



19



**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT**  
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

11 CH 686 210 A5

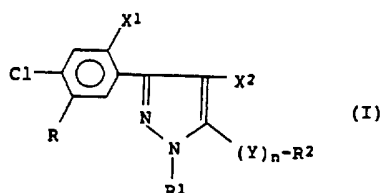
51 Int. Cl.<sup>6</sup>: A 01 N 025/30  
A 01 N 043/56  
A 01 N 039/00  
A 01 N 029/04

## 12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer:	00238/94	73 Inhaber:	Nihon Nohyaku Co., Ltd, 1-2-5, Nihonbashi, Chuo-ku/Tokyo (JP)
22 Anmeldungsdatum:	26.01.1994	72 Erfinder:	Higashimura, Minoru, Ibaraki-shi (JP) Yuda, Atsuhiko, Kawachinagano-shi (JP) Shibayama, Masakazu, Takatsuki-shi (JP)
30 Priorität:	06.02.1993 JP A5-042065	74 Vertreter:	Ammann Patentanwälte AG Bern, Postfach 2614, 3001 Bern (CH)
24 Patent erteilt:	15.02.1996		
45 Patentschrift veröffentlicht:	15.02.1996		

## 54 Herbizide Zusammensetzung mit einer verminderten Phytotoxizität.

57 Herbizide Zusammensetzung mit einer verminderten Phytotoxizität, die mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus den 3-substituierten Phenylpyrazolderivaten der allgemeinen Formel

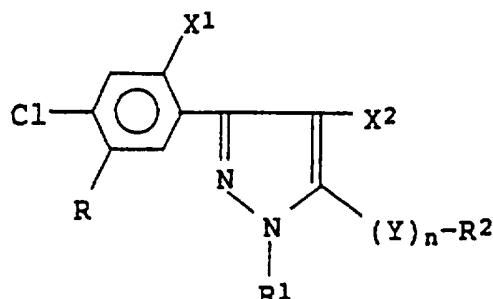


worin R einen Substituenten, z.B. eine Alkoxygruppe, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils einen Substituenten, z.B. eine niedere Alkylgruppe, Y ein Sauerstoffatom oder dgl. und X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> jeweils ein Halogenatom bedeuten, und mindestens ein spezifisches anionisches oberflächenaktives Agens enthält.



## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine herbizide Zusammensetzung, die als aktive(n) Bestandteil(e) (Wirkstoff(e)) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der 3-substituierten Phenylpyrazolderivate der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel



worin bedeuten:

R -Y<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> (worin R<sup>3</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe und Y<sup>1</sup> für -O- oder -S- stehen), -Y<sup>2</sup>CH(R<sup>4</sup>)CO-OR<sup>5</sup> (worin R<sup>4</sup> für ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, R<sup>5</sup> für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Niedrighalogenalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe und Y<sup>2</sup> für -O-, -S- oder -NH- stehen) -COOCH(R<sup>4</sup>)CO-Y<sup>1</sup>R<sup>5</sup> (worin R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und Y<sup>1</sup> wie oben definiert sind) oder -COOR<sup>6</sup> (worin R<sup>6</sup> für eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe steht),

R<sup>1</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe,

R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkylgruppe,

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup>, die gleich oder verschieden sein können, Halogenatome,

Y -O-, -S-, -SO- oder -SO<sub>2</sub>- und

n die Zahl 0 oder 1,

sowie ausserdem als weitere(n) Zusatz(Zusätze) mindestens ein anionisches oberflächenaktives Agens (Surfactant) aus der Gruppe der Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfate, Polyoxyethylenstyrylphenylätherphosphate, Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfonate, Polyoxyethylenstyrylphenyläthercarbonate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfate, Ligninsulfonate, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonat und Formaldehyd, Phenylsulfonate, Polycarbonate, Kondensationsprodukte von Kresol und Formaldehyd und Fettsäurealkyltaurine enthält.

