



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 22 600 T2** 2006.12.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 464 223 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 22 600.3**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 016 188.7**
(96) Europäischer Anmeldetag: **04.04.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.10.2004**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **23.08.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.12.2006**

(51) Int Cl.⁸: **A01N 43/40** (2006.01)
A01N 43/82 (2006.01)
A01N 43/653 (2006.01)
A01N 37/46 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
194383 P **04.04.2000** **US**
231631 P **11.09.2000** **US**

(72) Erfinder:
Vantieghem, Herve R., 76297 Stutensee, DE;
Nuyken, Dr., Wessel, 67166 Otterstadt, DE;
Vonend, Dr., Michael, 67098 Bad Dürkheim, DE;
Baltruschat, Dr., Helmut, 55444
Schweppenhausen, DE; Brandt, Dr., Astrid, 55116
Mainz, DE

(73) Patentinhaber:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(54) Bezeichnung: **Synergistische herbizide Mischungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

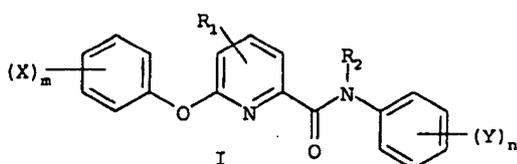
[0001] Herbizide 6-Phenoxy-pyrid-2-ylcarboxamide, wie diejenigen, die in US-Patent 5,294,597 beschrieben sind, weisen eine ausgezeichnete Herbizidwirkung auf, insbesondere gegen zweikeimblättrige Unkräuter in Kulturen wie Getreidekulturen. Werden diese 6-Phenoxy-pyrid-2-ylcarboxamide jedoch als einziger Wirkstoff verwendet, so erfassen sie bei gleichzeitiger verlässlicher Selektivität für die Kulturart nicht immer wirksam das gesamte Spektrum der Unkrautarten, die bei Anwendungen in der kommerziellen Landwirtschaft auftreten. Solche Wirkungslücken lassen sich durch gemeinsame Behandlung mit einem weiteren Herbizid, von dem bekannt ist, daß es die jeweilige Unkrautart erfaßt, überwinden. Die gemeinsame Anwendung dieser 6-Phenoxy-pyrid-2-ylcarboxamide mit spezifischen weiteren und anderen Herbiziden wurde in US-Patent 5,674,807 beschrieben.

[0002] WO-A-0008940 offenbart Zusammensetzungen aus phosphororganischen, Imidazolinon- oder PPO-Hemmer-Herbiziden mit Herbiziden, die Selektivität gegenüber ein- oder zweikeimblättrigen Unkräutern in Getreide aufweisen. Carfentrazone wird in P. Cauchy, „La carfentrazone-ethyle. Herbicide cereales“, Database CAB, Zugangsnr. 2001:12464 & Phytoma, (2000), Nr. 531, Seite 55-58, als idealer Partner für andere üblicherweise verwendete Getreideherbizide beschrieben. Picolinafen wird in R.H. White et al., „AC 900001: A new herbicide for broadleaf weed control in cereals“, Proceedings British Crop Protection Conference – Pests and Diseases, Bd. 1, (1999), Seite 47-52, als Herbizid für die Bekämpfung von zweikeimblättrigen Unkräutern in Getreide durch Hemmung der Phytoendesaturase-Aktivität beschrieben.

[0003] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, weitere herbizide Kombinationen mit guter Herbizidwirkung, die die Wirksamkeit von einem Wirkstoff allein übertrifft, insbesondere in Getreidekulturen, bereitzustellen.

[0004] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, insbesondere von zweikeimblättrigen Unkräutern, bei denen die herbiziden Kombinationen verwendet werden, bereitzustellen. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, das Verfahren zur Verwendung der herbiziden Kombinationen für die Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, insbesondere in Getreidekulturen, und insbesondere gegen zweikeimblättrige Unkräuter, bereitzustellen.

[0005] Es wurde gefunden, daß dieses Ziel durch herbizide Zusammensetzungen erreicht wird, die einen landwirtschaftlich annehmbaren Träger und eine herbizid wirksame Menge einer Kombination aus mindestens einem 6-Phenoxy-pyrid-2-ylcarboxamid der Formel I



in der

R₁ ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet;

R₂ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeutet;

X jeweils unabhängig ein Halogenatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Alkoxygruppe oder eine Alkenyloxy-, Cyano-, Carboxyl-, Alkoxy-carbonyl-, (Alkylthio)carbonyl-, Alkylcarbonyl-, Amido-, Alkylamido-, Dialkylamido-, Nitro-, Alkylthio-, Halogenalkylthio-, Alkenylthio-, Alkylthio-, Alkylsulfinyl-, Alkylsulfonyl-, Alkylloximinoalkyl- oder Alkenylloximinoalkylgruppe bedeutet;

m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet;

Y jeweils unabhängig ein Halogenatom oder eine Alkyl-, Nitro-, Cyano-, Halogenalkyl-, Alkoxy- oder Halogenalkoxygruppe bedeutet;

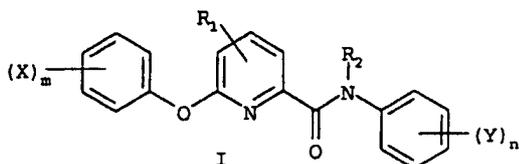
n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet;

und Carfentrazone-Ethyl umfaßt.

[0006] Außerdem stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzenarten bereit, bei dem man diese Zusammensetzungen ausbringt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können diese Verbindungen in herbizid wirksamen Mengen getrennt oder zusammen in Gegenwart einer Kultur, vorzugsweise einer Getreidekultur wie Weizen, ausgebracht werden.

