



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 651 446 A5

⑤① Int. Cl.⁴: A 01 N 37/22
A 01 N 43/46

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 4622/82

㉓ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

㉒ Anmeldungsdatum: 30.07.1982

㉔ Patent erteilt: 30.09.1985

㉕ Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1985

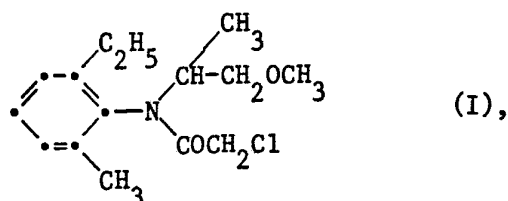
㉗ Erfinder:
Bellucci, Sergio, Dr., Wallbach
Quadranti, Marco, Dr., Brugg AG

㉘ **Mittel und Verfahren zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern in trocken oder in Wasser wachsenden Reiskulturen.**

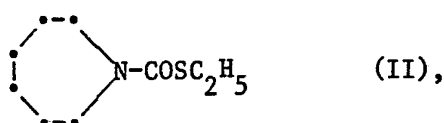
㉙ Ein synergistisch wirkendes Mittel zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern in trocken- oder in Wasser wachsendem Reis besteht neben inerten Zusatzstoffen aus einer wirksamen Menge eines Gemisches der Herbizide 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2"-methoxy-1"-methyläthyl)-acet-O-toluidid, und S-Äthyl-hexahydro-1H-azepin-1-carbothioat, dem zwecks Erhöhung der Toleranz gegenüber Reis als Gegenmittel 2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin zugesetzt werden kann.

PATENTANSPRÜCHE

1. Synergistisch wirkendes Mittel zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern in trocken oder in Wasser wachsenden Reiskulturen, dadurch gekennzeichnet, dass es neben inerten Zusatzstoffen als Wirkstoff eine Mischung bestehend aus dem Herbizid 2-Chlor-6-äthyl-N-(2''-methoxy-1''-methyläthyl)-acet-o-toluidid der Formel I

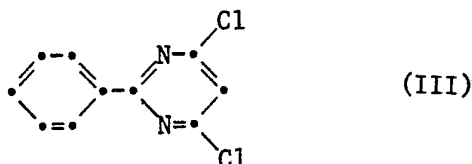


und dem Herbizid S-Äthyl-hexahydro-azepin-1-carbothioat der Formel II



enthält.

2. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es neben inerten Zusatzstoffen als Wirkstoff eine Mischung bestehend aus den Herbiziden der Formeln I und II sowie, zur Erhöhung der Toleranz des Reises gegen diese Herbizide, das Gegenmittel 2-Phenyl-4,6-dichlor-pyrimidin der Formel III



enthält.

3. Mittel gemäss Patentanspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis der Komponenten I und II, bezogen auf das Gewicht, 1:1 bis 1:30 beträgt.

4. Mittel gemäss Patentanspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis der Komponenten I und II, bezogen auf das Gewicht, 1:5 bis 1:20 beträgt.

5. Verfahren zur selektiven Unkrautbekämpfung in trocken oder in Wasser wachsenden Reiskulturen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturen pre- oder post-emergent mit einer wirksamen Menge eines Mittels gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 4 behandelt.

6. Verfahren zur selektiven Unkrautbekämpfung, dadurch gekennzeichnet, dass man Reissamen oder die Anbaufläche des Reises vor der Saat mit einer wirksamen Menge eines Mittels gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 4 behandelt.

7. Reissamen, behandelt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 6.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein synergistisch wirkendes Mittel, welches eine herbizide Wirkstoffkombination enthält, die sich hervorragend zur selektiven Bekämpfung

von Unkräutern in trocken oder in Wasser wachsenden Reiskulturen eignet, sowie ein Verfahren zur selektiven Unkrautbekämpfung mit dieser Kombination.