Von den Substituenten des 3-substituierten Phenylpyrazolderivats der allgemeinen Formel (I), wie es erfindungsgemäss verwendet wird, ist jede Alkylgruppe eine lineare (unverzweigte) oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, jede Halogenalkylgruppe ist eine substituierte Alkylgruppe, die als Substituent(en) ein oder mehr Halogenatome aufweist, die gleich oder verschieden sein können und ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Chlor-, Fluor-, Jod- und Bromatomen, jede niedere Alkenylgruppe ist eine lineare (unverzweigte) oder verzweigte Alkenylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und jede Alkylgruppe ist eine lineare (unverzweigte) oder verzweigte Alkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Das 3-substituierte Phenylpyrazolderivat der allgemeinen Formel (I) ist eine Verbindung, wie sie in den ungeprüften japanischen Patentpublikationen Nr. 3-163 063 und 4-211 065 beschrieben ist. Als Herbizid weist dieses Derivat eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber allen blättrigen Unkräutern auf, die für den Hochland-Ackerbau schädlich sind. Besonders dann, wenn es auf Weizen (Gerste, Hafer- oder Roggen)-Erntepflanzen aufgebracht wird, weist dieses Derivat eine ausgeprägte herbizide Wirkung auf typische Unkräuter auf, wie z.B. Labkraut (Galium aparine), Sternmiere (Stellaria media), Pfauenauge-Ehrenpreis (Veronica persica), geruchlose Kamille (Matricaria inodora), purpurrote Taubnessel (Lamium purpureum), Henbit (Lamium amplexicaule), Hirtentäschel (Capsella bursapostoris), Sumpf-Gelbkresse (Rorippa islandica), klebriges Sandkraut (Cerastium viscosum), gemeiner weisser Gänsefuss (Chenopodium album), büscheliger Knöterich (Polygonum longisetum), liegender Knöterich (Polygonum aviculare) und dgl.

Es wurde jedoch gefunden, dass dann, wenn das 3-substituierte Phenylpyrazolderivat der allgemeinen Formel (I) nach der Verarbeitung zu einem Herbizid, das dieses Derivat als aktiven Bestandteil (Wirkstoff) enthält, beispielsweise in Form eines Suspensionskonzentrats, eines emulgierbaren Konzentrats, eines benetzbaren Pulvers oder in Form eines in Wasser dispergierbaren Granulats aufgebracht wird, das genannte Derivat eine ausgezeichnete herbizide Wirkung auf die oben beispielhaft angegebenen verschiedenen blättrigen Unkräuter aufweist. Es hat jedoch die Neigung, die Phytotoxizität, wie z.B. eine Wachstumshemmung oder den Blattbrand bei Weizen, Gerste, Hafer, Roggen und dgl., zu fördern, je nach Art des in dem Herbizid verwendeten oberflächenaktiven Agens.

Es wurden nun umfangreiche Untersuchungen durchgeführt zur Lösung dieser Probleme und dabei wurde gefunden, dass durch Einarbeitung mindestens eines spezifischen anionischen oberflächenaktiven Agens (Surfactant) in ein Herbizid, das mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus den 3-substituierten Phenylpyrazolderivaten der allgemeinen Formel (I) als aktive(n) Bestandteil(e) (Wirkstoff(e)) enthält, die diesem eigene herbizide Wirkung auf blättrige Unkräuter aufrechterhalten wird und die Phytotoxizität gegenüber Weizen, Gerste, Hafer und Roggen herabgesetzt wird, worauf die vorliegende Erfindung beruht.

Unter den Substituenten in den erfindungsgemässen 3-substituierten Phenylpyrazolderivaten der allgemeinen Formel (I) steht R vorzugsweise für Alkoxy-carbonylalkyloxy-Gruppen, wie Methoxycarbonylmethoxy, Ethoxycarbonylmethoxy, n-Propoxycarbonylmethoxy, i-Propoxycarbonylmethoxy, und Alkylthiocarbonylalkyloxy-carbonyl-Gruppen, wie z.B. Methylthiocarbonylmethoxy-carbonyl, Ethylthiocarbonylmethoxy-carbonyl und dgl.

R<sup>1</sup> steht vorzugsweise für Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und dgl. R<sup>1</sup> steht insbesondere für Methylgruppen.

R<sup>2</sup> steht vorzugsweise für Alkylgruppen, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, und Halogenalkylgruppen, wie z.B. Fluoromethyl, Difluoromethyl, Trifluoromethyl und dgl. R<sup>2</sup> steht insbesondere für die Difluoromethylgruppe.

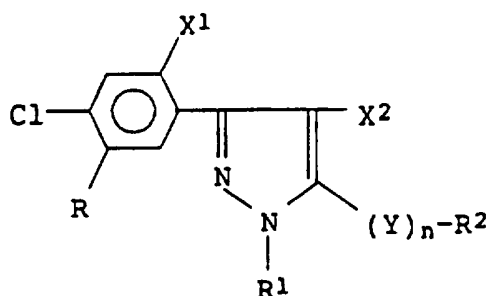
X<sup>1</sup> steht vorzugsweise für Halogenatome, wie Chlor-, Fluor-, Brom-, Jod-Atome und dgl. X<sup>1</sup> steht insbesondere für das Fluoratom.

X<sup>2</sup> steht vorzugsweise für Halogenatome, wie Chlor-, Fluor-, Brom-, Jodatome und dgl. X<sup>2</sup> steht insbesondere für das Fluoratom oder Bromatom.

Y steht vorzugsweise für ein Sauerstoff- oder Schwefelatom und dgl. Y steht insbesondere für das Sauerstoffatom.