[0007] Obwohl 6-Phenoxy-pyrid-2-ylcarboxamide, wie diejenigen, die in US-Patent 5,294,597 beschrieben sind, eine ausgezeichnete Herbizidwirkung aufweisen, wenn sie als einziger Wirkstoff verwendet werden, erfassen sie bei gleichzeitiger verlässlicher Selektivität für die Kulturart nicht immer wirksam das gesamte Spektrum der Unkrautarten, die bei Anwendungen in der kommerziellen Landwirtschaft auftreten.

[0008] Es wurde nun gefunden, daß Kombinationen, die ein 6-Phenoxy-pyrid-2-ylcarboxamid der Formel I



in der R_1 , R_2 , X, Y, m und n wie oben definiert sind, zusammen mit Carfentrazone-Ethyl umfassen, zweikeimblättrige Problemunkräuter und einjährige Gräser, insbesondere z.B. *Setaria viridis*, *Alopecurus myosuroides*, *Poa annua*, *Stellaria media*, *Lamium purpureum*, *Galium aparine*, *Veronica hederifolia*, *Papaver rhoeas* und *Matricaria inodora*, synergistisch bekämpfen. D.h., daß die Ausbringung der erfindungsgemäßen Kombination eine gegenseitig verstärkende Wirkung aufweist, so daß die Aufwandmengen der einzelnen herbiziden Komponente verringert werden kann und trotzdem die gleiche Herbizidwirkung erzielt wird bzw. alternativ, daß die Ausbringung der Kombination der herbiziden Komponenten eine bessere Herbizidwirkung ausübt, als dies aufgrund der Wirkung bei der Ausbringung der einzelnen in der Aufwandmenge, in der sie in der Kombination vorliegen, ausgebrachten einzelnen herbiziden Komponenten zu erwarten gewesen wäre (synergistische Wirkung).

[0009] Falls nicht anders erwähnt, können in der Beschreibung und den Ansprüchen die Alkylgruppen linear oder verzweigt sein und bis zu 12, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatome enthalten. Der Alkenyl- oder Alkinylnylteil einer Alkinyloxy-, Alkenylthio- oder Alkinylnthiogruppe kann, falls nicht anders erwähnt, linear oder verzweigt sein und bis zu 12, vorzugsweise 2 bis 4, Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele für solche Gruppen sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Vinyl-, Allyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl- und tert.-Butylgruppen. Der Alkylteil einer Halogenalkyl-, Halogenalkoxy-, Alkylthio-, Halogenalkylthio-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, (Alkylthio)carbonyl-, Alkylamido-, Dialkylamido-, Alkylsulfanyl- oder Alkylsulfonylgruppe weist zweckmäßig 1 bis 4 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatome, auf. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Alkylloximinoalkyl- oder Alkenylloximinoalkylgruppen beträgt bis zu 6, vorzugsweise bis zu 4, z.B. 2-Methoximinoethyl, 2-Methoximino-propyl oder 2-Ethoximinopropyl.

[0010] „Halogen“ bedeutet ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodatome, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom. Halogenalkyl, Halogenalkylthio und Halogenalkoxy sind vorzugsweise Mono-, Di- oder Trifluoralkyl-, -alkylthio und -alkoxy, insbesondere Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethylthio und Trifluormethoxy.

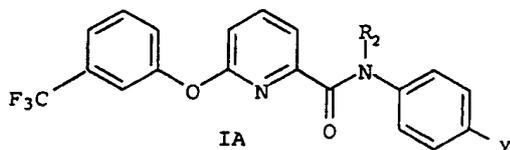
[0011] Sind beliebige Gruppen als gegebenenfalls substituiert bezeichnet, so kann es sich bei den gegebenenfalls vorhandenen Substituentengruppen um beliebige Substituentengruppen, die üblicherweise bei der Modifikation und/oder Entwicklung von pestiziden Verbindungen verwendet werden, handeln, insbesondere um Substituenten, die die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen assoziierte Herbizidwirksamkeit erhalten oder erhöhen, oder die die Wirkungsdauer, die Eindringung in den Boden oder die Pflanze oder eine beliebige andere erwünschte Eigenschaft von solchen herbiziden Verbindungen erhalten oder erhöhen. In jedem Molekülteil können ein oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten vorhanden sein. In bezug auf Reste, die oben als gegebenenfalls substituierte Alkyl- und Alkoxygruppen enthaltend definiert sind, zählen zu einzelnen Beispielen für solche Substituenten Phenyl, Halogenatome, Nitro-, Cyano-, Hydroxyl-, C_{1-4} -Alkoxy-, C_{1-4} -Halogenalkoxy- und C_{1-4} -Alkoxy-carbonylgruppen.

[0012] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellt eine herbizide Zusammensetzung bereit, die einen landwirtschaftlich annehmbaren Träger sowie eine herbizid wirksame Menge einer Kombination von mindestens einem 6-Phenoxy-pyrid-2-ylcarboxamid der Formel I und mindestens Carfentrazone-Ethyl als zusätzliche herbizide Verbindung umfaßt.

