4	4	0	0	70	30
2	4	0	0	40	0
1	4	0	0	0	0

e) Aktivität von Gemischen I mit XV.
 Evaluierung: 11 Tage nach Applikation im Vergleich zur
 unbehandelten Kontrolle.

Verbindung I g AS/ha	16	8	4	2	1	30	Verbindung XV g AS/ha	250	125	60	30	15
Reis «Yamabiko»	0	0	0	0	0		Reis «Yamabiko»	0	0	0	0	0
Monochoria	50	30	30	0	0		Monochoria	10	0	0	0	0

35

Aufwandmengen g AS/ha Verbindung I	Verbindung XV	Reis «Yamabiko» gefundene Wirkung	Erwartungswert	Monochoria gefundene Wirkung	Erwartungswert
16	250	0	0	95	55
8	250	0	0	90	37
4	250	0	0	90	37
2	250	0	0	85	10
1	250	0	0	70	10
16	125	0	0	95	50
8	125	0	0	95	30
4	125	0	0	90	30
2	125	0	0	85	0
1	125	0	0	60	0
16	60	0	0	95	50
8	60	0	0	90	30
4	60	0	0	90	30
2	60	0	0	85	0
1	60	0	0	60	0
16	30	0	0	90	50
8	30	0	0	90	30
4	30	0	0	85	30
2	30	0	0	80	0
1	30	0	0	30	0
16	15	0	0	90	50
8	15	0	0	80	30
4	15	0	0	75	30
2	15	0	0	70	0
1	15	0	0	40	0

Beispiel B2:

Freilandversuch im Wasserreis:

Versuchspartellen von 10 m² Fläche werden umgepflügt, mit Wasser überflutet und durch Glätten (puddling) der Bodenoberfläche für die Verpflanzung von Reis vorbereitet. Diese Partellen werden mit 21 Tagen alten Reispflanzen der Sorte im 2–3 Blattstadium «Nihonbare» bepflanzt. 12 Tage nach dem Verpflanzen wird die Versuchspartelle mit einer verdünnten wässrigen Dispersion der Wirkstoffmischung besprüht. Die Partellen werden in geflutetem Zustand gehalten. 33 Tage nach der Behandlung erfolgte die Auswertung nach dem im Gewächshausversuch angegebenen Massstab im Vergleich zur unbehandelten Vergleichspartelle, welche einen natürlichen Unkrautbestand aufwies. Das Hauptunkraut war *Scirpus juncooides*.

Ergebnisse:

Testort: Ono, Zentraljapan
 Reissorte: Nihonbare
 Pflanztermin: 25. April 1986
 Applikation: 7. Mai 1986
 Auswertung: 9. Juni 1986

Aufwandmenge als Spritzbrühenmischung (tank-mix):

Verbindung I: 30 g Wirkstoff/Hektar
 Verbindung Vb: 300 g Wirkstoff/Hektar
 Verbindung VIII: 250 g Wirkstoff/Hektar

Wirkstoff	g AS/ha	Wirkung auf Reis «Nihonbare»	Wirkung auf <i>Scirpus juncooides</i>
Verb. I	30	0	90
Verb. Vb	300	0	20
Verb. VIII	250	0	0

Wirkung der Mischung 30 g Verb. I + 300 g Verb. Vb + 250 g Verb. VIII		gefundene Wirkung	Erwartungswert
Reis «Nihonbare»	0	0	0
<i>Scirpus juncooides</i>	100	100	92