



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **253 171 A1**

4(51) **A 01 N 37/34**
A 01 N 31/08
A 01 N 25/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) **WP A 01 N / 295 124 6**

(22) **09.10.86**

(44) **13.01.88**

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Wicke, Gerhard, Dr. agr. Dipl.-Landw.; Richter, Lothar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Lezius, Waldemar, Dipl.-Agr.-Ing.; Schluckwerder, Helga; Kneis, Jonna, Dipl.-Biol.; Schütte, Horst-Robert, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Schneider, Bernd, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Koch, Bernd, Dipl.-Chem.; Ohmann, Erich, Dr. habil. Dipl.-Biol.; Jacob, Friedrich, Prof. Dr. sc. Dipl.-Biol., DD

(54) **Herbizide Mittel**

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Mittel für die Land- und Forstwirtschaft sowie den Gartenbau vorzugsweise zur Bekämpfung von dikotylen Unkräutern in Getreide- und Gräserkulturen. Ziel der Erfindung ist die Anwendung von speziellen Lösungsmittelkombinationen als Ethansäurealkylester und oberflächenaktiven Stoffen zur Herstellung von Emulsionskonzentraten mit 4-Hydroxybenzonitrilen, bevorzugt Bromoxynil.

Patentanspruch:

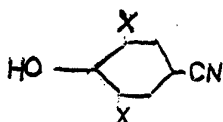
1. Herbizide Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 4-Hydroxybenzonitrile in Form von Emulsionskonzentration enthalten.
2. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als 4-Hydroxybenzonitril das 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (Bromoxynil) eingesetzt wird.
3. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Emulsionskonzentrate solche Lösungsmittel eingesetzt werden, die eine herbizidverstärkende Wirkung für Bromoxynil besitzen.
4. Herbizide Mittel nach Anspruch 1 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die herbizidverstärkenden Lösungsmittel Ethansäurealkylester sind.
5. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, 3 + 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ethansäurealkylester eine Kettenlänge zwischen 4 und 12 besitzen.
6. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von 4-Hydroxybenzonitrilen als Wirkstoffe zu den Ethansäurealkylestern als Lösungsmittel 1:0,25 bis 1:19, bevorzugt 1:1,5 bis 1:3, beträgt.
7. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis von 4-Hydroxybenzonitrilen als Wirkstoffe zu grenzflächenaktiven Stoffen 1:19 bis 1:0,5, bevorzugt 1:2 bis 1:5, beträgt.
8. Herbizide Mittel nach Anspruch 1, 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil an 4-Hydroxybenzonitrilen 5–30%, bevorzugt 10–25%, ausmacht.
9. Verfahren zur Anwendung von herbiziden Mitteln nach Anspruch 1–8, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese im Voraufbau und Nachaufbau in landwirtschaftlichen, gärtnerischen und Forstkulturen, vorzugsweise in Getreidekulturen und Futtergräsern, gegen aufgelaufene dikotyle Unkräuter zum Einsatz kommen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Anwendungsgebiete sind die Land- und Forstwirtschaft sowie der Gartenbau.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

4-Hydroxybenzonitrile der allgemeinen Formel



X = Halogen

sind bekannte Herbizide, die weltweit zur Bekämpfung einjähriger dikotiler Unkräuter eingesetzt werden. Die bekanntesten Vertreter sind das 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril (Bromoxynil) und das 3,5-Dijod-4-hydroxybenzonitril (Ioxynil) (DD 33344). Die Verwendung erfolgt vorteilhafterweise in Form von Derivaten wie Estern oder Salzen (DD 233066, FR 2533804), um die biologische Wirksamkeit zu erhöhen. Die Formulierung dieser Derivate erfolgt in den üblichen Formulierungsarten als Konzentrat (DD 42052) oder Emulsionskonzentrate (DD 33344).