[0013] Bevorzugte Verbindungen für die Verwendung als erfindungsgemäße 6-Phenoxy-pyrid-2-ylcarboxamide sind diejenigen Verbindungen der Formel I, in der R_1 ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-4} -Alkoxygruppe bedeutet; R_2 ein Wasserstoffatom bedeutet; X ein Halogenatom oder eine C_{1-4} -Halogenalkylgruppe bedeutet; m eine ganze Zahl von 1 bis 3, insbesondere 1, bedeutet;

Y vorzugsweise ein Halogenatom oder eine C₁₋₄-Halogenalkylgruppe bedeutet; und n eine ganze Zahl von 1 bis 3, insbesondere 1, bedeutet.

[0014] Besonders bevorzugte Verbindungen für die Verwendung als erfindungsgemäße 6-Phenoxy-pyrid-2-yl-carboxamide sind die Verbindungen der Formel IA,



insbesondere N-(4-Fluorphenyl)-6-(3-trifluormethylphenoxy)pyrid-2-ylcarboxamid, mit der Bezeichnung Picolinfafen.

[0015] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt eine herbizide Zusammensetzung bereit, die einen landwirtschaftlich annehmbaren Träger sowie eine herbizid wirksame Menge einer Kombination von Picolinfafen und Carfentrazone-Ethyl umfaßt.

[0016] Carfentrazone-Ethyl ist der Common Name von (RS)-2-Chlor-3-[2-chlor-5-(4-difluormethyl-4,5-dihydro-3-methyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-yl)-4-fluorphenyl]propionsäureethylester, der von W. A. Van Saun et al., Proc. Br. Crop Prot. Conf., Weeds, 1993, 1, 19 beschrieben wird.

[0017] Das Persistenzverhalten der Verbindungen der Formel I besteht darin, daß die erfindungsgemäße Kombinationsbehandlung entweder dadurch, daß man eine bereits hergestellte wie oben definierte Mischung ausbringt, oder daß man getrennte Formulierungen gesplittet ausbringt, erzielt werden kann. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkrautwachstum an einem Kulturpflanzenstandort bereit, bei dem eine wie oben definierte Verbindung der Formel I und Carfentrazone-Ethyl auf diesen Standort ausgebracht werden.

[0018] Die erfindungsgemäße Behandlung kann für die Bekämpfung eines breiten Spektrums von Unkrautarten in Kulturen, insbesondere Getreidekulturen, wie z.B. bei Weizen, Gerste, Reis und Mais, sowohl im Voraus als auch im Nachauflauf, darunter sowohl im frühen als auch im späten Nachauflauf, verwendet werden. Bei der oben beschriebenen Kombinationsverwendung ergibt sich sowohl eine Blattwirkung als auch eine Residualwirkung.

[0019] Unter der Bezeichnung „im Voraufbau“ versteht man die Ausbringung auf den Boden, in dem sich die Unkrautsamen oder -keimlinge befinden, bevor die Unkräuter oberhalb der Bodenoberfläche auflaufen. Unter dem Ausdruck „im Nachauflauf“ versteht man die Ausbringung auf die oberirdischen bzw. exponierten Teile der Unkräuter, die über die Bodenoberfläche aufgelaufen sind. Es ist klar, daß sich die verfahrensgemäße Ausbringung von vor bis nach dem Auflaufen der Unkräuter und von vor bis nach dem Auflaufen der Kulturen erstrecken kann. Wird einer der Wirkstoffe oder die Zusammensetzung der Wirkstoffe von gewissen Kulturpflanzen weniger gut vertragen, so können Ausbringungstechniken verwendet werden, bei denen die herbizide Zusammensetzung mit Hilfe der Spritzgeräte so ausgebracht wird, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen so wenig wie möglich oder gar nicht in Kontakt mit dem Wirkstoff bzw. den Wirkstoffen gelangen, während diese die Blätter von unerwünschten Pflanzen, die darunter wachsen, oder die unbewachsene Oberfläche erreichen („post-directed“, „lay-by“). Unter dem Ausdruck „Blattwirksamkeit“ versteht man die herbizide Wirksamkeit, die durch Ausbringung auf die oberirdischen oder exponierten Teile der Unkräuter, die über die Bodenoberfläche aufgelaufen sind, erzielt wird. Unter dem Ausdruck „Residualwirksamkeit“ versteht man die herbizide Wirksamkeit, die eine gewisse Zeit lang nach der Ausbringung auf den Boden erzielt wird, wobei Keimlinge, die zur Zeit der Ausbringung vorhanden sind oder die nach der Ausbringung keimen, bekämpft werden.

[0020] Zu den Unkräutern, die durch die Benutzung der vorliegenden Erfindung bekämpft werden können, zählen:

Agrostis stolonifera	Lolium perenne
Alopecurus myosuroides	Matricaria inodora
Anthemis arvensis	Matricaria matricoides
Apera spica-venti	Montia perfoliata
Aphanes arvensis	Myosotis arvensis
Arenaria seryllifolia	Papaver rhoeas
Atriplex patula	Phalaris minor
Avena fatua	Phalaris paradoxa
Bromus sterilis	Poa annua
Capsella bursa-pastoris	Poa trivialis
Centaurea cyanus	Polygonum aviculare
Cerastes holosteoides	Polygonum convolvulus
Chenopodium album	Polygonum lapathifolium
Chrysanthemum segetum	Portulaca oleracea
Cirsium arvense	Raphanus raphanistrum
Eleusine indica	Senecia vulgaris
Euphorbia helioscopia	Setaria viridis
Fumaria officinalis	Silene vulgaris
Galeopsis tetrahit	Spergula arvensis
Galium aparine	Stellaria media
Geranium dissectum	Thlaspi arvense
Lamium amplexicaule	Veronica hederaefolia
Lamium purpureum	Veronica persica
Legousia hybrida	Viola arvensis

[0021] Die erforderliche Aufwandmenge der Wirkstoffzusammensetzung ohne Formulierungshilfsmittel hängt von der Zusammensetzung des Pflanzenbestands, dem Entwicklungsstadium der Pflanzen, die Witterungsbedingungen an dem Wirkungsort sowie der Art der Ausbringung ab. Im allgemeinen beträgt die Aufwandmenge der Wirkstoffe zusammen 0,001 bis 10 kg as/ha, vorzugsweise 0,001 bis 3 kg/ha, insbesondere 0,01 bis 1 kg/ha. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung beträgt die Aufwandmenge der Wirkstoffe zusammen 0,01 bis 10 kg as/ha.