Typische Beispiele für die Verbindung(en), die ausgewählt wird(werden) aus den 3-substituierten Phenylpyrazolderivaten der allgemeinen Formel (I), d.h. für den (die) erfindungsgemäss verwendete(n) aktiven Bestandteil(e) (Wirkstoff(e)), sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R<sup>1</sup> für CH<sub>3</sub> steht, wie in der folgenden Tabelle I aufgezählt, die Erfindung ist jedoch keineswegs auf diese Verbindungen beschränkt.

Allgemeine Formel (I)



CH 686 210 A5

Tabelle I

Nr.	R	R <sup>2</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	(Y)n	physikalische Eigenschaften	
5	1	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	nD 1.6131 (25.3°C)
	2	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	nD 1.5536 (28.4°C)
	3	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	F. 63.7–64.1°C
10	4	SCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	P aste
	5	SCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 52.0–55.0°C
	6	SCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	nD 1.5670 (17.9°C)
15	7	OCH <sub>2</sub> C≡CH	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	F. 71.5°C
	8	OCH <sub>2</sub> C≡CH	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 84.0°C
	9	OCH <sub>2</sub> C≡CH	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	F. 98.0–98.1°C
20	10	SCH <sub>2</sub> C≡CH	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	F. 94.5°C
	11	SCH <sub>2</sub> C≡CH	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 127–129°C
	12	SCH <sub>2</sub> C≡CH	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	F. 82.8°C
25	13	OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	F. 126.2°C
	14	OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 119.8°C
	15	OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Br	O	F. 133.8°C
	16	OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	F. 122.8–123.1°C
30	17	OCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	F. 106.5°C
	18	OCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 102.3°C
	19	OCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	F. 126.7°C
35	20	OCH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 89.7°C
	21	OCH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	F. 97.6–97.8°C
	22	OCH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 106.0°C
	23	OCH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	F. 120.3–120.5°C
40	24	OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 84.7°C
	25	OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	F. 89.2–89.4°C
	26	OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> C≡CH	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 119.6°C
45	27	OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> C≡CH	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	F. 99.0°C
	28	OCH(CH <sub>3</sub> )COOH	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	F. 191–194°C
	29	OCH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	F. 90–93°C
50	30	OCH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	F. 95.6°C
	31	OCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	nD 1.5763 (28.8°C)
	32	OCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	nD 1.5238°C (25.7°C)
	33	OCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Br	O	nD 1.5396 (20.8°C)
55	34	OCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	F. 67.0–67.2°C
	35	OCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	F. 87–90°C
	36	SCH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	nD 1.5654 (19.8°C)
60	37	SCH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	nD 1.5494 (25.0°C)

CH 686 210 A5

Tabelle I (Fortsetzung)

Nr.	R	R <sup>2</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	(Y)n	physikalische Eigenschaften	
5	38	SCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	nD 1.5565 (28.0°C)
	39	SCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	nD 1.5328 (18.0°C)
	40	NHCH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	F. 144.2°C
10	41	NHCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	P aste
	42	NHCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	nD 1.5371 (23.4°C)
	43	NHCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	nD 1.5264 (26.6°C)
15	44	COOCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 74.4°C
	45	COOCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	nD 1.5350 (27.3°C)
	46	COOCH <sub>2</sub> COSCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	
20	47	COOCH <sub>2</sub> COSCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	
	48	COOCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 57.2°C
	49	COOCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	nD 1.5362 (23.4°C)
	50	COOCH <sub>2</sub> COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	nD 1.5763 (20.7°C)
25	51	COOCH <sub>2</sub> COSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	nD 1.5536 (27.3°C)
	52	COOCH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	nD 1.5289 (24.0°C)
	53	COOCH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	
30	54	COOCH <sub>2</sub> COSC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	nD 1.5684 (20.2°C)
	55	COOCH <sub>2</sub> COSC <sub>3</sub> H <sub>7-i</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	
	56	COOCH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 45.4°C
35	57	COOCH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	
	58	COOCH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> C≡CH	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 79.3°C
	59	COOCH <sub>2</sub> COOCH <sub>2</sub> C≡CH	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	
	60	COOCH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	nD 1.5370 (25.7°C)
40	61	COOCH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	nD 1.5314 (23.0°C)
	62	COOCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	nD 1.5672 (26.0°C)
	63	COOCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	nD 1.5212 (14.1°C)
45	64	COOCH <sub>2</sub> C≡CH	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 78.5°C
	65	COOCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	F. 63.9°C
	66	COOCH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	nD 1.5430 (17.0°C)
50	67	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	S	nD 1.6029 (20.1°C)
	68	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	Cl	Cl	O	nD 1.5446 (26.8°C)
	69	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CHF <sub>2</sub>	F	Cl	O	nD 1.5320 (21.0°C)
	72	OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	Cl	-	P aste
55	73	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	Cl	-	P aste
	74	OCH <sub>2</sub> C≡CH	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	Cl	-	P aste
	75	SCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	Cl	-	P aste
60	76	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Br	Cl	Cl	-	P aste