Als Lösungsmittel zur Herstellung der Emulsionskonzentrate (EC) sind die bekannten Lösungsmittel wie z. B. Alkohole, Ketone, Isophoron, Aromaten, DMF bekannt. Die Verwendung von Aminophosphonsäureestern als Lösungsmittel für 4-Hydroxybenzonitrile ist in der Patentliteratur beschrieben (DD 223624). Als Tenside werden allgemein nichtionogene Emulgatoren bevorzugt. Durch die erforderliche Derivatisierung und der damit direkt in Zusammenhang stehenden niedrigen Konzentration an Wirkstoff im Präparat sind erhebliche Umweltbelastungen zur Erzielung einer guten biologischen Wirksamkeit erforderlich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von flüssigen Formulierungen der Hydroxybenzonitrile mit speziellen Lösungsmitteln bzw. deren Kombinationen bei Verbesserung der herbiziden Eigenschaften, Verbreiterung des Wirkungsspektrums und gleichbleibender Kulturpflanzenverträglichkeit, ohne daß die 4-Hydroxybenzonitrile derivatisiert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Lösungsmittel für Hydroxybenzonitrile zu finden, die eine gute Stabilität der daraus hergestellten EC-Formulierungen garantieren und bei der Anwendung der daraus hergestellten Spritzbrühen zu keiner Erhöhung der Phytotoxizität führen. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Ethansäurealkylester mit einer C-Kettenlänge von

4–12 hervorragend zur Herstellung von EC-Formulierungen der 4-Hydroxybenzonitrile geeignet sind, wenn gleichzeitig als Tenside solche Produkte wie oxethylierte Phenole, oxethylierte Fettsäureester, oxethylierte Fettsäuren, alkylbenzensulfonsäure Salze und Block-Copolymere eingesetzt werden, die gewisse Lösungsmiteigenschaften besitzen.

Die Emulsionskonzentrate bestehen aus 5–30% 4-Hydroxybenzonitrilen, vorzugsweise Bromoxynil, 2,5–90% Ethansäurealkylestern und 5–95% grenzflächenaktiven Stoffen. Daraus resultiert ein Verhältnis von 4-Hydroxybenzonitrilen als Wirkstoffe zu den Estern als Lösungsmittel von 1:0,25 bis 1:19, bevorzugt 1:1,5 bis 1:3 und von 4-Hydroxybenzonitrilen als Wirkstoffe zu grenzflächenaktiven Stoffen von 1:19 bis 1:0,5, bevorzugt 1:2 bis 1:5. Die auf diese Art hergestellten Emulsionskonzentrate zeigen im Vergleich zu Formulierungen auf der Basis von Alkalisalzlösungen der 4-Hydroxybenzonitrile oder Formulierungen mit Aminophosphonsäureestern als Lösungsmittel eine wesentlich höhere biologische Aktivität und ein wesentlich günstigeres Kälteverhalten bei Temperaturen bis –20°C. Die erfindungsgemäß hergestellten Mittel werden im Vor- und Nachauflauf in landwirtschaftlichen, gärtnerischen und forstwirtschaftlichen Kulturen, vorzugsweise in Getreide- und Futtergräserkulturen, gegen aufgelaufene dikotyle Unkräuter zum Einsatz kommen.

Für biologische Untersuchungen wird neben den erfindungsgemäßen Rezepturen eine wäßrige Bromoxynil-Kaliumsalzlösung als Standardrezeptur (Vergleichslösung) eingesetzt. Der Wirkstoffgehalt der Standardrezeptur beträgt 200 g/l Wirkstoffkonzentrat und wird mit 600–1 000 l Wasser/ha als Spritzbrühe auf die Pflanze appliziert.

Im Gewächshaus wurden in Töpfen die Unkräuter Galium aparine, Tripleurospermum maritimum, Lapsana communis, Stellaria media und Chrysanthemum segetum und die Kulturpflanzen Avena sativa und Hordeum vulgare angezogen und mit den erfindungsgemäßen Mitteln nach Beispiel 1 und die Standardrezeptur im Nachauflaufverfahren behandelt. Die erfindungsgemäßen Mittel sowie die Standardrezeptur wurden mit 600 bis 1 000 l/ha auf die Unkräuter, welche sich im Keimblatt bis 8-Blattstadium, bzw. auf die Kulturpflanzen, welche sich im 3–5-Blattstadium befanden, appliziert. Die Bonitur der herbiziden Wirkung (Bekämpfungserfolg in Prozent) und der Phytotoxizität (Skala 1 bis 9, wobei 1 keine Phytotoxizität und 9 totales Absterben bedeuten) erfolgt 8 und 14 Tage nach der Applikation.