[0022] Die Aufwandmenge der Verbindung der Formel I liegt üblicherweise im Bereich von 5 bis 500, vorzugsweise 7,5-200 Gramm Wirkstoff (g Aktivsubstanz, as) pro Hektar, wobei mit Aufwandmengen zwischen 10-100 g as/ha häufig eine zufriedenstellende Bekämpfungswirkung und Selektivität erzielt werden. Die optimale Aufwandmenge für eine bestimmte Anwendung hängt von der angebauten Kultur bzw. den angebauten Kulturen und der dominierenden Unkrautart ab und läßt sich vom Fachmann leicht mittels etablierter Biotests bestimmen.

[0023] Die Auswahl der herbiziden zweiten Komponente hängt ebenfalls von der zu behandelnden Nutzpflanzen-Unkraut-Situation ab und ist vom Fachmann leicht zu bestimmen. Die Aufwandmenge für diese zweite Komponente wird hauptsächlich durch die chemische Natur der Komponente bestimmt, da die spezifische Aktivität verschiedener Herbizidarten in einem weiten Bereich variiert. Im allgemeinen liegt die bevorzugte Aufwandmenge von Carfentrazone-Ethyl im Bereich von 1-150, vorzugsweise 2,5-75 g/ha. Die optimale Aufwandmenge für die zweite Komponente hängt jedoch von der angebauten Kultur bzw. den angebauten Kulturen und dem Ausmaß der Verunkrautung ab und läßt sich leicht durch etablierte Biotests bestimmen. Im allgemeinen werden die Verbindung der Formel I und das zweite Herbizid in solchen Gewichtsverhältnissen verwendet, daß die synergistische Wirkung erzielt wird. Das (Gewichts-)Verhältnis von Verbindung der Formel I zu der zweiten herbiziden Verbindung beträgt im allgemeinen 1000:1 bis 1:100, vorzugsweise 100:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das (Gewichts-)Verhältnis von Verbindung der Formel I zu der zweiten herbiziden Verbindung im allgemeinen 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10. Das bevorzugte Verhältnis Formel I zu zweiter Komponente kann schwanken, z.B. ungefähr 5:1 bis ungefähr 1:5.

[0025] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt das (Gewichts-)Verhältnis von Verbindung der Formel I zu der zweiten herbiziden Verbindung im allgemeinen 1000:1 bis 1:10, vorzugsweise 100:1 bis 1:5, insbesondere 10:1 bis 1:3,3.

[0026] Die Wirkstoffe können in Form einer Mischung oder von getrennten Formulierungen, die typischerweise vor der Ausbringung mit Wasser vermischt werden, (Tankmischungen), oder als getrennte Formulierungen, die einzeln innerhalb eines gewissen Zeitabstands ausgebracht werden, verwendet werden. Die beiden Wirkstoffe können erfindungsgemäß auch gemeinsam in einem geeigneten Verhältnis, gemeinsam mit den üblichen fachbekannten Trägern und/oder Zusatzstoffen formuliert werden.

[0027] Die Erfindung stellt daher weiterhin eine herbizide Zusammensetzung bereit, die als Wirkstoff eine herbizid wirksame Menge an mindestens einer Verbindung der Formel I wie oben definiert und Carfentrazone-Ethyl und einen oder mehrere Träger enthält. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung stellt eine herbizide Zusammensetzung bereit, die als Wirkstoff eine herbizid wirksame Menge an mindestens einer Verbindung der Formel I wie oben definiert und Carfentrazone-Ethyl, einen oder mehrere Träger und mindestens ein Tensid enthält. Ebenfalls bereitgestellt wird ein Verfahren zur Herstellung solch einer Zusammensetzung, bei dem die Mischung der Verbindung der Formel I und der zweiten Komponente mit dem Träger bzw. den Trägern sowie falls erwünscht mit dem Tensid bzw. den Tensiden kombiniert wird.

[0028] Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung umfassen im allgemeinen 0,001 Gew.-% bis 98 Gew.-% (w/w) Wirkstoff, vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 95 Gew.-% (w/w), insbesondere 0,5 Gew.-% bis 95 Gew.-% (w/w). Die Wirkstoffe werden in einer Reinheit von 80% bis 100%, vorzugsweise 90% bis 100%, insbesondere 95% bis 100% (gemäß NMR-Spektrum), verwendet.

[0029] Ein Träger in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist eine beliebige Substanz, mit der der Wirkstoff formuliert wird, um die Ausbringung auf den zu behandelnden Ort, bei dem es sich z.B. um eine Pflanze, um Saatgut oder um den Boden handeln kann, zu erleichtern oder um die Lagerung, den Transport oder die Handhabung zu erleichtern. Ein Träger kann ein Feststoff oder eine Flüssigkeit sein, insbesondere eine Substanz, die normalerweise gasförmig ist, die jedoch unter Bildung einer Flüssigkeit komprimiert wurde.