Als spezifische(s) anionische(s) oberflächenaktive(s) Agens(Agentien), wie sie erfindungsgemäss verwendet werden, können ein oder mehr anionische oberflächenaktive Agentien ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht beispielsweise aus den Natrium-, Kalium-, Calcium-, Ammonium-, Alkylamin-

65

oder Alkanolaminsalzen von Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfaten, Polyoxyethylenstyrylphenyl-  
 ätherphosphaten, Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfonaten oder Polyoxyethylenstyrylphenyl-  
 äthercarbonaten; den Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumsalsen von C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten, Li-  
 gninsulfonaten, Kondensationsprodukten von Naphthalinsulfonat und Formaldehyd, Phenylsulfonaten,  
 5 Polycarbonaten und Kondensationsprodukten von Kresol und Formaldehyd; und Fettsäurealkyltaurinen.  
 Unter diesen werden vorzugsweise verwendet die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Ammonium-, Alkylamin-  
 oder Alkanolaminsalze von Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfaten, Polyoxyethylenstyrylphenyl-  
 ätherphosphaten, Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfonaten, Polyoxyethylenstyrylphenyläthercarbonaten.  
 10 Unter diesen werden besonders bevorzugt verwendet die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Ammonium-Salze  
 von Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfaten oder Polyoxyethylenstyrylphenylätherphosphaten.

Die obengenannten anionischen oberflächenaktiven Agentien vom Polyoxyethylen-Typ weisen Mono-  
 oder Polystyrylgruppen auf und jede dieser Formen kann verwendet werden.

Bezüglich des Mengenanteils des(der) erfindungsgemäss verwendeten anionischen oberflächenakti-  
 ven Agens(Agentien) reicht es aus, dass das(die) anionische oberflächenaktive Agens(Agentien) in  
 15 der herbiziden Zusammensetzung in einem Mengenanteil von 0,1 bis 80 Gew.-Teilen, vorzugsweise  
 von 0,5 bis 60 Gew.-Teilen, auf 100 Gew.-Teile der herbiziden Zusammensetzung, vorliegt (vorlie-  
 gen).

Die erfindungsgemässe herbizide Zusammensetzung kann auch ein nicht-ionisches oberflächenakti-  
 ves Agens enthalten. In diesem Falle sollte(n) das(die) anionische(n) oberflächenaktive Agens(Agentien)  
 20 in einer Menge verwendet werden, die ausreicht, um die Phytotoxizität des nicht-ionischen Oberflä-  
 chenagens zu verhindern.

Für die Anwendung der erfindungsgemässen herbiziden Zusammensetzung kann sie zu geeigneten  
 Formen verarbeitet werden entsprechend der üblichen Art der Herstellung von landwirtschaftlichen Chemi-  
 kalien, je nach Verwendungszweck. So wird beispielsweise die Zusammensetzung mit einem oder  
 25 mehr Materialien gemischt, die ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus festen Trägern und  
 flüssigen Trägern und gegebenenfalls Adjuvantien und dgl., und sie wird zu einem Präparat, beispie-  
 lweise einem Suspensionskonzentrat, emulgierbaren Konzentrat, benetzbaren Pulver, einem in Wasser  
 dispergierbaren Granulat, Emulsionskonzentrat oder dgl., verarbeitet.

Die erfindungsgemässe herbizide Zusammensetzung ist geeignet (nützlich) für den Hochland-Acker-  
 bau, insbesondere als selektive herbizide Zusammensetzung für Weizen, Gerste, Hafer und Roggen.  
 Ausserdem kann diese Zusammensetzung im Gemisch mit anderen pestizid wirksamen Bestandteilen  
 verwendet werden, beispielsweise um die Dosierung herabzusetzen oder um das Spektrum der kontrol-  
 lierbaren Unkräuter zu erweitern. Als andere (weitere) pestizid wirksame Bestandteile, die für diesen  
 Zweck verwendet werden, können beispielsweise genannt werden 3-p-Cumenyl-1,1-dimethylharnstoff  
 35 (Gattungsname: Isoproturon), Ethyl-(±)2-[4-(6-chloro-1,3-benzoxazol-2-yloxy)phenoxy]propionat (Gat-  
 tungsname: Fenoxaprop-ethyl), Methyl-(RS)-2-[4-(2,4-dichlorophenoxy)phenoxy]propionat (Gattungsna-  
 me: Diclofopmethyl), (RS)-2-[2-[4-(3,5-Dichloro-2-pyridyloxy)phenoxy]propionyl]-1,2-oxazolidin (Gattungs-  
 name: Isoxapyrifop), 2-[1-(Ethoxyimino)propyl]-3-hydroxy-5-mesitylcyclohex-2-enon (Gattungsname: Tral-  
 koxydim), Methyl-2-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)benzoat (Gattungsname:  
 40 Metsulfuron-methyl), 2',4'-Difluoro-2- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-m-tolyloxy)nicotinamid (Gattungsname: Diflufenican),  
 N-(1-Ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidin (Gattungsname: Pendimethalin), 0-[5-(2-Chloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-p-to-  
 lyloxy)-2-nitrobenzoyl]glycolat (Gattungsname: Fluoroglycofen-ethyl), Methyl-5-(2,4-dichlorophenoxy)-2-ni-  
 trobenzoat (Gattungsname: Bifenox), 3,5-Dibromo-4-hydroxybenzonnitril (Gattungsname: Bromoxynil), 3-  
 (3-Chloro-p-tolyl)-1,1-dimethylharnstoff (Gattungsname: Chlorotoluron), 2-(4-Chloro-6-ethylamino-1,3,5-  
 45 triazin-2-ylamino)-2-methylpropionitril (Gattungsname: Cyanazine), Methyl(±)-6-(4-isopropyl-4-methyl-5-  
 oxo-2-imidazolin-2-yl)-m-toluat und Methyl(+)-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-p-toluat  
 (Gattungsname: Imazamethabenz-methyl), 4-Hydroxy-3,5-dijodobenzonnitril (Gattungsname: Ioxynil), N-[3-  
 (1-Ethyl-1-methylpropyl)-1,2-oxazol-5-yl]-2,6-dimethoxybenzamid (Gattungsname: Isoxaben), 1-(1,3-Ben-  
 zothiazol-2-yl)-1,3-dimethylharnstoff (Gattungsname: Methabenzthiazuron), 3-(3-Chloro-4-methoxy-  
 50 phenyl)-1,1-dimethylharnstoff (Gattungsname: Metoxuron), S-2,3,3-Trichloroallyl-di-isopropyl-(thiocarba-  
 mat) (Gattungsname: Tri-allate), Methyl-2-[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl(methyl)carbamoylsulfa-  
 moyl]benzoat (Gattungsname: Tribenuronmethyl), 1-(2-Chlorophenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-6-  
 methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Gattungsname: Chlorsulfuron), Methyl-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-  
 triazin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)thiophen-2-carboxylat (Gattungsname: Thifensulfuron-methyl), 1-[2-(2-  
 55 Chloroethoxy)phenylsulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)harnstoff (Gattungsname: Thiasulfu-  
 ron), 1-[N-Methylsulfonyl-N-methylamino)sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Gattungsna-  
 me: Amidosulfuron), 4-Amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pyridyl-oxyessigsäure (Gattungsname: Fluoroxypyl),  
 3,6-Dichloropyridin-2-carbonsäure (Gattungsname: Clopyralid), 7-Chloro-3-methylchinolin-8-carbonsäure  
 (Gattungsname: Quinmerac), 6-Chloro-3-phenylpyridazin-4-yl-S-octylthiocarbonat (Gattungsname: Pyri-  
 60 date), 4-Chloro-o-tolyloxyessigsäure (Gattungsname: MCPA), 2,4-Dichlorophenoxyessigsäure (Gattungs-  
 name: 2,4-D), (RS)-2-(4-Chloro-o-tolyloxy)propionsäure (Gattungsname: Mecoprop), ihre Salze und ihre  
 Ester.

Diese herbiziden Verbindungen können in Form verschiedener Präparate verwendet werden, die er-  
 halte werden durch Mischen mit der erfindungsgemässen Zusammensetzung, oder sie können in Form  
 65 einer Mischung verwendet werden, die unmittelbar vor der Verwendung hergestellt wird durch Mischen

von herbiziden Zusammensetzungen, die aus der erfindungsgemässen herbiziden Verbindung bzw. der erfindungsgemässen herbiziden Zusammensetzung hergestellt worden sind.

Typische Beispiele, Vergleichsbeispiele und Testbeispiele der vorliegenden Erfindung sind nachstehend angegeben, ohne dass die Erfindung jedoch darauf beschränkt ist.