Die erzielten Ergebnisse sind in den Tabellen 2 bis 6 zusammengestellt. In den Tabellen ist jeweils die Endboniturnote dargestellt. Die Boniturnoten sind der Durchschnitt aus 8 Wiederholungen. Die Berechnung des synergistischen Effektes erfolgte nach COLBY.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels erfolgt, indem z. B. 100 g Bromoxynil in 900 g eines Lösungsmittel-Tensidgemisches bei einer Temperatur von 50°C gelöst werden (siehe Tab. 1).

Die Produkte werden mit 3–6 l/ha in 1 000 l Wasser emulgiert. Die Untersuchung der Emulsionsstabilität nach den für PSM üblichen Methoden (5%ige Emulsion und zeitliche Beurteilung der Phasentrennung ergibt für Rezeptur 1–5, Tabelle 1 folgende Werte: nach 15 min Abscheidung 0 ml, nach 60 min Abscheidung 2 ml.

Beispiel 2

200 g Bromoxynil werden in einem Gemisch aus 250 g Buminafos (Aminophosphonsäureester) 300 g technischem Gemisch verschiedener Ethansäurealkylester mit den Hauptbestandteilen Octyl und Hexylacetat unter intensivem Rühren gelöst und bei Raumtemperaturen mit 250 g eines Gemisches verschiedener Alkylphenylpolyglycolether (Ethoxyierungsgrad 7,5 bis 12) gemischt. Das gebildete EC wird mit 100 bis 300 l Wasser zu einer applikationsfähigen Spritzbrühe verdünnt.

Beispiel 3

Herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gegen Lapsana communis

Die erzielten Ergebnisse der Auswertung wurden in Tabelle 2 dargestellt.

Es ist zu sehen, daß durch die erfindungsgemäßen Mittel eine deutlich bessere herbizide Wirkung erreicht wird als durch die Vergleichsmittel. Es wird ein deutlicher synergistischer Effekt zwischen 9,3 und 50,7% nachgewiesen.

Beispiel 4

Herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen Galium aparine

Die erzielten Ergebnisse wurden in Tabelle 3 dargestellt. Es ist zu sehen, daß durch die erfindungsgemäßen Mittel ein wesentlich besserer Bekämpfungserfolg erzielt wurde als durch die Standardrezeptur.

Der synergistische Effekt liegt zwischen 35,7% und 68,3%.

Beispiel 5

Herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel gegen Chrysanthemum segetum

Die erzielten Ergebnisse wurden in Tabelle 4 dargestellt.

Es ist zu sehen, daß erst durch die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel ein Bekämpfungserfolg erzielt wird. Die Bekämpfungserfolge liegen zwischen 96% und 100%. Es wird ein sehr starker synergistischer Effekt durch alle geprüften erfindungsgemäßen herbiziden Mittel errechnet.

Beispiel 6

Herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gegen eine Mischverunkrautung (Hauptunkräuter: Galium aparine, Tripleurospermum maritimum, Lapsana communis, Chrysanthemum segetum und Stellaria media)

Die erzielten Ergebnisse der Auswertung sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Es ist zu erkennen, daß durch die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel ein deutlich besserer Bekämpfungserfolg erzielt werden konnte als durch das Vergleichsprodukt. Die erzielten Bekämpfungserfolge lagen zwischen 70,0%...76,0%. Der synergistische Effekt lag je nach Lösungsmittel zwischen 45,6% bei Butylacetat und 54,9% bei Ethylacetat.

Beispiel 7

Phytotoxizität der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gegen die Kulturpflanzen *Hordeum vulgare* und *Avena sativa*
Die erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Es ist zu erkennen, daß die applizierten erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gegenüber den verwendeten Pflanzenarten ein selektives Verhalten zeigen.

Tabelle 1

Rezepturkomponenten	Prozentualer Anteil der Rezepturkomponenten					
	Rezeptur	1	2	3	4	5
Bromoxynil		10	10	10	10	10
Ethylacetat		70				
Butylacetat			70			
Amylacetat				70		
Hexylacetat					70	
Octylacetat						70
Tensidgemisch aus Dispergator P		20	20	20	20	20
Ferman						
Fekunil S-BA						
im Verhältnis 1:1:1						

Dispergator P = ethoxylierter Dodecylphenol (15EO Gruppen)

Ferman = Polypropylenglykol-Äthylenoxid-Addukt

Fekunil S-BA = Alkylbenzylsulfonsaures Butylaminsalz

Tabelle 2

Herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gegen *Lapsana communis* (Bekämpfungserfolg in Prozent)

Lösungsmittel	Ohne Bromoxynil	Bromoxynil 300 g/ha		
		*1 ER ₁	*2 E ₁	*3 SE
Standardrezeptur	0	30,0	—	—
Ethylacetat	0	48,0	30,0	18,0
Butylacetat	11,0	46,0	36,7	9,3
Hexylacetat	6,0	60,0	34,2	25,8
Octylacetat	4,0	83,5	32,8	50,7
Mischester *4	1,0	42,0	30,7	11,3

*1 = Bekämpfungserfolg in Prozent

*2 = Theoretischer Bekämpfungserfolg in Prozent

*3 = Synergistischer Effekt nach COLBY

*4 = Ethansäurealkylestergemisch mit C₄ bis C₈ Kettenlänge

Tabelle 3

Herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gegen *Galium aparine* (Bekämpfungserfolg in Prozent)

Lösungsmittel	Ohne Bromoxynil	Bromoxynil 300 g/ha		
		*1 ER ₁	*2 E ₁	*3 SE
Standardrezeptur	0	6,0	—	—
Ethylacetat	6,0	52,0	16,3	35,7
Butylacetat	0,5	66,0	11,6	54,4
Hexylacetat	0,5	60,0	6,5	53,5
Octylacetat	4,5	79,0	10,7	68,3
Mischester *4	7,0	58,0	12,6	45,4

*1 = Bekämpfungserfolg in Prozent

*2 = Theoretischer Bekämpfungserfolg in Prozent

*3 = Synergistischer Effekt nach COLBY

*4 = Ethansäurealkylestergemisch mit C₄ bis C₈ Kettenlänge

Tabelle 4

Herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gegen *Chrysanthemum segetum* (Bekämpfungserfolg in Prozent)

Lösungsmittel	Ohne Bromoxynil	Bromoxynil 300 g/ha		*3 SE
		*1 ER ₁	*2 E ₁	
Standardrezeptur	0	2,5	—	—
Ethylacetat	0	96,0	2,5	93,5
Butylacetat	0	100,0	2,5	97,5
Hexylacetat	0,5	100,0	2,9	97,1
Octylacetat	0	97,0	2,5	94,5
Mischester *4	2,0	100,0	4,4	95,6

*1 = Bekämpfungserfolg in Prozent

*2 = Theoretischer Bekämpfungserfolg in Prozent

*3 = Synergistischer Effekt nach COLBY

*4 = Ethansäurealkylestergemisch mit C₄ bis C₈ Kettenlänge

Tabelle 5

Herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gegen eine Mischverunkrautung (Hauptunkräuter: *Galium aparine*, *Tripleurospermum maritimum*, *Chrysanthemum segetum*, *Stellaria media*, *Lapsana communis*)

Lösungsmittel	Ohne Bromoxynil	Bromoxynil 300 g/ha		*3 SE
		*1 ER ₁	*2 E ₁	
Standardrezeptur	0	24,0	—	—
Ethylacetat	1,5	70,0	25,1	54,9
Butylacetat	2,5	71,5	25,9	45,6
Hexylacetat	2,5	73,0	25,5	47,5
Octylacetat	2,0	76,0	25,5	50,5
Mischester *4	2,0	70,0	25,5	54,5

*1 = Bekämpfungserfolg in Prozent

*2 = Theoretischer Bekämpfungserfolg in Prozent

*3 = Synergistischer Effekt nach COLBY

*4 = Ethansäurealkylestergemisch mit C₄ bis C₈ Kettenlänge

Tabelle 6

Phytotoxizität der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gegen die Kulturpflanzen *Hordeum vulgare*, *Avena sativa* (Boniturnoten 1–9)*

Lösungsmittel	Ohne Bromoxynil		Bromoxynil 300 g/ha	
	<i>Hordeum vulgare</i>	<i>Avena sativa</i>	<i>Hordeum vulgare</i>	<i>Avena sativa</i>
Standardrezeptur	1,0	1,0	1,0	1,0
Ethylacetat	1,0	1,0	2,0	1,5
Butylacetat	1,5	1,5	1,5	1,0
Hexylacetat	1,0	1,5	2,0	2,0
Octylacetat	1,0	1,0	2,0	2,0
Mischester	1,5	1,5	2,0	2,0

* Note 1: keine Phytotoxizität

Note 9: totales Absterben der Kulturpflanzen.