[0030] Die Zusammensetzungen können nach gut bekannten Verfahren zu z.B. Emulsionskonzentraten, Lösungen, Öl-in-Wasser-Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Suspensionskonzentraten, Stäuben, Granulaten, wasserdispergierbaren Granulaten, Mikrokapseln, Gelen und anderen Formulierungstypen verarbeitet werden. Zu diesen Verfahren zählen intensives Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit anderen Substanzen wie Füllstoffen, Lösungsmitteln (flüssigen Trägern), festen Trägern, oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden) sowie gegebenenfalls festen und/oder flüssigen Hilfsstoffen und/oder Adjuvantien, wie Netzmitteln, Haftmitteln, Dispergiernmitteln oder Emulgatoren.

[0031] Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung des Wirkstoffs bzw. der Wirkstoffe und gegebenenfalls anderer Substanzen wie oberflächenaktiver Verbindungen, flüssiger Hilfsstoffe und/oder Adjuvantien an feste Träger hergestellt werden.

[0032] Geeignete flüssige Träger (Lösungsmittel) sind im wesentlichen: Mineralölfractionen mit mittlerem bis hohem Siedepunkt wie Kerosin und Dieselöl, außerdem Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Cyclohexan, Paraffine, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline und deren Derivate, alkylierte Benzole und ihre Derivate (wie Solvesso® 200), Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, Alkohole und Glykole sowie deren Ether und Ester, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Ethylenglykolmono- und -dimethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon, N-Octylpyrrolidon und N-Cyclohexylpyrrolidon, oder Lactone wie γ -Butyrolacton, epoxidierte Pflanzenölester wie methylierte Kokos- oder Sojaölester, sowie Wasser. Häufig eignen sich auch Mischungen von unterschiedlichen flüssigen Trägern.

[0033] Bei den Tensiden kann es sich je nach der Art der Verbindung gemäß der allgemeinen Formel I und/oder der zusätzlichen herbiziden Verbindung aus der Gruppe Flufenacet, Cinidon-Ethyl und Carfentrazone-Ethyl, die zu formulieren sind, um nichtionische, anionische, kationische oder zwitterionische Substanzen mit guten Dispergier-, Emulgier- und Netzigenschaften handeln. Unter Tensiden können auch Mischungen von einzelnen Tensiden verstanden werden.

[0034] Feste Träger sind im wesentlichen: Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silicate, Talk, Kaolin, Montmorillonit, Attapulgit, Bimsstein, Sepiolit, Bentonit, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcit, Calciumsulfat, Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, Sand, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe, sowie zerkleinerte Produkte pflanzlichen Ursprungs wie Getreidemehl, Baumrindenmehl, Holzmehl und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Träger.

[0035] Geeignete Tenside sind die Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglykoethern, und Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin oder seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl- oder Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-Ethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose.

[0036] Pestizide Zusammensetzungen werden häufig in konzentrierter Form, die anschließend vom Verbraucher vor der Ausbringung verdünnt wird, formuliert und transportiert. Das Vorhandensein von kleinen Mengen eines Tensids erleichtert diesen Verdünnungsvorgang. Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung umfaßt daher vorzugsweise, falls erwünscht, mindestens ein Tensid. So kann die Zusammensetzung z.B. einen oder mehrere Träger und mindestens ein Tensid enthalten.

[0037] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können z.B. als Spritzpulver, wasserdispergierbare Granulate, Stäube, Granulate, Lösungen, Emulsionskonzentrate, Emulsionen, Suspensionskonzentrate und Aerosole formuliert werden. Spritzpulver enthalten üblicherweise 5 bis 90% (w/w) Wirkstoff und enthalten üblicherweise zusätzlich zu festem inerten Träger 3 bis 10% (w/w) Dispergier- und Netzmittel sowie, falls erforderlich, 0 bis 10% (w/w) Stabilisator(en) und/oder andere Zusatzstoffe wie Penetrationsförderer oder Haftmittel. Stäube werden üblicherweise als Staubkonzentrat formuliert, das eine ähnliche Zusammensetzung wie ein Spritzpulver aufweist, jedoch ohne Dispergiermittel, und können auf dem Feld mit weiterem festem Träger abgestreckt werden, so daß man eine Zusammensetzung erhält, die üblicherweise 0,5 bis 10% (w/w) Wirkstoff enthält. Wasserdispergierbare und Granulate werden üblicherweise in einer Größe zwischen 0,15 mm und 2,0 mm hergestellt, was auf verschiedene Weise geschehen kann. Im allgemeinen enthalten diese Granulate 0,5 bis 90% (w/w) Wirkstoff und 0 bis 20% (w/w) Zusatzstoffe wie Stabilisatoren, Tenside, Retardierungsmittel und Bindemittel. Die unter der Bezeichnung „Dry Flowables“ bekannten Produkte bestehen aus einem relativ kleinen Granulat mit einer relativ hohen Wirkstoffkonzentration. Emulsionskonzentrate enthalten üblicherweise zusätzlich zu einem Lösungsmittel oder einer Lösungsmittelmischung 1 bis 80% (w/v) Wirkstoff, 2 bis 20% (w/v) Emulgatoren und 0 bis 20% (w/v) weitere Zusatzstoffe wie Stabilisatoren, Penetrationsförderer und Korrosionshemmer. Suspensionskonzentrate werden üblicherweise so vermahlen, daß man zu einem stabilen nicht-sedimentierenden fließfähigen Produkt gelangt; sie enthalten üblicherweise 5 bis 75% (w/v) Wirkstoff, 0,5 bis 15% (w/v) Dispergiermittel, 0,1 bis 10% (w/v) Suspendiermittel wie Schutzkolloide und Thixotropiermittel, 0 bis 10% (w/v) weitere Zusatzstoffe wie Entschäumer, Korrosionshemmer, Stabilisatoren, Penetrationsförderer und Retentionsförderer (Haftmittel), sowie Wasser oder eine organische Flüssigkeit, in der der Wirkstoff im wesentlichen unlöslich ist; bestimmte organische Feststoffe oder anorganische Salze können in der Formulierung gelöst vorliegen, um die Verhinderung von Sedimentation und Kristallisation zu unterstützen oder um als Gefrierschutzmittel für Wasser zu dienen.