5

#### Beispiel 1

Zu 81,3 Teilen Wasser wurden 10,0 Teile Propylenglycol, 0,2 Teile Dioctylsulfosuccinat-Natriumsalz (NEOCOL YSK, Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 5,0 Teile eines Polyoxyethylenstyrylphenylätherphosphats (Sorpel 7425, TOHO KAGAKU K.K.), 0,5 Teile eines Entschäumungsmittels (Silicone KM-73, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) und 0,1 Teil eines antiseptischen Agens (Proxel GXL, ICI PLC) zugegeben, danach wurde aufgelöst und gemischt mit einem Rührer (HOMO MIXER, TOKUSHI KIKA IND. Co., Ltd.). Dann wurden 2,5 Teile der Verbindung Nr. 19 zugegeben und die resultierende Mischung wurde mit einer Mühle vom Nass-Typ (DYNO-MILL Modell KDL, Bachofen Co., Ltd.) fein gemahlen, danach wurden 0,4 Teile Xanthangummi (RHODOPOL 23, Rhone Poulenc) zugegeben, anschliessend wurde gleichmässig durchmischt. Auf diese Weise erhielt man ein Suspensionskonzentrat, das 2,5% der Verbindung Nr. 19 enthielt.

#### Beispiel 2

Zu 81,3 Teilen Wasser wurden 10,0 Teile Propylenglycol, 0,2 Teile Dioctylsulfosuccinat-Natriumsalz (NEOCOL YSK), 5,0 Teile eines Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfats (SP-7290P, TOHO KAGAKU K.K.), 0,5 Teile Entschäumungsmittel (Silicone KM-73) und 0,1 Teil eines antiseptischen Mittels (Proxel GXL) zugegeben, danach wurde aufgelöst und gemischt mit einem Rührer (HOMO MIXER). Dann wurden 2,5 Teile der Verbindung Nr. 19 zugegeben und die resultierende Mischung wurde mit einer Mühle vom Nass-Typ (DYNOMILL Modell KDL) fein gemahlen, danach wurden 0,4 Teile Xanthangummi (RHODOPOL 23) zugegeben und anschliessend wurde gleichmässig durchmischt. Auf diese Weise erhielt man ein Suspensionskonzentrat, das 2,5% der Verbindung Nr. 19 enthielt.

#### Beispiel 3

Zu 81,3 Teilen Wasser wurden 5,0 Teile Ethylenglycol, 0,2 Teile Polyoxyethylenononylphenyläther (NPE-100, Asahi Denka Co., Ltd.), 10,0 Teile Polyoxyethylentristyrylphenolsulfat (SOPRPHOR FL, Rhone Poulenc), 0,5 Teile eines Entschäumungsmittels (Silicone KM-73) und 0,1 Teil eines antiseptischen Agens (Proxel GXL) zugegeben, danach wurde aufgelöst und gemischt mit einem Rührer (HOMO MIXER). Dann wurden 2,5 Teile der Verbindung Nr. 19 zugegeben und die resultierende Mischung wurde mit einer Mühle vom Nass-Typ (DYNO-MILL Modell KDL) fein gemahlen, danach wurden 0,4 Teile Xanthangummi (RHODOPOL 23) zugegeben und anschliessend wurde gleichmässig durchmischt. Auf diese Weise erhielt man ein Suspensionskonzentrat, das 2,5% der Verbindung Nr. 19 enthielt.

#### Beispiel 4

Zu 84,3 Teilen Wasser wurden 5,0 Teile Ethylenglycol, 0,2 Teile Dioctylsulfosuccinat-Natriumsalz (NEOCOL YSK), 7,0 Teile Calciumligninsulfonat (SAN-EKISU P-201, Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 0,5 Teile eines Entschäumungsmittels (Silicone KM-73) und 0,1 Teil eines antiseptischen Agens (Proxel GXL) zugegeben, danach wurde aufgelöst und gemischt mit einem Rührer (HOMO MIXER). Dann wurden 2,5 Teile der Verbindung Nr. 19 zugegeben und die resultierende Mischung wurde mit einer Mühle vom Nass-Typ (DYNOMILL Modell KDL) fein gemahlen, danach wurden 0,4 Teile Xanthangummi (RHODOPOL 23) zugegeben und anschliessend wurde gleichmässig durchmischt. Auf diese Weise erhielt man ein Suspensionskonzentrat, das 2,5% der Verbindung Nr. 19 enthielt.

#### Beispiel 5

Zu 88,3 Teilen Wasser wurden 5,0 Teile Ethylenglycol, 0,2 Teile Polyoxyethylenononylphenyläther (NPE-100), 3,0 Teile eines Kondensationsprodukts von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd (Dispersogen A, Hoechst A.G.), 0,5 Teile eines Entschäumungsmittels (Silicone KM-73) und 0,1 Teil eines antiseptischen Agens (Proxel GXL) zugegeben, danach wurde aufgelöst und gemischt mit einem Rührer (HOMO MIXER). Dann wurden 2,5 Teile der Verbindung Nr. 19 zugegeben und die resultierende Mischung wurde mit einer Mühle vom Nass-Typ (DYNO-MILL Modell KDL) fein gemahlen, danach wurden 0,4 Teile Xanthangummi (RHODOPOL 23) zugegeben und anschliessend wurde gleichmässig durchmischt. Auf diese Weise erhielt man ein Suspensionskonzentrat, das 2,5% der Verbindung Nr. 19 enthielt.

65

Beispiel 6

Ein emulgierbares Konzentrat, das 2,5% der Verbindung Nr. 19 enthielt, wurde erhalten durch gleichmässiges Mischen der folgenden Bestandteile, um eine Auflösung zu erzielen: 78,5 Teile Methylnaphthalin, 10,0 Teile N-Methylpyrrolidon, 1,0 Teil eines Polyoxyethylen-nonylphenyläthers (NPE-100), 8,0 Teile Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfat (SP-7290P) und 2,5 Teile der Verbindung Nr. 19.

Beispiel 7

Ein benetzbares Pulver, das 2,5% der Verbindung Nr. 19 enthielt, wurde erhalten durch Mischen und Mahlen von 2,5 Teilen der Verbindung Nr. 19, 1,0 Teil eines Polyoxyethylen-nonylphenyläthers (NPE-100), 5,0 Teilen eines Kondensationsprodukts von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd (New Kalgen 207, Takemoto Oil and Fat Co., Ltd.) und 91,5 Teilen Ton.

Beispiel 8

Nach dem gleichmässigen Mischen von 2,5 Teilen der Verbindung Nr. 19, 0,5 Teilen eines Polyoxyethylen-nonylphenylätherammoniumsalzes (Hitenol NO8, Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 5,0 Teilen Calciumligninsulfonat (SAN-EKISU P-201, Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), 25,0 Teilen Bentonit und 67,0 Teilen Ton wurde eine geeignete Menge Wasser zugegeben. Die resultierende Mischung wurde verknetet, durch 1,0 mm grosse Löcher mit einem Granulator vom Korb-Typ (Modell RG-5, Kikusui Seisakusho Ltd.) extrudiert und dann durch Wirbelschichttrocknen getrocknet. Auf diese Weise wurde ein in Wasser dispergierbares Granulat erhalten, das 2,5% der Verbindung Nr. 19 enthielt.

Vergleichsbeispiel 1

Ein Suspensionskonzentrat, das 2,5% der Verbindung Nr. 19 enthielt, wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten, jedoch mit der Ausnahme, dass ein Alkylphosphatestersalz (Elektrostripper N, Kao Corp.) anstelle des Polyoxyethylenstyrylphenylätherphosphats (Sorpul 7425) verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 2

Ein Suspensionskonzentrat, das 2,5% der Verbindung Nr. 19 enthielt, wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 erhalten, jedoch mit der Ausnahme, dass eine  $\alpha$ -Olefin-sulfonsäure (RIBORAN 440, Lion Co., Ltd.) anstelle von Calciumligninsulfonat (SAN-EKISU P-201) verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 3

Ein benetzbares Pulver, das 2,5% der Verbindung Nr. 19 enthielt, wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 17 erhalten, jedoch mit der Ausnahme, dass ein Polyoxyethylenfettamidäthersulfat (NISSAN-SAN-AMIDO, Nippon Oils and Fats Co., Ltd.) anstelle des Kondensationsprodukts zwischen Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd (New Kalgen 207) verwendet wurde.

Testbeispiel 1Test zur Bestimmung der herbiziden Wirkung und der Phytotoxizität

Ein Kunststoff-Topf mit einem Durchmesser von 12 cm und einer Höhe von 12 cm wurde mit gesiebter Hochlanderde gefüllt und besät mit Weizen (WH), Labkraut (Galium aparine, GA) und Pfauenaug-Ehrenpreis (Veronica persica, BS), wobei die Tiefe der abdeckenden Erde auf 1 cm eingestellt wurde, und diese Pflanzen wurden in einem Gewächshaus wachsen gelassen. Als der Weizen bis zu dem Blattstadium 3 gewachsen war und das Labkraut (GA) und der Pfauenaug-Ehrenpreis (BS) bis zum Blattstadium 1 gewachsen waren, wurde eine flüssige Chemikalie, die eine vorgegebene Konzentration jedes der in den Beispielen und in den Vergleichsbeispielen angegebenen beispielhaften Präparate enthielt, auf den Stengel und die Blätter in einem Sprühvolumen von 300 l pro Hektar gleichmässig aufgesprüht unter Verwendung einer Napsack-Sprühvorrichtung.

Nach dem Behandeln mit dem Präparat wurden die Pflanzen 14 Tage lang in dem Gewächshaus wachsen gelassen und die Phytotoxizität gegenüber Weizen und die herbizide Wirkung auf die Unkräuter wurden visuell beurteilt in dem Bereich von 0 (keine Phytotoxizität oder keine herbizide Wirkung) bis 100 (vollständige Abtötung). Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

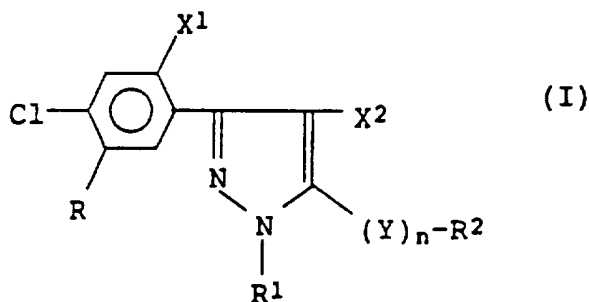
Tabelle II

	Beispiel Nr.	Dosierung g/ha	Weizen- Phytotoxizität	herbizide Wirkung auf	
				GA	BS
5	Beispiel 1	5	0	100	100
		10	2	100	100
10	Beispiel 2	5	0	100	100
		10	3	100	100
	Beispiel 3	5	0	100	100
		10	2	100	100
15	Beispiel 4	5	0	100	100
		10	1	100	100
	Beispiel 5	5	0	100	100
20		10	2	100	100
	Beispiel 6	5	2	100	100
		10	7	100	100
25	Beispiel 7	5	0	100	100
		10	2	100	100
	Beispiel 8	5	0	100	100
30		10	3	100	100
	Vgl.-Beispiel 1	5	25	100	100
		10	40	100	100
	Vgl.-Beispiel 2	5	25	100	100
35		10	40	100	100
	Vgl.-Beispiel 3	5	20	100	100
		10	30	100	100

40 Wie aus der Tabelle II klar hervorgeht, weisen die herbiziden Zusammensetzungen, die ein oder mehr erfindungsgemässe spezifische, anionische, oberflächenaktive Agentien enthalten, eine ausgeprägte herbizide Wirkung auf Unkräuter beim Aufgehen während der Weizen-Ernte und eine verminderte Toxizität gegenüber Weizen auf.

#### 45 Patentansprüche

1. Herbizide Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie als aktive(n) Bestandteil(e) (Wirkstoff(e)) mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus den 3-substituierten Phenylpyrazolderivaten der allgemeinen Formel



65 worin bedeuten:

## CH 686 210 A5

R  $-Y^1-R^3$  (worin  $R^3$  für eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_6$ -Halogenalkylgruppe, eine  $C_2-C_6$ -Alkenylgruppe oder eine  $C_2-C_6$ -Alkylgruppe und  $Y^1$  für  $-O-$  oder  $-S-$  stehen),  $-Y^2CH(R^4)CO-OR^5$  (worin  $R^4$  für ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe,  $R^5$  für ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_6$ -Halogenalkylgruppe, eine  $C_2-C_6$ -Alkenylgruppe oder eine  $C_2-C_6$ -Alkylgruppe und  $Y^2$  für  $-O-$ ,  $-S-$  oder  $-NH-$  stehen)  $-COOCH(R^4)CO-Y^1R^5$  (worin  $R^4$ ,  $R^5$  und  $Y^1$  wie oben definiert sind) oder  $-COOR^6$  (worin  $R^6$  für eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_2-C_6$ -Alkenylgruppe oder eine  $C_2-C_6$ -Alkylgruppe steht),

$R^1$  eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe,

$R^2$  ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_6$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1-C_6$ -Halogenalkylgruppe,

$X^1$  und  $X^2$ , die gleich oder verschieden sein können, Halogenatome,

$Y$   $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$  oder  $-SO_2-$  und

$n$  die Zahl 0 oder 1,

sowie ausserdem als Zusatz(Zusätze) mindestens ein anionisches oberflächenaktives Agens (Surfactant), ausgewählt aus der Gruppe der Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfate, Polyoxyethylenstyrylphenylätherphosphate, Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfonate, Polyoxyethylenstyrylphenyläthercarbonate,  $C_8-C_{18}$ -Alkylsulfate, Ligninsulfonate, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonat und Formaldehyd, Phenylsulfonate, Polycarbonate, Kondensationsprodukte von Kresol und Formaldehyd und Fettsäurealkyltaurine enthält.

2. Herbizide Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das(die) anionische(n) oberflächenaktive(n) Agens(Agentien) ausgewählt wird (werden) aus der Gruppe, die besteht aus Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfaten, Polyoxyethylenstyrylphenylätherphosphaten, Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfonaten und Polyoxyethylenstyrylphenyläthercarbonaten.

3. Eine herbizide Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das(die) anionische(n) oberflächenaktive(n) Agens(Agentien) aus der Gruppe ausgewählt ist (sind), die Polyoxyethylenstyrylphenyläthersulfaten und Polyoxyethylenstyrylphenylätherphosphaten enthält, oder eine Mischung davon ist.

4. Herbizide Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das(die) anionische(n) oberflächenaktive(n) Agens(Agentien) darin enthalten ist (sind), in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile der herbizide Zusammensetzung.