Sowohl in trocken als auch in überfluteten Reisfeldern tritt bereits kurz nach der Saat ein starker Befall durch Unkräuter auf. Der günstigste Zeitpunkt zur Bekämpfung dieser Unkräuter ist kurz nach der Saat des Reises. Man hat versucht, die Unkräuter durch eine Frühbehandlung des Feldes mit herbiziden Mitteln zu bekämpfen. Mit den bisher für diesen Zweck verwendeten Herbiziden konnte das Problem jedoch nicht zufriedenstellend gelöst werden. Da die jungen Reispflanzen gegen phytotoxische Einflüsse ausserordentlich empfindlich sind, besteht bei Verwendung von Herbiziden mit starker Wirkung gegen Unkräuter stets die Gefahr einer Schädigung der Reispflanze. Bei Verwendung schwächerer Herbizide, bei denen die Gefahr einer Schädigung der Reispflanze nicht mehr besteht, gelingt es nicht, die Unkräuter vollständig zu beseitigen. Auch sind die bisher verwendeten Herbizide bezüglich Wirkungsspektrum, Wirkungsdauer und Aktivität nicht genügend an die speziellen Gegebenheiten bei der Unkrautbekämpfung in Reis angepasst. Eine derartige Anpassung ist u. a. auch deshalb schwierig, weil der Wildreis (engl. «Red Rice», *Oryza sativa* L.), der in Nord- und Südamerika zu einem der wichtigsten Problemunkräuter geworden ist, botanisch mit dem Kulturreis (*Oryza sativa* L.) praktisch identisch ist. Die biologischen und physiologischen Eigenschaften von Wildreis und Kulturreis sind daher sehr ähnlich und es ist schwierig, Herbizide zu finden, mit denen die selektive Bekämpfung des Wildreises möglich ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein synergistisch wirkendes Mittel, welches eine herbizide Wirkstoffkombination bestehend aus 2-Chlor-6-äthyl-N-(2''-methoxy-1''-methyläthyl)-acet-O-toluidid «Metolachlor» und S-Äthyl-hexahydro-1-H-azepin-1 carbothioat «Molinate» neben inerten Zusatzstoffen enthält und der man zwecks Erhöhung der Verträglichkeit gegenüber dem Reis als Gegenmittel 2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin zugeben kann.

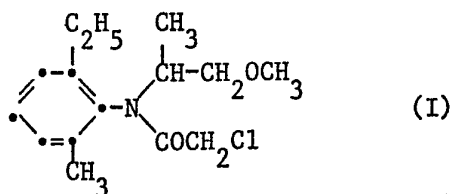
Es wurde gefunden, dass der «Red-Rice» gegenüber dem «Molinate» empfindlicher ist als der Kulturreis bei nicht immer befriedigender Herbizidwirkung. «Metolachlor» weist eine hervorragende Wirkung gegen die im Reis vorkommenden Gräser und Cyperaceen, z. B. gegen *Echinochloa crus galli*, *Bracharia plantaginea*, *Cyperus esculentus*.

«Metolachlor» hat zugleich den Vorteil, dass es über dem Boden wirkt, d. h. es weist eine Dauerwirkung auf. Dadurch werden Unkräuter, die erst nach der Applikation auflaufen, ebenfalls bekämpft. Sowohl mit «Metolachlor» wie mit «Molinate» sind beim Reis Toleranzprobleme beobachtet worden, wenn sie allein angewendet werden.

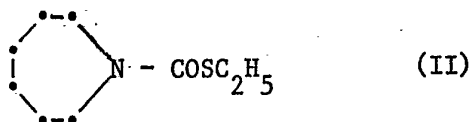
Es hat sich gezeigt, dass durch die Erniedrigung der Dosen der Wirkstoffe ein synergistischer Effekt der Herbizidwirkung gegen wichtige Reisunkräuter erreicht werden konnte.

Erstaunlich dabei war die Feststellung, dass bei den eingesetzten Dosierungen der Herbizide, eine echte synergistische Wirkungsverstärkung erreicht wurde. Ferner gelingt es durch Beimischen oder Zugeben von 2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin als Gegenmittel (Antidote oder Safener) die Toleranz des Reises gegen dieses Herbizidgemisch merklich zu erhöhen, ohne dass dadurch die Herbizidwirkung oder der synergistische Effekt herabgesetzt worden wäre. Der «Red-Rice» wird dabei erfolgreich bekämpft.

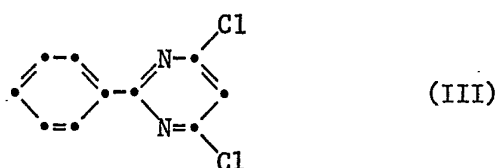
Das erfindungsgemässe synergistisch wirkende Mittel enthält demnach neben inerten Zusatzstoffen als Wirkstoff eine Mischung bestehend aus dem Herbizid 2-Chlor-6-äthyl-N-(2''-methoxy-1''-methyläthyl)-acet-O-toluidid, «Metolachlor» der Formel I



und dem Herbizid S-Äthyl-hexahydro-azepin-1-carbothioat, «Molinate» der Formel II



und gegebenenfalls als Gegenmittel 2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin der Formel III



Der Wirkstoff der Formel I 2-Chlor-6'-äthyl-N-(2''-methoxy-1''-methyl-äthyl)-acet-O-toluidid ist bekannt, z. B. aus der DOS 2 328 340, dem britischen Patent No. 1 438 312 oder dem USP 4 168 965. Er eignet sich als selektives Herbizid in Getreide, aber auch in Reis. Es handelt sich um ein vom Wirkungsspektrum her gesehen interessantes Herbizid, das jedoch bisher noch nicht optimal eingesetzt werden konnte.

Der Wirkstoff der Formel I kann als Racemat oder als optisch aktive R- und S-Form vorliegen.

Der Wirkstoff der Formel II S-Äthyl-hexahydro-azepin-1-carbothioat ist ebenfalls bekannt, z. B. aus dem US Patent No. 3 189 786. Er wird als Herbizid im Reis gegen breitblättrige und grasartige Unkräuter in Aufwandmengen von 2-4 kg pro Hektar eingesetzt sowohl im Vor- wie im Nachauflaufverfahren, möglichst zu einem Zeitpunkt wo die Reiskultur noch nicht oder nicht mehr überflutet ist. Siehe dazu «The Pesticide Manual» S. 369, British Crop Protection Council, 5th Ed. 1977.

Der Wirkstoff der Formel III schliesslich 2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin wirkt als Gegenmittel oder Antidote zum Chloracetanilid der Formel I und vermag spezifisch die Toleranz von Reis und anderen getreideartigen Kulturpflanzen gegenüber der phytotoxischen Wirkung dieses Herbizides zu verringern, ohne dass dabei die Herbizidwirkung allgemein verringert würde. Man kann so einerseits höhere Herbizidmengen einsetzen, um auch widerstandsfähige Unkräuter zu bekämpfen, andererseits ist es möglich, durch den Zusatz des Gegenmittels den Schaden, den eine zufällige Überdosierung des Herbizidgemisches verursachen könnte, zu verhindern oder aber zu vermindern.

Das Gegenmittel der Formel III kann der Mischung der Herbizide der Formeln I und II beigemischt werden. Es kann für sich allein vor oder nach dem Herbizidgemisch appliziert werden. Am vorteilhaftesten ist es jedoch, wenn man eine wirksame Menge des Gegenmittels durch Behandeln der Reissamen auf diese aufbringt (Samenbeizung). Schliesslich ist es auch möglich, dass man die Reissamen z. B. während des Vorkeimens im Wasser mit einer wirksamen Menge Gegenmittel versieht, welcher Vorgang als Samenquellung bekannt ist.

Durch die Kombination der Wirkstoffe wird eine höhere Phytotoxizität gegen Unkräuter erreicht, als die blosser Addition der Einzelwirkungen erwarten lässt. Die Schädigung gegen die Reiskulturen hingegen wird nicht synergistisch erhöht, so dass eine breitere Sicherheitsmarge gegenüber der Kultur bei der Anwendung gegeben ist als bei der Verwendung der Einzelwirkstoffe zur Erzielung der gleichen Wirkung gegen die Unkräuter. Andererseits genügen zur Erreichung des gleichen herbiziden Effektes gegen Unkräuter kleinere Aufwandmengen an Wirkstoff, was wiederum zu Verringerung der Phytotoxizität auf die Kultur führt.

Das Gemisch kann als solches in die Kultur appliziert werden oder es kann jede Komponente einzeln abgegeben werden. Das Gegenmittel wird vorzugsweise als Samenbeizung angewendet. Schliesslich ist es auch möglich, das gesamte Herbizid- respektive Herbizid-Gegenmittel-Gemisch auf die Reiskörner zu bringen in einem Samenbeiz-Verfahren und das Wirkstoffgemisch so zur Applikation zu bringen.

Mit der erfindungsgemässen Mischung werden vor allem folgende wichtige Reisunkräuter nachhaltig bekämpft:

Alternanthera phyloxeroides	Lindernia pyxidaria
Ammannia spp.	Limncharis flava
Bidens sp.	Lobelia sp.
Boerhaavia erecta	Ludwigia angustifolia
Callitriche sp.	Ludwigia prostrata
Cyperus compactus	Ludwigia repens
Cyperus difformis	Marsilea crenata
Cyperus diffus	Marsilea minuta
Cyperus iria	Melampodium sp.
Cyperus microiria	Monochoria vaginalis
Cyperus serotinus	Nymphaea stellata
Digitaria sanguinalis	Oenanthe javanica
Dopatrium junceum	Paspalum dilatatum
Echinochloa colonum	Palpalum distichum
Echinochloa crus-galli	Paspalum esrobiculatum
Eclipta alba	Polygonum spp.
Elatine orientalis	Polytrias amaura
Elatine triandra	Portulaca oleracea
Eleocharis acicularis	Potamogeton spp.
Eleocharis atropurpureus	Rotala indica
Eriocaulon cinereum	Sagittaria pygmaea
Eriocaulon sieboldianum	Scirpus lateriflorus
Fimbristylis miliacea	Scirpus maritimus
Ixophorus unisetus	Sphenoclea zeylanica
Leptochloa chinensis	Trianthema portulacastrum
Leptochloa filiformis	Vandellia sp.

Das Mengenverhältnis (Gewicht) der Komponenten I und II kann in weiten Grenzen variiert werden, und liegt in der Regel im Bereich von 1:1 bis 1:30. Vorzugsweise beträgt das Mengenverhältnis der Komponenten I und II 1:5 bis 1:20. Die Gesamtaufwandmenge beider Wirkstoffe zusammen beträgt in der Regel 3 bis 8 kg/ha. Das Gegenmittel der Formel III wird bei der Samenbeizung im allgemeinen in Mengen von 0,1-10 g pro kg Samen benötigt. Die bevorzugte Menge liegt zwischen 1 und 2 Gramm. Falls das Gegenmittel kurz vor der Aussaat durch Samenquellung appliziert werden soll, werden Gegenmittel-Lösungen, welche den Wirkstoff in einer Konzentration von 1-10 000 ppm, verwendet.

In einem solchen Konzentrationsbereich der Anwendung des erfindungsgemässen Mittels lässt sich praktisch keine oder nur geringe Schädigung auf die Reiskulturen feststellen, während Ungräser und Unkräuter schon bei niedrigen Konzentrationen praktisch total absterben.

Vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemässen Mittels, also ein Verfahren zur selekti-

ven Unkrautbekämpfung in Reiskulturen unter Anwendung des Mittels, wobei das erfindungsgemäße Mittel pre- und postemergent angewendet wird. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Mittel preemergent angewendet.

Das erfindungsgemäße Mittel mit der neuen Wirkstoffkombination enthält neben den genannten Wirkstoffen noch geeignete Träger- und/oder andere Zuschlagstoffe. Diese können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen wie z. B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Bindemittel oder Düngemitteln. Geeignete Anwendungsformen sind daher z. B. Emulsionskonzentrate, direkt versprühbare oder verdünnbare Lösungen, verdünnte Emulsionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, Stäubemittel, Granulate, auch Verkapselungen in z. B. polymeren Stoffen. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt.

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 C_8 bis C_{12} , wie z. B. Xylogemische 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 epoxierte Pflanzenöle wie epoxiertes 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 Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände verwendet werden.

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

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

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren (C_{10} – C_{22}), 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-aurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sogenannte synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate 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 Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8–22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z. B. die Na-, Ca- oder Triäthanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

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 Polyglykolätherderivate 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 Propylenglykoleinheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyäthoxyäthanol, Ricinusölpolyglykoläther, Polypropylen-Polyäthylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyäthoxyäthanol, 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 Benzylidi(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, 1979.

Sisley and Wood, «Encyclopedia of Surface Active Agents», Chemical Publishing Co., Inc. New York, 1964.

Der Wirkstoffgehalt in handelsfähigen Mitteln liegt zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 80 Gewichtsprozent.

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

Lösungen

65 Aktiver Wirkstoff:	9 bis 95%, vorzugsweise 10 bis 80%
Lösungsmittel:	95 bis 5%, vorzugsweise 90 bis 0%
oberflächenaktives Mittel:	1 bis 30%, vorzugsweise 2 bis 20%.

Emulgierbare Konzentrate

Aktiver Wirkstoff: 10 bis 50%, bevorzugt 10 bis 40%
 oberflächenaktives Mittel: 5 bis 40%, bevorzugt 10 bis 20%
 flüssiges Trägermittel: 20 bis 93%, vorzugsweise 40 bis 80%.

Stäube

Aktiver Wirkstoff: 0,5 bis 10%, vorzugsweise 2 bis 8%
 festes Trägermaterial: 99,5 bis 90%, vorzugsweise 98 bis 92%.

Suspensionskonzentrate

Aktiver Wirkstoff: 5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%
 Wasser: 94 bis 25%, vorzugsweise 90 bis 30%
 oberflächenaktives Mittel: 1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%.

Benetzbare Pulver

Aktiver Wirkstoff: 5 bis 90%, vorzugsweise 10 bis 80% und insbesondere 20 bis 60%
 oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%
 festes Trägermaterial: 5 bis 90%, vorzugsweise 30 bis 70%.

Granulate

aktiver Wirkstoff: 0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%
 festes Trägermaterial: 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 Formel II z. B. Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Fungistatika, Bakteriostatika oder Nematizide zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums enthalten.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Herbiziden immer dann vor, wenn die herbizide Wirkung der Wirkstoffkombination I + II grösser ist als die Summe aus der Wirkung der einzeln applizierten Wirkstoffe.

Das zu erwartende Pflanzenwachstum E für eine gegebene Kombination zweier Herbizide kann (vgl. COLBY, S.R., «Calculating synergistic and antagonistic response of herbi-

cide combinations», Weeds 15, Seiten 20–22, 1967) wie folgt berechnet werden:

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

Dabei bedeuten:

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

Y = Prozent Wachstumshemmung bei Behandlung mit einem Herbizid II 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 + II bei einer Aufwandmenge von p + q kg Wirkstoffmenge pro Hektar.

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

Der synergistische Effekt der Kombinationen der Wirkstoffe I und II wird in den folgenden Beispielen demonstriert.

Um die synergistische Wirkung der Wirkstoffkombinationen hervorzuheben, sind nachfolgend die biologischen Resultate gegen die ausgesuchte Testpflanze «Red-Rice» unter Gewächshausbedingungen aufgeführt.

Beispiel 1

Versuch in trocken gesättem Reis, dessen Anbaufläche nachher überflutet wird. Applikation des Herbizidgemisches durch Tankmischung auf dem noch trockenen Boden, Applikation des Gegenmittels durch Saatbeizung.

Reissamen der Sorte «Labelle» werden mit dem Gegenmittel 2-Phenyl-4,6-dichlor-pyridin in einen Glasbehälter gemischt. Samen und Produkt werden durch Schütteln und Rotation gut zusammengemischt. Dann werden Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) mit sandiger Lehmerde gefüllt und die gebeizten Samen sowie «Red Rice» und Echinochloa crus galli werden eingesät. Nach dem Bedecken des Samens werden die Gemische von Metolachlor und Molinate in einer verdünnten Lösung auf die Bodenoberfläche versprüht. Etwa 20 Tage nach der Saat (3-Blattstadium der Reispflanzen) wird die Bodenoberfläche mit 4 cm Wasser-Höhe beschichtet. 14 Tage nach der Herbizidapplikation wird die relative Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenzen dienen dabei die mit den Herbiziden allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Wachstum).

Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle zusammengefasst.

Wirkstoffgemisch		Aufwandmenge	relative Schutzwirkung		Echinochloa
			Reis «Labelle»	«Red Rice»	crus galli
I	«Metolachlor»	0,125 kg/ha			
II	«Molinate»	6 kg/ha	25%	0%	0%
III	2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin	2 g/kg Samen			
I		0,25 kg/ha			
II		6 kg/ha	63%	0%	0%
III		2 g/kg Samen			
I		0,5 kg/ha			
II		6 kg/ha	13%	0%	0%
III		2 g/kg Samen			

Tabelle (Fortsetzung)

Wirkstoffgemisch	Aufwandmenge	relative Schutzwirkung Reis «Labelle»	«Red Rice»	Echinochloa crus galli
I	0,125 kg/ha			
II	8 kg/ha	25%	0%	0%
III	2 g/kg Samen			
I	0,25 kg			
II	8 kg/ha	50%	0%	0%
III	2 g/kg Samen			
I	0,5 kg/ha			
II	8 kg/ha	13%	0%	0%
III	2 g/kg Samen			

Gleichartige Ergebnisse wurden erzielt, wenn das Herbizidgemisch I + II vor der Saat in den Boden eingearbeitet wurde (3–4 cm) was in der Praxis einer «pre-plant-incorporated» (ppi) Applikations-Methode entspricht.

Beispiel 2

Versuch zur Ermittlung der synergistischen Herbizidwirkung vom Gemisch «Metolachlor» und «Molinate» in wässriger Anbaufläche in trocken gesättem und später überflutetem Reis.

Samen von «Red Rice» und von Echinochloa crus galli werden in mit sandiger Lehmerde gefüllte Container (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) gesät. Nach Bedecken des Samens werden die Herbizide «Metolachlor» oder «Molinate» oder Gemische davon in einer verdünnten Lösung auf die Bodenfläche versprüht. Etwa 20 Tage nach der Saat, wenn die Pflänzchen das 3-Blattstadium erreicht haben, wird die Bodenoberfläche mit 4 cm Wasser-Höhe beschichtet. 14 Tage nach der Herbizidapplikation wird der Zustand der Versuche ausgewertet und das Wachstum der Pflanzen in % angegeben. Normaler Wuchs von Kontrollpflanzen = 100% Wachstum oder 0% Herbizidwirkung. Abgestorbene Pflanzen = 100% Herbizidwirkung oder 0 oder 1% Wachstum.

Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle zusammengefasst.

Wirkstoff oder Wirkstoffgemisch	Aufwandmenge	Herbizidwirkung «Red Rice»
25 I «Metolachlor»	0,125 kg/ha	50%
I «Metolachlor»	0,5 kg/ha	75%
II «Molinate»	6 kg/ha	75%
II «Molinate»	8 kg/ha	75%
30 I + II	0,125 + 8 kg/ha	88%
I + II	0,5 + 6 kg/ha	100%

Gleichartige Ergebnisse wurden erzielt, wenn das Herbizidgemisch I + II vor der Saat in den Boden eingearbeitet wurde (3–4 cm), was in der Praxis einer «pre-plant-incorporated» (ppi) Applikationsmethode entspricht.

Zur Demonstration des synergistischen Effektes werden die gemessenen und die nach Colby berechneten Wachstumswerte verglichen. Da die beobachteten Wachstumswerte für «Red Rice» grösser sind als die nach Colby berechneten, liegt Synergismus vor.

Pflanze	Herbizidgemisch	herbizide Wirkung erwarteter Wert	gemessener Wert
«Red Rice»	I «Metolachlor 0,125 kg/ha II Molinate 8 kg/ha	78	88
«Red Rice»	I 0,5 kg/ha II 6 kg/ha	94	100

55

Beispiel 3

Versuch mit Trockenreis. Der Reis wird trocken gesät und bleibt ausser bei natürlichen Regenfällen im trockenen Boden. Das Herbizidgemisch wird als Tankmischung auf den trockenen Boden appliziert. Das Gegenmittel wird durch Samenbeizung aufgetragen.

Reissamen der Sorte Labelle werden mit dem Gegenmittel 2-Phenyl-4,6-dichlor-pyrimidin in einen Glasbehälter gemischt. Samen und Produkt werden durch Schütteln und Rotation gut zusammengemischt. Anschliessend werden Pla-

stikcontainer (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) mit sandiger Lehmerde gefüllt und die gebeizten Samen werden 60 eingesät. Nach dem Bedecken des Samens wird das Gemisch der Herbizide «Metolachlor» und «Molinate» auf die Bodenoberfläche versprüht. 14 Tage nach der Saat wird die relative Schutzwirkung des Antidots in Prozent bonitiert. Als Referenz dienen dabei die mit den Herbiziden allein behandelten Pflanzen (keine Schutzwirkung) sowie die vollständig unbehandelte Kontrolle (100% Schutzwirkung).

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Wirkstoffgemisch		Aufwandmenge	relative Schutzwirkung Reis «Labelle»	«Red Rice»	Echinochloa crus galli
I	«Metolachlor»	0,125 kg/ha			
II	«Molinate»	6 kg/ha	25%	0%	0%
III	2-Phenyl-4,6-dichlorpyrimidin	2 g/kg Samen			
I		0,25 kg/ha			
II		6 kg/ha	63%	0%	0%
III		2 g/kg Samen			
I		0,5 kg/ha			
II		6 kg/ha	13%	0%	0%
III		2 g/kg Samen			
I		0,125 kg/ha			
II		8 kg/ha	25%	0%	0%
III		2 g/kg Samen			
I		0,25 kg			
II		8 kg/ha	50%	0%	0%
III		2 g/kg Samen			
I		0,5 kg/ha			
II		8 kg/ha	13%	0%	0%
III		2 g/kg Samen			

Gleichartige Ergebnisse wurden erzielt, wenn das Herbizidgemisch I + II vor der Saat in den Boden eingearbeitet wurde (3–4 cm) was in der Praxis einer «pre-plant-incorporated» (ppi) Applikations-Methode entspricht.

die gemessenen und die nach Colby berechneten Wachstumswerte verglichen. Da die beobachteten Wachstumswerte für «Red Rice» grösser sind als die nach Colby berechneten, liegt Synergismus vor.

Beispiel 4

Versuch zur Ermittlung der synergistischen Wirkung von «Metolachlor» und «Molinate» auf trockener Anbaufläche.

Samen von «Red Rice» und von Echinochloa crus galli werden in mit sandiger Lehmerde gefüllte Plastikcontainer (47 cm lang, 29 cm breit und 24 cm hoch) gesät. Nach dem Bedecken des Samens werden die Herbizide «Metolachlor» und «Molinate» je einzeln und als Mischungen auf die Bodenfläche versprüht. 14 Tage nach der Saat wird der Versuch ausgewertet und der Zustand der Pflanzen in % angegeben.

Normaler Wuchs von Kontrollpflanzen = 0% Herbizidwirkung oder 100% Wachstum. Abgestorbene Pflanzen = 0 oder 1% Wachstum oder 100% Herbizidwirkung. Die Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle zusammengefasst.

Pflanze	Herbizidgemisch	Pflanzenwuchs erwarteter Wert	gemessener Wert
«Red Rice»	I «Metolachlor 0,25 kg/ha II Molinate 6 kg/ha	78	88
«Red Rice»	I 0,5 kg/ha II 8 kg/ha	94	100

Formulierungsbeispiele

Beispiel 5

Formulierungsbeispiele für synergistische Wirkstoffgemische der Formeln I und II (% = Gewichtsprozent)

Wirkstoff oder Wirkstoffgemisch	Aufwandmenge	Herbizidwirkung «Red Rice»
I «Metolachlor»	0,125 kg/ha	50%
I «Metolachlor»	0,5 kg/ha	75%
II «Molinate»	6 kg/ha	75%
II «Molinate»	8 kg/ha	75%
I + II	0,125 + 8 kg/ha	88%
I + II	0,5 + 6 kg/ha	100%

a) Spritzpulver	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff I und II	10%	20%	5%	30%
Wirkstoff II (und III)	10%	40%	15%	30%
Na-Ligninsulfonat	5%	5%	5%	5%
Na-Laurylsulfat	3%	–	3%	–
Na-Diisobutylphthalinsulfonat	–	6%	–	6%
Octylphenolpolyäthylenglykoläther 7–8 Mol AeO	–	2%	–	2%
Hochdisperse Kieselsäure	5%	27%	5%	27%
Kaolin	67%	–	67%	–

Gleichartige Ergebnisse wurden erhalten, wenn das Herbizidgemisch I + II vor der Saat in den Boden eingearbeitet wurde (3–4 cm), was in der Praxis einer «pre-plant-incorporated» (ppi) Applikationsmethode entspricht.

Zur Demonstration des synergistischen Effektes werden

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	5%	5%	12%
Wirkstoff II (und III)	5%	20%	13%
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol AeO)	3%	3%	3%
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3%	3%	2%
Ricinusölpolyglykoläther (36 Mol AeO)	4%	4%	4%
Cyclohexanon	30%	30%	31%
Xylolgemisch	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	2%	4%	2%	4%
Wirkstoff II (und III)	3%	4%	4%	8%
Talkum	95%	—	94%	—
Kaolin	—	92%	—	88%

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

d) Extruder Granulat	a)	b)	c)
Wirkstoff I	5%	3%	5%
Wirkstoff II (und III)	5%	7%	15%
Na-Ligninsulfonat	2%	2%	2%
Carboxymethylcellulose	1%	1%	1%
Kaolin	87%	87%	77%

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

e) Umhüllungs-Granulat	a)	b)
Wirkstoff I	1,5%	3%
Wirkstoff II (und III)	1,5%	5%
Polyäthylenglykol (MG 2000)	3%	3%
Kaolin	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.

f) Suspensions-Konzentrat	a)	b)
Wirkstoff I	20%	20%
Wirkstoff II (und III)	20%	40%
Äthylenglykol	10%	10%
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther (15 Mol AeO)	6%	6%
Na-Ligninsulfonat	10%	10%
Carboxymethylcellulose	1%	1%
37%ige Wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2%	0,2%
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8%	0,8%
Wasser	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.