[0038] Die Ausbringungsformen der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hängen vom Verwendungszweck ab; auf jeden Fall sollten sie eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Wirkstoffs garantieren. Sie können z.B. in Form von direkt spritzbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochkonzentrierten wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäuben, Streumitteln oder Granulaten durch Spritzen, Sprühen, Verstäuben oder Gießen ausgebracht werden.

[0039] Wäßrige Anwendungsformen lassen sich aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, Spritzpulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zugabe von Wasser herstellen. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die herbiziden Wirkstoffe als solche oder in Form einer Lösung in einem Öl oder Lösungsmittel mittels Netzmitteln, Dispergiermitteln oder Emulgatoren in Wasser homogenisiert werden.

[0040] Es können jedoch auch Konzentrate, die aus herbiziden Wirkstoffen, Netzmittel, Klebstoff, Dispergiermittel oder Emulgator sowie gegebenenfalls Lösungsmittel oder Öl bestehen, hergestellt werden; diese Konzentrate eignen sich für die Verdünnung mit Wasser.

[0041] Wäßrige Dispersionen und Emulsionen, z.B. Zusammensetzungen, die durch Verdünnen des erfindungsgemäßen formulierten Produkts mit Wasser erhalten werden, fallen ebenfalls unter den Erfindungsumfang.

[0042] Von besonderem Interesse bei der Förderung der Schutzwirkungsdauer der erfindungsgemäßen Verbindungen ist die Verwendung eines Trägers, der eine verzögerte Freisetzung der pestiziden Verbindungen in die Umwelt einer zu schützenden Pflanze bewirkt.

[0043] Die biologische Wirksamkeit des Wirkstoffs kann auch dadurch erhöht werden, daß man bei der Spritzbrühe einen Hilfsstoff mitverwendet. Ein Hilfsstoff wird im vorliegenden Zusammenhang als Stoff definiert, der die biologische Wirksamkeit eines Wirkstoffs zu steigern vermag, der selbst jedoch nicht wesentlich biologisch aktiv ist. Der Hilfsstoff kann in der Formulierung entweder als Coformulierungsmittel oder als Träger mitverwendet werden oder kann gemeinsam mit der den Wirkstoff enthaltenden Formulierung in den Spritztank gegeben werden.

[0044] Als Handelsware können die Zusammensetzungen vorzugsweise in konzentrierter Form vorliegen, während der Endverbraucher im allgemeinen verdünnte Zusammensetzungen verwendet. Die Zusammensetzungen können auf eine Konzentration bis zu 0,001 Wirkstoff herunterverdünnt werden; im allgemeinen umfaßt die Formulierung ungefähr 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe. Die Aufwandmengen liegen im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 10 kg as/ha.

[0045] Beispiele von erfindungsgemäßen Formulierungen sind:

Suspensionskonzentrat (SC)

Wirkstoff	Picolinafen + Carfentrazone-Ethyl (4:1)	50% (w/v)
Dispergiermittel	Soprophor [®] FL ³⁾ (Polyoxyethylenpolyarylphenyl-etherphosphataminsalz)	3% (w/v)
Entschäumer	Rhodorsil [®] 422 ³⁾ (nichtionische wäßrige Emulsion von Polydimethylsiloxanen)	0,2% (w/v)
Strukturbildner	Kelzan [®] S ⁴⁾ (Xanthangummi)	0,2% (w/v)
Gefrierschutzmittel	Propylenglykol	5% (w/v)
Biozid	Proxel [®] ⁵⁾ (wäßrige Dipropylenglykollösung enthaltend 20% 1,2-Benzisothiazolin-3-on)	0,1% (w/v)
Wasser		auf 1000 ml

Wasserdispergierbares Granulat (WG)

Wirkstoff	Picolinafen + Carfentrazone-ethyl (4:1)	50% (w/w)
Dispergiermittel/Bindemittel	Witcosperse [®] D-450 ⁶⁾ (Mischung aus Natriumsalzen von kondensierter Naphthalinsulfonsäure und Alkylsulfonaten)	8% (w/w)
Netzmittel	Morwet [®] EFW ⁶⁾ (Formaldehydkondensationsprodukt)	2% (w/w)
Entschäumer	Rhodorsil [®] EP 6703 ³⁾ (verkapseltes Silicon)	1% (w/w)
Sprengmittel	Agrimer [®] ATF ⁷⁾ (vernetztes N-Vinyl-2-pyrrolidon-Homopolymer)	2% (w/w)
Träger/Füllstoff	Kaolin	35% (w/w)

- 1) Handelsprodukt der Fa. ICI Surfactants
- 2) Handelsprodukt der Fa. Deutsche Shell AG
- 3) Handelsprodukt der Fa. Rhône-Poulenc
- 4) Handelsprodukt der Fa. Kelco Co.
- 5) Handelsprodukt der Fa. Zeneca
- 6) Handelsprodukt der Fa. Witco
- 7) Handelsprodukt der Fa. International Speciality Products

[0046] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auch andere biologisch wirksame Verbindungen enthalten, z.B. Verbindungen mit einer ähnlichen oder ergänzenden Pestizidwirkung oder Verbindungen mit pflanzenwachstumsregulatorischer, fungizider oder insektizider oder antibakterieller Wirkung. Diese Pestizidmischungen können ein breiteres Wirkungsspektrum als die erfindungsgemäße synergistische Zusammensetzung allein aufweisen. Ebenfalls von Interesse ist die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, die zur Behandlung von Nährstoffmangel und Spurenelementmangel verwendet werden. Nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate können ebenfalls zugesetzt werden.

[0047] Die folgenden Beispiele erläutern spezifische Ausführungsformen der Erfindung; die Erfindung ist jedoch nicht auf die so erläuterten Ausführungsformen beschränkt, sondern beinhaltet den gesamten Umfang der anhängenden Ansprüche.

[0048] Zum deutlicheren Verständnis der Erfindung sind unten spezifische Beispiele hierzu angegeben. Diese Beispiele dienen jedoch ausschließlich der Erläuterung und sind nicht als irgendeine Einschränkung des Umfangs der Erfindung und der ihr zugrundeliegenden Gedanken zu verstehen.

[0049] In den folgenden Beispielen wird der Synergismus für Zweierkombinationen nach der Methode von Colby (Colby, S.R., Weeds, 1967(15), S. 20-22) bestimmt, d.h. die erwartete (oder prognostizierte) Reaktion der Kombination wird dadurch berechnet, daß man das Produkt der beobachteten Reaktion für jede Einzelkomponente der Kombination bei alleiniger Anwendung durch 100 dividiert und diesen Wert von der Summe der beobachteten Reaktion für jede Komponente bei alleiniger Anwendung abzieht. Der Synergismus der Kombination wird dann dadurch bestimmt, daß man die beobachtete Reaktion der Kombination mit der erwarteten (oder prognostizierten) Reaktion, die aus den beobachteten Reaktionen jeder einzelnen Komponente allein berechnet wurde, vergleicht. Übertrifft die beobachtete Reaktion der Kombination die erwartete

$$(X + Y) - \frac{XY}{100} = \text{Erwartete Reaktion (Erw.)}$$

Synergismus \equiv Beob. > Erw.

(oder prognostizierte) Reaktion, so wird die Kombination als synergistisch bezeichnet und entspricht der Definition der synergistischen Wirkung wie oben definiert.

[0050] Dies soll nun unten mathematisch dargestellt werden, wobei eine Zweierkombination C_2 aus der Komponente X und der Komponente Y besteht und Beob. die beobachtete Reaktion der Kombination C_2 bedeutet.

Auswertungen der Herbizidwirkung im Nachauflauf (Gewächshaus)

Testreihe A

[0051] Pflanzensamen werden in Töpfe mit lehmigem Sandboden (0,5 l) ausgesät. Die Herbizide werden als Einzelbehandlungen oder als Kombination umfassend eine Verbindung der Formel I und eine zweite wie oben definierte Verbindung nach dem Auflaufen der Unkräuter und der Kultur ausgebracht. Die Herbizidwirksamkeit wird als Prozentschädigung im Vergleich zu den unbehandelten Kontrollpflanzen beurteilt. Die Beurteilung erfolgt 21 Tage nach der Behandlung. Weizen und Gerste werden im 3-4-Blatt-Stadium behandelt, die zweikeimblättrigen Unkräuter im 2-4-Blatt-Stadium und die einjährigen Gräser im 2-3-Blatt-Stadium.

[0052] Als Verbindung der Formel I wird Picolinafen verwendet. Die Aufwandmengen der zweiten Komponente (und daher auch die Verhältnisse der Komponenten zueinander) werden so gewählt, daß sie den bekannten Aktivitätsniveaus dieser Komponente entsprechen.

[0053] In den Tabellen wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:
EXP Ist die erwartete Reaktion gemäß der Colby-Formel. OBS ist die beobachtete Reaktion.

[0054] Die von den Chemikalien verursachte Schädigung wurde anhand einer Skala von 0 bis 100% im Vergleich zu den unbehandelten Kontrollpflanzen beurteilt. 0 bedeutet keine Schädigung; 100 bedeutet vollständige Abtötung der Pflanzen.

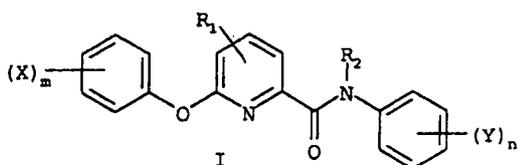
[0055] In Tabelle II sind die Ergebnisse der Herbizidwirkung von Picolinafen-Carfentrazone-Ethyl – Kombinationen auf *Stellaria media* im Nachauflauf angegeben. Wie aus den Werten in Tabelle II ersichtlich, wird durch Ausbringung einer Kombination von Picolinafen plus Carfentrazone-Ethyl ein wesentlich stärkerer Bekämpfungserfolg erzielt als dies aufgrund des Bekämpfungserfolgs durch Ausbringung von entweder Picolinafen allein oder Carfentrazone-Ethyl allein vorhergesagt werden konnte. Bei allen Behandlungen ist die Kulturpflanzentoleranz (Weizen und Gerste) ausgezeichnet.

Tabelle II: Auswertung der Herbizidwirkung von Picolinafen/Carfentrazone-Ethyl – Kombinationen auf *Stellaria media* im Nachauflauf

Picolinafen (g/ha)	Carfentrazone- Ethyl (g/ha)	% Kontrolle	
		EXP	OBS
30	0	-	37
60	0	-	45
120	0	-	72
0	3,75	-	0
0	7,50	-	0
0	15	-	0
0	30	-	0
30	15	37	57
30	30	37	85
60	3,75	45	75
60	7,50	45	91
60	15	45	67
60	30	45	85
120	15	72	80
120	30	72	91

Patentansprüche

1. Herbizide Zusammensetzung, die einen landwirtschaftlich annehmbaren Träger und eine herbizid wirksame Menge einer Kombination aus mindestens einem 6-Phenoxypyrid-2-ylcarboxamid der Formel I



in der

R_1 ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet;

R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeutet;

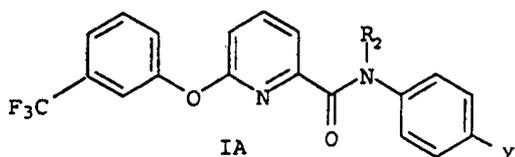
X jeweils unabhängig ein Halogenatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Alkoxygruppe oder eine Alkenyloxy-, Cyano-, Carboxyl-, Alkoxy-carbonyl-, (Alkylthio)carbonyl-, Alkylcarbonyl-, Amido-, Alkylamido-, Dialkylamido-, Nitro-, Alkylthio-, Halogenalkylthio-, Alkenylthio-, Alkylthio-, Alkylsulfinyl-, alkylsulfonyl-, Alkyloximinoalkyl- oder Alkenyloximinoalkylgruppe bedeutet;

m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet;

Y jeweils unabhängig ein Halogenatom oder eine Alkyl-, Nitro-, Cyano-, Halogenalkyl-, Alkoxy- oder Halogenalkoxygruppe bedeutet;

n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet; und Carfentrazone-Ethyl umfaßt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das 6-Phenoxypyrid-2-ylcarboxamid der Formel IA



in der R^2 und Y wie in Anspruch 1 definiert sind, entspricht.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei es sich bei dem 6-Phenoxy-2-pyridylcarboxamid um Picolinafen handelt.

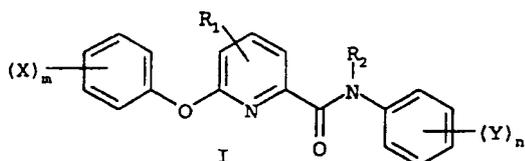
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 3, wobei die herbizide Zusammensetzung mindestens ein Tensid umfaßt.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das (Gewichts-)Verhältnis des 6-Phenoxy-2-pyridylcarboxamids der Formel I zu Carfentrazone-Ethyl 1000:1 bis 1:200 beträgt.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei das (Gewichts-)Verhältnis des 6-Phenoxy-2-pyridylcarboxamids der Formel I zu Carfentrazone-Ethyl 10:1 bis 1:200 beträgt.

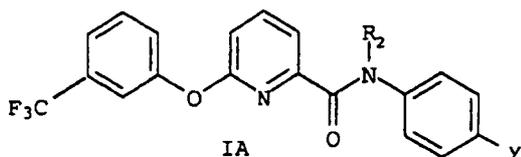
7. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei das (Gewichts-)Verhältnis des 6-Phenoxy-2-pyridylcarboxamids der Formel I zu Carfentrazone-Ethyl 1:1 bis 1:80 beträgt.

8. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, bei dem man auf den Standort dieser Pflanzen oder das Blattwerk oder Stengel oder Samen dieser Pflanzen eine herbizid wirksame Menge von mindestens einem 6-Phenoxy-2-pyridylcarboxamid der Formel I



in der R^1 , R^2 , X, Y, m und n wie in Anspruch 1 definiert sind, und zumindest Carfentrazone-Ethyl ausbringt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das 6-Phenoxy-2-pyridylcarboxamid der Formel IA



in der R^2 und Y wie in Anspruch 1 definiert sind, entspricht.

10. verfahren nach Anspruch 9, wobei es sich bei dem 6-Phenoxy-2-pyridylcarboxamid um Picolinafen handelt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die herbizide Zusammensetzung mindestens ein Tensid umfaßt.

12. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Phenoxy-2-pyridylcarboxamid und Carfentrazone-Ethyl gemeinsam in einer einzigen Formulierung ausgebracht werden.

13. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Phenoxy-2-pyridylcarboxamid und Carfentrazone-Ethyl in getrennten Formulierungen ausgebracht werden.

14. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Phenoxy-2-pyridylcarboxamid und Carfentrazone-Ethyl in Gegenwart einer Getreidekulturpflanze, eines Getreidekulturpflanzensaatgutes oder eines sonstigen Organs zur Vermehrung von – kulturpflanzen ausgebracht werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei es sich bei der Getreidekultur um Mais, Weizen oder Reis handelt.

16. Verfahren nach Anspruch 14, wobei es sich bei der Getreidekultur um Weizen handelt.

17. Verfahren zur Bekämpfung von *Alopecurus myosuroides*, *Lolium perenne*, *Setaria viridis*, *Stellaria media*, *Veronica persica*, *Galium aparine*, *Apera spica-venti* und/oder *Lamium purpureum* an einem Standort, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf diesen Standort eine herbizid wirksame Menge einer Zusammensetzung nach Anspruch 1 ausbringt.

18. Verfahren zur Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung nach Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen