



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **247 822 A5**

4(51) A 01 N 47/28
A 01 N 43/40
A 01 N 37/18
A 01 N 31/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 291 861 4	(22)	30.06.86	(44)	22.07.87
(31)	85.16764	(32)	02.07.85	(33)	GB
	85.25733		30.10.85		

(71) siehe (73)
(72) Hewett, Richard H.; Veerasekaran, Ponnai, GB
(73) MAY & BAKER, Rainham Road South, DAGENHAM ESSEX RM10 7XS, GB

(54) **Herbizides Mittel und seine Verwendung**

(57) Ein herbizides Mittel, das als Wirkstoff mindestens ein Harnstoff-Herbizid und Diflufenican neben einem üblichen Träger oder Verdünnungsmittel und gegebenenfalls weiteren Zusätzen enthält, eignet sich vor allem zur Bekämpfung einer breiten Palette von grasartigen und breitblättrigen Unkräutern in Getreidekulturen. Die beiden Wirkstoffe können auch nacheinander, im Abstand von wenigen Minuten angewandt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Herbizides Mittel, enthaltend (a) ein Harnstoff-Herbizid und/oder (b) N-(2,4-Difluorphenyl)-2-(3-trifluormethylphenoxy)nicotinamid (Diflufenican) als Wirkstoff, zusammen mit einem üblichen Verdünnungsmittel oder Träger und/oder grenzflächenaktivem Mittel.
2. Mittel nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es (a) und (b) in einem Gewichtsverhältnis von 400:1 bis 1:5, insbesondere von 70:1 bis 2:1 enthält.
3. Mittel nach Punkt 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß es 0,05 bis 90 Gew.-% Harnstoff-Herbizid und Diflufenican enthält.
4. Mittel nach einem der Punkte 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Harnstoff-Herbizid eine Verbindung der allgemeinen Formel



II

ist, in der R¹ eine gegebenenfalls substituierte cyclische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine aromatische heterocyclische Gruppe ist, R² ein Wasserstoffatom oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, R³ für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für eine gegebenenfalls substituierte cyclische Kohlenwasserstoffgruppe steht und R⁴ ein Wasserstoffatom oder eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.

5. Mittel nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der angegebenen Formel R¹ entweder eine Phenylgruppe, gegebenenfalls substituiert in 3- und/oder 4-Stellung, bezogen auf das Stickstoffatom, durch ein Chlor- oder Bromatom oder durch eine gegebenenfalls Halogen-substituierte lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder durch eine gleichartig, gegebenenfalls substituierte Phenoxygruppe, oder die Benzothiazol-2-ylgruppe bedeutet.
6. Mittel nach Punkt 4 oder 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der angegebenen Formel R² für ein Wasserstoffatom oder die Methylgruppe und R³ für die Methylgruppe steht.
7. Mittel nach einem der Punkte 4 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der angegebenen Formel R² ein Wasserstoffatom und R³ die Methylgruppe ist und
 - (i) R¹ die Phenyl-, 3-Trifluormethylphenyl- oder 4-Chlorphenylgruppe und R⁴ die Methylgruppe ist, oder
 - (ii) R¹ die 4-Chlorphenylgruppe und R⁴ die Methoxygruppe ist, oder
 - (iii) R¹ die 3-Chlor-4-methylphenyl- oder 4-Isopropylphenylgruppe und R⁴ die Methylgruppe ist, oder
 - (iv) R¹ die 3,4-Dichlorphenylgruppe und R⁴ eine Methyl-, Methoxy- oder Butylgruppe ist, oder daß in der angegebenen Formel R¹ die Benzothiazol-2-ylgruppe ist, R² und R³ jeweils die Methylgruppe bedeuten und R⁴ für ein Wasserstoffatom steht.
8. Verwendung des Mittels nach einem der Punkte 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß man es in einer Aufwandmenge von 150 g bis 10 kg/ha für das Harnstoff-Herbizid und von 25 bis 750 g/ha Diflufenican verwendet.
9. Verwendung nach Punkt 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das Mittel nach einem der Punkte 1 bis 7 zur Bekämpfung von einjährigen breitblättrigen Unkräutern und Ungräsern in Getreide durch Vorauf- oder Nachaufaufanwendung von (a) einem Harnstoff-Herbizid, ausgewählt aus Chlortoluron, Isoproturon, Linuron, Methabenzthiazuron und Neburon oder Gemischen davon, und (b) Diflufenican in Aufwandmengen von 500 bis 3500 g/ha Harnstoff-Herbizid und 50 bis 250 g/ha Diflufenican in einem Gewichtsverhältnis von 70:1 bis 20:1 verwendet.
10. Verwendung nach Punkt 8 und 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Wirkstoffe des Mittels nach einem der Punkte 1 bis 7 gleichzeitig, getrennt oder nacheinander aufbringt.

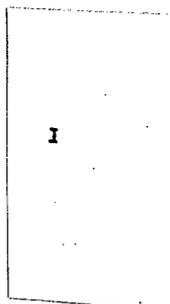
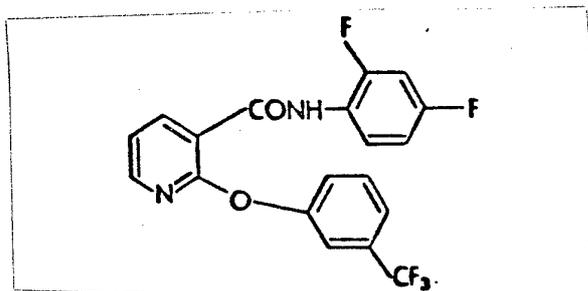
Hierzu 5 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein neues herbizides Mittel, das als Vor- oder Nachaufaufherbizid vor allem in Getreidekulturen brauchbar ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der GB-A 2087887 wird N-(2,4-Difluorphenyl)-2-(3-trifluormethylphenoxy)nicotinamid der Formel I



als Vorauf- und/oder Nachauf-herbizid beschrieben, sowie dessen Verwendung in der Landwirtschaft. Bekannt ist weiterhin, daß der extensive Gebrauch der Harnstoff-Herbizide und ihrer Mischungen, durch die bestimmte Unkrautarten, wie Galium aparine, Veronica hederifolia, Veronica persica und Viola arvensis, nur wenig vertilgt werden, zu einem verstärkten Auftreten von Galium aparine, Veronica und Viola geführt hat, so daß diese Unkräuter jetzt ein ernsthaftes Problem in Getreideäckern darstellen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein herbizides Mittel mit einem breiteren Wirkungsspektrum als es die bekannten Harnstoff-Herbizide aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nun gefunden, daß durch die Verwendung der Verbindung N-(2,4-Difluorphenyl)-2-(3-trifluormethylphenoxy)nicotinamid, nachfolgend vereinfacht mit Diflufenican bezeichnet, in Kombination mit einem Harnstoff-Herbizid das Aktivitätsspektrum auf die wirksame Bekämpfung von Galium aparine, Veronica spp. und Viola spp. erstreckt werden kann. Infolgedessen stellt dieser kombinierte Gebrauch einen wichtigen technologischen Vorteil dar. Überraschenderweise wurde zusätzlich gefunden, daß die kombinierte herbizide Aktivität von Diflufenican und einem Harnstoff-Herbizid gegenüber bestimmten Unkrautarten sehr viel größer ist als erwartet, wenn diese Wirkstoffe kombiniert vor dem Auflaufen oder nach dem Auflaufen angewandt werden, z. B. als Vorauf- oder Nachaufspray. Mit anderen Worten, die herbizide Aktivität von Diflufenican zusammen mit einem Harnstoff-Derivat zeigt einen unerwarteten und bemerkenswerten Grad von Synergismus, wie von P. M. L. Tammes, Netherlands Journal of Plant Pathology, 70 (1964), S. 73-80 in einem Aufsatz mit dem Titel „Isobolees, a graphic representation of synergism in pesticides“ und von Limpel, L. E., P. H. Schuldt und D. Lamont, 1962, Proc. NEWCC 16:48-53 definiert unter Anwendung der Formel

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

in der E die erwartete prozentuale Wuchshemmung durch ein Gemisch aus zwei Herbiziden bei definierten Dosen, X die prozentuale Wuchshemmung durch das Herbizid A bei einer definierten Dosis und Y die prozentuale Wuchshemmung durch das Herbizid B bei einer definierten Dosis ist. Wenn die beobachtete Wirkung größer ist als erwartet, wirkt die Kombination synergistisch. Der bemerkenswerte Synergismus gegenüber Galium aparine und Avena fatua ermöglicht eine verbessert-zuverlässige Bekämpfung von zwei der am stärksten in Getreidekulturen vertretenen Unkräuter und führt zu einer beträchtlichen Verringerung der zur Unkrautbekämpfung angewandten Wirkstoffmenge. Ein hoher Bekämpfungsgrad dieser Unkrautarten ist wünschenswert, um (a) Ernteverlust durch Konkurrenz oder Schwierigkeiten bei der Ernte und beim Saatgutreinigen und (b) die Rückkehr unerwünschter Unkrautsamen auf den Boden zu verhindern. Unter „Harnstoff-Herbizid“ sind in der vorliegenden Beschreibung auch Gemische von Harnstoff-Herbiziden zu verstehen, wenn der Kontext dies erlaubt. Bevorzugt werden Gemische aus Isoproturon und Neburon im Gewichtsverhältnis 2:1 bis 1:2, insbesondere im Gewichtsverhältnis 1:1. Dementsprechend ermöglicht die Erfindung die Bekämpfung des Wachstums von Unkräutern, d. h. unerwünschter Vegetation, an einem Ort des Vorkommens, durch Aufbringen auf den Ort des Vorkommens von Mengen (a) eines Harnstoff-Herbizids, vorzugsweise einer Verbindung der allgemeinen Formel



II,

in der R¹ eine gegebenenfalls substituierte cyclische Kohlenwasserstoffgruppe ist, vorzugsweise eine aromatische Gruppe, wie die Phenylgruppe, oder eine aromatische heterocyclische Gruppe, wie die Benzothiazol-2-ylgruppe, R² ein Wasserstoffatom oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls substituierte cyclische Kohlenwasserstoffgruppe, wie die 2-Methylcyclohexylgruppe, bedeutet, und R⁴ für ein Wasserstoffatom oder eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, und (b) Diflufenican, die in Kombination miteinander herbizid wirksam sind. Hierzu werden das Harnstoff-Herbizid und Diflufenican üblicherweise in Form von herbiziden Mitteln eingesetzt, d. h. in Kombination mit verträglichen Verdünnungsmitteln oder Trägern und/oder grenzflächenaktiven Mitteln, die zur Verwendung in herbiziden Mitteln geeignet sind, beispielsweise wie nachfolgend beschrieben.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel II sind diejenigen, bei denen R² für ein Wasserstoffatom oder für Methylgruppe steht und R³ die Methylgruppe bedeutet.

Verbindungen der allgemeinen Formel II, in der R¹ eine Phenylgruppe bedeutet, die gegebenenfalls in 3- und/oder 4-Stellung, bezogen auf das Stickstoffatom, durch ein Chlor- oder Bromatom oder eine gegebenenfalls Halogen-substituierte lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder durch eine gleichartig gegebenenfalls substituierte Phenoxygruppe substituiert ist, oder die Benzothiazol-2-ylgruppe bedeutet, werden ebenfalls bevorzugt.

Insbesondere bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel II, bei denen R² ein Wasserstoffatom ist, R³ die Methylgruppe bedeutet und entweder (1) R¹ für die Phenyl-, 3-Trifluormethylphenyl- oder 4-Chlorphenylgruppe steht und R⁴ die Methylgruppe ist, oder (2) R¹ die 4-Chlorphenylgruppe bedeutet und R⁴ die Methoxygruppe ist; diese Verbindungen sind als Fenuron, Fluometuron, Monuron und Monolinuron bekannt. Ganz besonders bevorzugt werden Verbindungen der allgemeinen Formel II, bei denen R² ein Wasserstoffatom und R³ die Methylgruppe ist und (3) R¹ für die 3-Chlor-4-methylphenylgruppe oder die 4-Isopropylphenylgruppe steht und R⁴ die Methylgruppe ist, oder (4) R¹ die 3,4-Dichlorphenylgruppe bedeutet und R⁴ für eine Methyl-, Methoxy- oder Butylgruppe steht, oder (5) R¹ die Benzothiazol-2-ylgruppe bedeutet, R² und R³ jeweils eine Methylgruppe sind und R⁴ ein Wasserstoffatom bedeutet; diese Verbindungen sind als Chlortoluron, Isoproturon, Diuron, Linuron, Neburon und Methabenzthiazuron bekannt.

Die Aufwandmengen an Harnstoff-Herbizid und Diflufenican schwanken je nach der Beschaffenheit der Unkräuter, der verwendeten Mittel, die Zeit der Anwendung, der klimatischen Bedingungen und der Bodenbeschaffenheit und — wenn zur Bekämpfung des Unkrautwachstums in Nutzpflanzen-Anbaugebieten angewandt — der Beschaffenheit der Nutzpflanzen. Bei der Anwendung auf ein Nutzpflanzen-Anbaugebiet soll die Aufwandmenge ausreichen, um das Unkrautwachstum zu bekämpfen, ohne daß die Nutzpflanzen merklich und dauerhaft geschädigt werden. Allgemein erhält man bei Berücksichtigung dieser Faktoren mit Aufwandmengen von 150 g bis 10 kg Harnstoff-Herbizid und von 25 g bis 750 g Diflufenican jeweils per Hektar gute Ergebnisse. Es können aber auch größere oder geringere Aufwandmengen verwendet werden, je nach dem gegebenen besonderen Problem der Unkrautbekämpfung. Vorzugsweise betragen die Aufwandmengen für das Harnstoff-Herbizid 500 g bis zu 10 kg/ha und für Diflufenican 50 g bis 750 g/ha. Die Kombination aus Harnstoff-Herbizid und Diflufenican kann zur selektiven Unkrautbekämpfung verwendet werden, beispielsweise zur Bekämpfung der nachfolgend genannten Unkrautarten, durch gezielte oder ungezielte Vorauf- oder Nachaufaufanwendung, d. h. durch gezieltes oder nicht gezieltes Aufsprühen auf einen mit Unkräutern befallenen Ort, der zum Anbau von Nutzpflanzen benutzt wird oder benutzt werden soll, beispielsweise Getreide, wie Weizen, Gerste, Hafer, Roggen, Mais und Reis, Sojabohnen, Acker- und Zwergbohnen, Erbsen, Luzerne, Baumwolle, Erdnüsse, Flachs, Zwiebeln, Karotten, Rübsamen und Sonnenblumen, vorhandenes oder angesätes Grünland, vor oder nach der Aussaat der Nutzpflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Nutzpflanzen. Für die selektive Unkrautbekämpfung an Orten, die mit Unkraut befallen sind und für die Anpflanzung von Nutzpflanzen, z. B. der oben genannten, genutzt werden oder genutzt werden sollen, sind Aufwandmengen von 150 bis 3500 g Harnstoff-Herbizid sowie von 25 bis 250 g Diflufenican je ha besonders geeignet.

Gemäß einem Merkmal der Erfindung erfolgt die Unkrautbekämpfung durch Vorauf- oder Nachaufaufanwendung einer Kombination aus (a) Harnstoff-Herbizid, ausgewählt aus Chlortoluron, Isoproturon, Linuron, Methabenzthiazuron und Neburon oder Gemischen daraus, vorzugsweise 2:1 bis 1:2 Gew./Gew.-Gemischen, beispielsweise 2:1 bis 1:2 Gew./Gew.-Gemischen, und insbesondere das 1:1 Gew./Gew.-Gemisch aus Isoproturon und Neburon, und von (b) Diflufenican in Aufwandmengen von 500 bis 3500 g/ha, vorzugsweise 500 bis 2500 g/ha, (a) und von 50 bis 250 g/ha (b) in Mengenverhältnissen von (a) zu (b) von 70:1 bis 2:1 und vorzugsweise 50:1 bis 2:1 Gew./Gew., um ein sehr breites Spektrum von einjährigen breitblättrigen Unkräutern und grasartigen Unkräutern in Getreidekulturen zu vertilgen, beispielsweise bei Weizen, Gerste, Hafer und Roggen, ohne merkliche dauerhafte Schädigung der Nutzpflanzen. Die oben beschriebene Kombination entfaltet sowohl Blattaktivität als auch Restaktivität (Bodenaktivität) und kann infolgedessen während einer langen Zeitspanne der Entwicklung der Nutzpflanzen angewandt werden, d. h. in der Zeitspanne von vor dem Auflaufen der Unkräuter und vor dem Auflaufen der Nutzpflanzen bis nach dem Auflaufen der Unkräuter und nach dem Auflaufen der Nutzpflanzen. Bevorzugt werden die Herbizide zur Unkrautbekämpfung bei im Herbst ausgesätem (Winter)getreide eingesetzt.

Bei der oben beschriebenen Verwendung wird der kombinierte Einsatz von (a) einem Harnstoffherbizid, ausgewählt aus Chlortoluron, Isoproturon und Neburon oder 2:1 bis 1:2 Gew./Gew. Gemischen davon und von (b) Diflufenican in einem Verhältnis von 20:1 bis 4:1 Gew./Gew. (a) zu (b) bevorzugt.

Die Kombination aus Harnstoff-Herbizid und Diflufenican kann auch verwendet werden, um Unkraut, vor allem die nachfolgend angegebenen Unkrautarten, mittels Voraufauf- oder Nachaufaufanwendung in Obstgärten und anderen baumbestandenen Bereichen zu bekämpfen, beispielsweise in Forsten, Wäldern und Parks, und in Plantagen, beispielsweise Zuckerrohr-, Ölpalmen, Kautschukpflanzen-Plantagen. Hierzu kann sie gezielt oder ungezielt, z. B. durch gezieltes oder nicht gezieltes Sprühen auf die Unkräuter aufgebracht werden oder auf den Boden, auf dem vermutlich Unkräuter wachsen, vor oder nach dem Pflanzen der Bäume oder Plantagen in Aufwandmengen von 1000 bis 5000 g Harnstoff-Herbizid und von 100 bis 500 g Diflufenican je ha.

Die Kombination aus Harnstoff-Herbizid und Diflufenican kann auch zur Unkrautbekämpfung, vor allem zur Bekämpfung der unten angegebenen Unkrautarten, an Orten eingesetzt werden, die nicht Nutzpflanzen-Anbaugelände sind, in denen aber Unkrautbekämpfung erwünscht ist. Beispiele für derartige Nichtanbaugelände für Nutzpflanzen sind Flughäfen, Industriegebiete, Schienenanlagen, Straßenböschungen, Uferböschungen, Bewässerungsanlagen u. a. Wasserstraßen, Buschland und Brachland oder nichtkultiviertes Land, insbesondere dann, wenn Unkrautbekämpfung erwünscht ist, um Brandgefahren zu verringern. Für derartige Zwecke, bei denen häufig ein Gesamtherbizid-Effekt erwünscht ist, werden die Wirkstoffe üblicherweise in höheren Dosierungen eingesetzt als in den oben beschriebenen Nutzpflanzen-Kulturen. Die genaue Dosierung hängt von der Beschaffenheit der behandelten Vegetation und dem angestrebten Effekt ab. Vorauflauf- oder Nachauflaufanwendung und vorzugsweise Vorauflaufanwendung in gezielter oder nicht gezielter Weise, beispielsweise durch gezieltes oder nicht gezieltes Sprühen, mit Aufwandmengen von 2500 g bis 10 kg Harnstoff-Herbizid und von 200 bis 750 g Diflufenican je ha sind für diesen Zweck besonders geeignet.

Als „Vorauflauf-Anwendung“ wird das Aufbringen auf den Boden bezeichnet, in dem die Unkrautsamen oder -sämlinge vorhanden sind, bevor sie an der Bodenoberfläche erscheinen. Mit „Nachauflauf-Behandlung“ wird das Aufbringen auf in der Luft befindliche oder exponierte Bereiche der Unkräuter über der Bodenfläche bezeichnet. „Blattaktivität“ bedeutet die herbizide Aktivität, die durch Aufbringen auf die über dem Boden befindlichen oder exponierten Teile der Unkräuter hervorgerufen wird. Mit „Restaktivität“ wird die herbizide Aktivität bezeichnet, die durch Aufbringen auf den Boden bewirkt wird, in dem sich die Unkrautsamen oder -keimlinge vor dem Auflaufen über die Bodenoberfläche befinden, wodurch die Keimlinge vertilgt werden, die zum Zeitpunkt der Anwendung vorhanden sind oder die nach der Anwendung aus dem Boden vorhandenen Samen auskeimen.

Unkrautarten, die auf diese Weise bekämpft werden können, sind beispielsweise:

Veronica persica	Spergula arvensis
Veronica hederifolia	Cerastium holosteoides
Stellaria media	Arenaria serpyllifolia
Lamium purpureum	Silene vulgaris
Lamium amplexicaule	Legousia hybrida
Aphanes arvensis	Geranium molle
Galium aparine	Geranium dissectum
Alopecurus myosuroides	Erysimum cheiranthoides
Matricaria inodora	Descurainia sophia
Matricaria matricoides	Montia perfoliata
Anthemis arvensis	Anagallis arvensis
Anthemis cotula	Myosotis arvensis
Papaver rhoeas	Chenopodium album
Poa annua	Polygonum aviculare
Apera spica venti	Polygonum convolvulus
Phalaris paradoxa	Galeopsis tetrahit
Phalaris minor	Chrysanthemum segetum
Avena fatua	
Lolium perenne	
Lolium multiflorum	
Bromus sterilis	
Poa trivialis	

Die Wirkungsdauermuster des Harnstoff-Herbizids und von Diflufenican ermöglichen auch eine zeitversetzte Anwendung von getrennten Formulierungen.

Üblicherweise wird vor dem Gebrauch eine Tankmischung hergestellt durch Kombinieren von getrennten Formulierungen der einzelnen herbiziden Komponenten.

Ausführungsbeispiele

Durch die folgenden Versuche wird die Erfindung näher erläutert:

Versuch 1

Mit dem folgenden Gewächshausversuch wurde die synergetische Aktivität bei der kombinierten Verwendung von Isoproturon und Diflufenican bei der Bekämpfung bestimmter Unkräuter aufgezeigt.

Gewächshausversuch, der die Beschaffenheit des biologischen Synergismus zwischen Isoproturon und Diflufenican aufzeigt. Es wurde ein Versuch mit 25 Einzelbehandlungen durchgeführt, um die Wechselwirkung von Isoproturon und Diflufenican in einem weiten Dosisbereich, d. h. von 0, 125, 250, 500 und 1000 g Wirkstoff je ha Isoproturon plus 0, 125, 250, 500 und 1000 g Wirkstoff je ha Diflufenican zu untersuchen, wie in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Isoproturon g/ha					
Behandlung	(1)	(6)	(11)	(16)	(21)
	0	125	250	500	1 000
	(2)	(7)	(12)	(17)	(22)
	125	125	250	500	1 000
		+	+	+	+
	(3)	(8)	(13)	(18)	(23)
	250	125	250	500	1 000
		+	+	+	+
		250	250	250	250
	(4)	(9)	(14)	(19)	(24)
	500	125	250	500	1 000
		+	+	+	+
		500	500	500	500
	(5)	(10)	(15)	(20)	(25)
	1 000	125	250	500	1 000
		+	+	+	+
		1 000	1 000	1 000	1 000

Alle Behandlungen erfolgten in einem geeigneten Volumen Wasser, indem entsprechende Mengen eines handelsüblichen Isoproturon-Konzentrats, d. h. einer 50% Gew./Vol. wäßrigen Suspension, und das zu einem netzbaren Pulver bzw. Spritzpulver für Versuchszwecke (nachfolgendes Beispiel 1) formulierte Diflufenican, das 50% Gew./Gew. Wirkstoff enthielt, miteinander vermischt wurden, so daß man die oben angegebenen Dosisraten/Hektar in einem Spritzvolumen von 260 l/ha erhielt. Alle Behandlungen wurden mit einer Laboratoriums-Spritzgerät, ausgestattet mit einem Spraying Systems Teejet SS 8003E, durchgeführt, das mit 2,1 daN/cm² (kgf/cm²) arbeitete. Es wurden jeweils 10 bis 15 Samen von Galium aparine oder Avena fatua behandelt, die 1 bis 2 cm tief im lehmigen Boden in Kunststofftöpfen mit Durchmesser 9 cm ausgesät worden waren. Für jede Behandlung wurden drei Töpfe in einer willkürlich verteilten Blockanordnung vorgesehen. Die Töpfe wurden nach der Behandlung kombiniert von oben und von unten bewässert. Die visuelle Bewertung der Unkrautvertilgung wurde 21 Tage nach der Behandlung vorgenommen unter Verwendung einer 0- bis 10-Skala, wobei 0 keine Aktivität bedeutet und 10 100%ige Vertilgung, im Vergleich mit nicht behandelten Pflanzen. Die mittlere prozentuale Unkrautvertilgung wurde für jede Art berechnet und ist nachfolgend tabellarisch zusammengefaßt für jede Behandlung der oben angegebenen 25 Behandlungen.

Galium

0	0	0	0	0
47	80	87	90	93
70	90	100	100	100
80	100	100	100	100
100	100	100	100	100

Avena

0	43	50	67	70
50	70	83	90	93
80	90	93	97	100
90	97	97	100	100
95	100	100	100	100

Mit Hilfe dieser Ergebnisse wurde die 90% Effektivdosis (ED₉₀) in Gramm Wirkstoff je ha berechnet, und zwar für Diflufenican alleine und für Isoproturon alleine sowie für Gemische aus Diflufenican und 125 g bzw. 250 g bzw. 500 g bzw. 1 000 g Isoproturon aus den entsprechenden Dosis-Ansprechkurven.

Galium (ED₉₀ g/ha)

Diflufenican allein	484
Diflufenican + 125 g/ha Isoproturon	209
Diflufenican + 250 g/ha Isoproturon	136
Diflufenican + 500 g/ha Isoproturon	125
Diflufenican + 1 000 g/ha Isoproturon	106
Isoproturon allein	keine Wirkung

Avena (ED₉₀ g/ha)

Diflufenican allein	538
Diflufenican + 125 g/ha Isoproturon	275
Diflufenican + 250 g/ha Isoproturon	199
Diflufenican + 500 g/ha Isoproturon	122
Diflufenican + 1 000 g/ha Isoproturon	107
Isoproturon allein	5 668

Die oben aufgeführten Werte wurden dann verwendet, um die ED₉₀ Isobole aufzuzeichnen für

- a) einen „einseitigen Effekt“ (Tammes S. 74, Fig. 1) bei Galium, das Isoproturon gegenüber resistent war, wie in der nachfolgenden Fig. (1) angegeben
- b) einen „zweiseitigen Effekt“ (Tammes S. 75, Fig. 2) bei Avena, demgegenüber beide Verbindungen wirksam waren, wie in der nachfolgenden Fig. (2) angegeben.

Die Fig. (1) und (2) zeigen deutlich Isobole vom Typ II und III, die für Synergismus charakteristisch sind.

Die ED₉₀-Werte wurden für die Darstellung der Isobole verwendet, weil 90% das gewünschte Ausmaß der Unkrautbekämpfung bei landwirtschaftlicher Anwendung ausmacht (vgl. Isobole für Amitrol/Atrazin Synergismus, Tammes, Fig. 5, S. 77).

Versuch 2

Ein gleicher Versuch, wie in Versuch 1 beschrieben, wurde mit Chlortoluron und Diflufenican gegenüber Avena fatua durchgeführt, mit folgenden Resultaten:

	ED ₉₀ , g/ha
Diflufenican allein	586 g/ha
Diflufenican + 125 g/ha Chlortoluron	450 g/ha
Diflufenican + 250 g/ha Chlortoluron	300 g/ha
Diflufenican + 500 g/ha Chlortoluron	95 g/ha
Diflufenican + 1000 g/ha Chlortoluron	75 g/ha
Chlortoluron allein	2 186 g/ha

Diese Ergebnisse, wiedergegeben in Fig. (3) für einen „zweiseitigen Effekt“ (Tammes, S. 75 Fig. 2) zeigen deutlich ein Typ III Isobole Merkmal von Synergismus.

Versuch 3

Gewächshausversuch, der den biologischen Synergismus zwischen Neburon und Diflufenican zeigt.

Es wurde ein Versuch mit 43 Einzelbehandlungen durchgeführt, um die Wechselwirkung von Neburon und Diflufenican in einem weiten Dosisbereich zu untersuchen, d. h. Neburon in einer D

Dosis von 0, 125, 250, 500, 1000, 2000 und 4000 g/ha plus Diflufenican in einer Dosis von 0, 31, 25, 62,5, 125, 250, 500 und 1000 g/ha, wie in der nachfolgenden Aufstellung angegeben:

Behandlungen:

		Neburon g/ha						
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
		0	125	250	500	1000	2000	4000
Diflufenican g/ha	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)		
	31.25	125	250	500	1000	2000		
		+	+	+	+	+	—	
		31,25	31,25	31,25	31,25	31,25		
	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)		
	62,5	125	250	500	1000	2000		
		+	+	+	+	+	—	
		62,5	62,5	62,5	62,5	62,5		
	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)		
	125	125	250	500	1000	2000		
		+	+	+	+	+	—	
		125	125	125	125	125		
	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)		
	250	125	250	500	1000	2000		
		+	+	+	+	+	—	
		250	250	250	250	250		
	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)		
	500	125	250	500	1000	2000		
		+	+	+	+	+	—	
		500	500	500	500	500		
	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)		
	1000	125	250	500	1000	2000		
		+	+	+	+	+	—	
		1000	1000	1000	1000	1000		

Alle Behandlungen wurden mit einem entsprechenden Volumen Wasser durchgeführt, um die obigen Dosen je ha in einem Spritzvolumen von 290l/ha zu erhalten. Neburon war als netzbares Pulver für Versuchszwecke mit 25% Gew./Gew. Wirkstoff (nachfolgendes Beispiel 9) angesetzt worden. Das Diflufenican stand als wäßriges Suspensionskonzentrat für Versuchszwecke (nachfolgendes Beispiel 2) mit 50% Gew./Vol. Wirkstoff zur Verfügung. Alle Behandlungen wurden mit einem Laboratoriums-Spritzgerät, ausgestattet mit einem Spraying Systems Teejet SS 8003E durchgeführt, das bei 2,95 daN/cm² (kgf/cm²) arbeitete.

Die Behandlungen erfolgten, nachdem Galium aparine aufgelaufen war und das 2-Wirtelwuchsstadium erreicht hatte. Die Pflanzen wurden in nicht-sterilem tonig-lehmigem Boden in 7 cm quadratischen Plastiktöpfen gezogen. Jeder Versuch wurde 4fach durchgeführt und die entsprechenden Töpfe in willkürlicher Blockanordnung im Gewächshaus verteilt. Die Töpfe wurden dann nach der Behandlung kombiniert von oben und von unten bewässert.

Eine visuelle Bewertung der Unkrautverteilung entsprechend einer Skala von 0 bis 100 wurden 22 Tage nach der Behandlung vorgenommen. Die mittlere prozentuale Unkrautverteilung wurde für jede Behandlung und für jede Art berechnet. Aus diesen Ergebnissen wurde die 90% herbizidwirksame Dosis, ED₉₀, in g/ha für Diflufenican allein, für Neburon allein und für Diflufenican + 125, 250, 500, 1 000 und 2 000 g/ha Neburon aus den Ansprechkurven für Galium aparine berechnet.

Galium (ED₉₀ g/ha)

Diflufenican allein	459
Diflufenican + 125 g/ha Neburon	218
Diflufenican + 250 g/ha Neburon	127
Diflufenican + 500 g/ha Neburon	49
Diflufenican + 1 000 g/ha Neburon	22
Diflufenican + 2 000 g/ha Neburon	15
Neburon allein	5 185

Mit Hilfe der ED₉₀-Werte wurde die Isobole mit zweiseitigem Effekt für Galium der nachfolgenden Fig. (4) aufgetragen. Die Isobole gehörte dem Typ III an, der deutlich Synergismus anzeigt (Tammes, S. 75, Fig. 2).

Versuch 4

Gewächshausversuch, der den biologischen Synergismus zwischen Linuron und Diflufenican zeigt.

Es wurde ein gleichartiger Versuch, wie unter Versuch 3 beschrieben, durchgeführt mit Linuron und Diflufenican in einer Dosis von 0, 250, 500, 1 000 und 2 000 g/ha Linuron, formuliert als netzbares Pulver mit 50% Gew./Gew. Wirkstoff (Handelsprodukt) plus 31, 125, 500 und 1 000 g/ha Diflufenican. Aus den Ergebnissen wurden die folgenden ED₉₀-Werte errechnet.

	ED ₉₀ g/ha
Diflufenican allein	684
Diflufenican + Linuron 250 g/ha	201
Diflufenican + Linuron 500 g/ha	69
Diflufenican + Linuron 1 000 g/ha	< 31
Diflufenican + Linuron 2 000 g/ha	< 31

Die Ergebnisse, aufgetragen in der nachfolgenden Fig. (5) für einen „zweiseitigen Effekt“ (Tammes, S. 75, Fig. 2) zeigen deutlich eine Isobole vom Typ III charakteristisch für Synergismus.

Versuch 5

Gewächshausversuch, der den biologischen Synergismus zwischen Diuron und Diflufenican zeigt.

Es wurde ein gleichartiger Versuch, wie oben unter Versuch 3 beschrieben, mit Diuron und Diflufenican durchgeführt unter Verwendung von 0 und 187,5 g/ha Diuron, angesetzt als ein netzbares Pulver mit 80% Gew./Gew. Wirkstoff (Handelsprodukt) plus 31, 63, 125, 250 und 500 g/ha Diflufenican.

Die beobachteten Ergebnisse bei der Unkrautbekämpfung wurden mit den entsprechend der Limpel-Formel

zu erwartenden Ergebnisse verglichen.

	0	% Verteilung Diuron g/ha	
		0	187,5
		beobachtet	erwartet (E)
	0	—	60
	31	43	93
Diflufenican g/ha	63	68	100
	125	73	100
	250	83	100
	500	85	99

Da die beobachteten Ergebnisse für die Gemische deutlich höher lagen als die zu erwartenden (berechneten) Ergebnisse, wirkt diese Kombination deutlich synergistisch.

Versuch 6

Die Wirksamkeit dieser synergistischen Gemische für Breitspektrum-Unkrautbekämpfung in Getreidekulturen wurde in einer Reihe von Feldversuchen auf kleinen Parzellen nachgewiesen, in denen Gemische aus Diflufenican (sh. nachfolgendes Beispiel 2) und Isoproturon mit Isoproturon allein verglichen wurden.

Die Behandlungen erfolgten vor oder nach dem Auflaufen jeweils dreimal auf 6m x 3m großen, willkürlich angeordneten Parzellen in insgesamt 21 Feld-Lagen in einem Volumen von 141 l/ha unter Verwendung einer motorisierten Kleinparzellen-Spritzmaschine, ausgestattet mit 6 x 80015 Spraying Systems Teejets. Die Gemische wurden erzielt, indem die Parzellen mit,

jeder Komponente getrennt innerhalb von Minuten nacheinander besprüht wurden, d. h. mit einem Gesamtvolumen von 282 l/ha.

Die Unkrautverteilung wurde 3 Monate später bewertet durch Auszählen der Anzahl Unkräuter in 2 × 0,5 m² Quadraten je Parzelle. Die Getreidepflanzen wurden hinsichtlich etwa aufgetretener visuell feststellbarer Phytotoxizität anhand einer Skala von 0–100 bewertet, bei der 0 keinerlei Schädigung und 100 eine Verteilungsrate von 100% bedeutet.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1
mittlere prozentuale Unkrautverteilung

Behandlung		Am	Pa	Ga	Vp	Vh	Va	Lp	Sm	Mi	Pr	Aa	Ba	Whe
Isoproturon 2 000 g/ha	a)	93 ⁽³⁾	84 ⁽⁵⁾	31 ⁽⁴⁾	24 ⁽⁶⁾	13 ⁽¹⁾	25 ⁽⁵⁾	31 ⁽²⁾	83 ⁽⁶⁾	99 ⁽³⁾	100 ⁽¹⁾	100 ⁽¹⁾	2 ⁽⁴⁾	1 ⁽⁶⁾
	b)	88 ⁽⁴⁾	—	0 ⁽²⁾	60 ⁽⁴⁾	—	—	—	100 ⁽²⁾	100 ⁽²⁾	—	—	2 ⁽⁴⁾	1 ⁽²⁾
Isoproturon 1 500 g/ha + Diflufenican 125 g/ha	a)	100 ⁽³⁾	99 ⁽⁵⁾	83 ⁽⁴⁾	100 ⁽⁶⁾	100 ⁽¹⁾	98 ⁽⁵⁾	100 ⁽²⁾	100 ⁽⁶⁾	100 ⁽³⁾	100 ⁽¹⁾	100 ⁽¹⁾	4 ⁽⁵⁾	2 ⁽⁶⁾
	b)	93 ⁽³⁾	—	86 ⁽²⁾	100 ⁽⁴⁾	—	—	—	100 ⁽²⁾	100 ⁽²⁾	—	—	3 ⁽⁴⁾	1 ⁽²⁾
Isoproturon 1 500 g/ha + Diflufenican 250 g/ha	a)	100 ⁽³⁾	100 ⁽⁵⁾	99 ⁽⁴⁾	100 ⁽⁶⁾	100 ⁽¹⁾	95 ⁽⁵⁾	99 ⁽²⁾	100 ⁽⁶⁾	100 ⁽³⁾	100 ⁽¹⁾	100 ⁽¹⁾	8 ⁽⁴⁾	5 ⁽⁶⁾
	b)	93 ⁽³⁾	—	99 ⁽⁴⁾	100 ⁽⁴⁾	—	—	—	100 ⁽²⁾	100 ⁽²⁾	—	—	4 ⁽⁴⁾	2 ⁽²⁾

* mittlere prozentuale Getreide-Phytotoxizität (festgestellte höchste Werte)

Ba = Gerste

Wh = Weizen

Zahlen in Klammern = Anzahl des Auftretens

Am = Alopecurus myosuroides

Pa = Poa annua

Ga = Galium aparine

Vp = Veronica persica

Vh = Veronica hederifolia

Va = Viola arvensis

Lp = Lamium purpureum

Sm = Stellaria media

Mi = Matricaria inodora

Pr = Papaver rhoeas

Aa = Aphanes arvensis

(a) = Vorauflauf

(b) = Nachauflauf

Versuch 7

Die Wirksamkeit dieser synergistischen Gemische bei Breitspektrum-Unkrautverteilung im Getreide wurde in einer Reihe von Feldversuchen mit kleinen Parzellen nachgewiesen, indem Tankgemische aus Diflufenican (nachfolgendes Beispiel 2) und Chlortoluron mit Diflufenican alleine verglichen wurden.

Die Behandlungen erfolgten vor dem Auflaufen auf jeweils drei 6 m × 3 m große, willkürlich verteilte Parzellen in sechs Feldlagen in einem Volumen von 261 l/ha unter Verwendung einer motorisierten Kleinparzellen-Spritzmaschine, ausgestattet mit 6 × 8004 Spraying Systems Tee Jets.

Die Unkrautverteilung wurde in dem auf die Herbstanwendung folgenden Frühjahr bewertet, indem die Anzahl Unkräuter in 3 × 0,5 m² Quadraten je Parzelle ausgezählt wurden. Das Getreide wurde hinsichtlich visuell feststellbarer Phytotoxizität bewertet, entsprechend einer Skala von 0 bis 100, bei der 0 keinerlei Schäden und 100 eine Schädigungsrate von 100% bedeutet.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2
mittlere prozentuale Unkrautverteilung

Behandlung	An.a	Aa	As	Ca	La	Pr	Rr	Sm	Mi	Vp	Wh	Winter Ba	Rye
Chlortoluron 1 500 g/ha +	100 ⁽¹⁾	100 ⁽¹⁾	100 ⁽¹⁾	99 ⁽¹⁾	99 ⁽¹⁾	99 ⁽²⁾	99 ⁽¹⁾	99 ⁽³⁾	99 ⁽²⁾	99 ⁽¹⁾	0 ⁽¹⁾	5,7 ⁽⁴⁾	0 ⁽¹⁾
Diflufenican 62,5 g/ha													
Diflufenican 125 g/ha	100 ⁽¹⁾	100 ⁽¹⁾	100 ⁽¹⁾	0 ⁽¹⁾	99 ⁽¹⁾	72 ⁽²⁾	100 ⁽¹⁾	99 ⁽³⁾	99 ⁽²⁾	99 ⁽¹⁾	0 ⁽¹⁾	3,7 ⁽⁴⁾	0 ⁽¹⁾

* mittlere prozentuale Getreide-Phytotoxizität (festgestellte höchste Werte)

Wh = Weizen
Ba = Gerste
Rye = Roggen

Zahlen in Klammern = Anzahl des Auftretens

An.a = Anagallis arvensis Aa = Aphanes arvensis
As = Arenaria serpyllifolia Pr = Papaver rhoeas
Cs = Chrysanthemum segetum Sm = Stellaris media
La = Lamium amplexicaule Mi = Matricaris inodora
Rr = Raphanus raphanistrum Vp = Veronica persica

Versuch 8

Es wurden Feldversuche in Belgien durchgeführt mit Tankgemischen aus Diflufenican (nachfolgendes Beispiel 2) und Isoproturon/Neburon 1:1 oder mit Methabenzthiazuron. Die Behandlungen wurden im Herbst vor dem Auflaufen auf jeweils 30m² großen Parzellen vorgenommen, um eine Palette von breitblättrigen Unkräutern und Ungräsern in Winterweizen und in Wintergerste zu vertilgen, in einem Volumen von 500l/ha unter Verwendung eines Hand-Spritzgerätes. Die Bewertung der Unkrautverteilung erfolgte in dem darauffolgenden Frühjahr. Die Nutzpflanzen-Phytotoxizität wurde während des Winters und des Frühjahrs aufgezeichnet und die maximale festgestellte Schädigung ist mit den Ergebnissen in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

		mittlere Phytotoxizität %						festgestellte maximale Phytotoxizität gegenüber Weizen oder Gerste
		Am	Pa	Mi	Sm	Ga	V spp	
Diflufenican	125 g/ha							
+	+	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(1)	(4)
Neburon	800 g/ha	95	100	100	100	100	100	8
+	+							
Isoproturon	800 g/ha							
Diflufenican	200 g/ha							
+	+	93 ⁽⁴⁾	99 ⁽¹⁾	100 ⁽³⁾	100 ⁽⁴⁾	97 ⁽²⁾	100 ⁽¹⁾	10 ⁽⁴⁾
Methabenzthiazuron	1 750 g/ha							

Zahlen in Klammern = Anzahl des Auftretens

V spp = Veronica spp

Diese Versuche zeigen deutlich das breite Spektrum der Unkrautbekämpfung einschließlich von Galium aparina, Veronica und Viola, das mit den Gemischen erzielt wird.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel enthalten (a) ein Harnstoff-Herbizid und (b) zusammen mit einem in der Landwirtschaft gebräuchlichen Verdünnungsmittel oder Träger und/oder oberflächenaktiven Mittel Diflufenican in einem auf das Gewicht bezogenen Verhältnis von 400:1 bis 1:5, vorzugsweise von 70:1 bis 2:1 und insbesondere von 20:1 bis 4:1, jeweils (a) zu (b), kombiniert mit — und vorzugsweise homogen verteilt in — einem oder mehreren herbizid-annehmbarem(n) Verdünnungsmittel oder Träger und/oder grenzflächenaktivem(n) Mittel(n), d. h. Verdünnungsmittel oder Träger oder grenzflächenaktive Mittel von der Art, wie sie allgemein für herbizide Mittel verwendet werden und die mit dem Harnstoff-Herbizid und Diflufenican verträglich sind. Mit „homogen verteilt“ werden auch solche Mittel bezeichnet, bei denen das Harnstoff-Herbizid und Diflufenican in den anderen Komponenten gelöst sind. „Herbizides Mittel“ bedeutet im weitesten Sinne nicht nur gebrauchsfertige Mittel, sondern auch Konzentrate, die vor der Anwendung verdünnt werden müssen. Vorzugsweise enthalten die Mittel 0,05 bis 90 Gew.-% Harnstoff-Herbizid und Diflufenican. Vorzugsweise ist das Harnstoff-Herbizid eine Verbindung der oben angegebenen allgemeinen Formel II.

Die herbiziden Mittel können sowohl ein Verdünnungsmittel oder einen Träger und ein grenzflächenaktives Mittel, beispielsweise ein Netzmittel, Dispergiermittel oder Emulgiermittel, enthalten. Die grenzflächenaktiven Mittel, die in den

herbiziden Mitteln vorhanden sein können, können ionisch oder nichtionisch sein, beispielsweise Sulforicnoleate, quaternäre Ammoniumderivate, Kondensationsprodukte aus Ethylenoxid und Nonyl- oder Actylphenolen oder Carbonsäureester von Anhydrosorbiten, die durch Veretherung der freien Hydroxygruppen mit Ethylenoxid löslich gemacht worden sind, Alkali- und Erdalkalisalze von Schwefelsäureestern und Sulfonsäuren, wie Dinonyl- und Dioctyl-natrium-sulfono-succinate und Alkali- und Erdalkalisalze von hochmolekularen Sulfonsäurederivaten, wie Natrium- und Calciumlignosulfonate. Beispiele für geeignete feste Verdünnungsmittel oder Träger sind Aluminium-silicat, Talk, gebrannte Magnesia, Kieselgur, Tricalcium-phosphat, Korkpulver, Aktivkohle und Tone, wie Kaolin und Benotnit. Die festen Mittel, die die Form von Stäuben, Granulaten oder netzbaren Pulvern bzw. Spritzpulvern haben können, werden vorzugsweise hergestellt durch Vermahlen des Harnstoff-Herbizids und Diflufenicans mit festen Verdünnungsmitteln oder durch Imprägnieren der festen Verdünnungsmittel oder Träger mit Lösungen des Harnstoff-Herbizids und Diflufenicans in flüchtigen Lösungsmitteln, Abdampfen der Lösungsmittel und gegebenenfalls Vermahlen der so erhaltenen Produkte zu einem Pulver. Granulate können hergestellt werden durch Absorbieren des Harnstoff-Herbizids und Diflufenicans, gelöst in flüchtigen Lösungsmitteln, von den festen Verdünnungsmitteln oder Trägern in Granulatform und Abdampfen der Lösungsmittel oder durch Granulieren von pulverförmigen Mitteln, die wie oben beschrieben erhalten worden sind. Feste herbizide Mittel, vor allem netzbare Pulver bzw. Spritzpulver, können Netz- oder Dispergiermittel, beispielsweise der oben beschriebenen Arten, enthalten, die, wenn sie fest sind, auch als Verdünnungsmittel oder Träger dienen können.

Flüssige Mittel nach der Erfindung können die Form von wäßrigen, organischen oder wäßrig-organischen Lösungen, Suspensionen und Emulsionen annehmen, die ein grenzflächenaktives Mittel enthalten können. Geeignete flüssige Verdünnungsmittel zur Herstellung dieser flüssigen Mittel sind Wasser, Acetophenon, Cyclohexanon, Isophoron, Toluol, Xylol und Öle mineralischer, tierischer oder pflanzlicher Herkunft sowie deren Gemische. Grenzflächenaktive Mittel, die in den flüssigen Mitteln vorhanden sein können, können ionisch oder nichtionisch sein, beispielsweise von den oben beschriebenen Arten und können, wenn sie flüssig sind, auch als Verdünnungsmittel oder Träger dienen.

Netzbare Pulver und flüssige Mittel in Form von Konzentrat können mit Wasser oder anderen geeigneten Verdünnungsmitteln, wie Mineralölen oder pflanzlichen Ölen, verdünnt werden, vor allem wenn es sich um flüssige Konzentrate handelt, bei denen das Verdünnungsmittel oder Träger ein Öl ist, um gebrauchsfertige Mittel zu erhalten. Wenn erwünscht, können die flüssigen Mittel des Harnstoff-Herbizids und Diflufenicans in Form von selbstemulgierenden Konzentraten verwendet werden, die die Wirkstoffe, gelöst in den Emulgiermitteln, enthalten oder in Lösungsmitteln, die mit den Wirkstoffen verträgliche Emulgiermittel bzw. Emulgatoren enthalten; durch einfache Zugabe von Wasser zu derartigen Konzentration erhält man die gebrauchsfertigen Mittel.

Flüssige Konzentrate, bei denen das Verdünnungsmittel oder der Träger ein Öl ist, können ohne weitere Verdünnung mit Hilfe der elektrostatischen Spritztechnik angewandt werden.

Herbizide Mittel nach der Erfindung können auch, wenn erwünscht, übliche Zusätze enthalten, wie Haftmittel, Schutzkolloide, Dickungsmittel, Durchdringungsmittel, Stabilisatoren, Abfangmittel, Mittel zur Verhinderung der Klumpenbildung, Farbstoffe und Korrosionsschutzmittel. Diese Zusätze können auch als Träger oder Verdünnungsmittel dienen.

Bevorzugte herbizide Mittel nach der Erfindung sind wäßrige Suspensions-Konzentrate, die 10 bis 70% Gew./Vol. Harnstoff-Herbizid und Diflufenican, 2 bis 10% Gew./Vol. grenzflächenaktives Mittel, 0,1 bis 5% Gew./Vol. Dickungsmittel und 15 bis 87,9 Vol.-% Wasser enthalten; netzbare Pulver bzw. Spritzpulver, die 10 bis 90% Gew./Gew. Harnstoff-Herbizid und Diflufenican, 2 bis 10% Gew./Gew. grenzflächenaktives Mittel und 10 bis 88% Gew./Gew. festes Verdünnungsmittel oder Träger enthalten; flüssige wasserlösliche Konzentrate, die 10 bis 30% Gew./Vol. Harnstoff-Herbizid und Diflufenican, 5 bis 25% Gew./Vol. grenzflächenaktives Mittel und 45 bis 85 Vol.-% mit Wasser mischbares Lösungsmittel, beispielsweise Dimethylformamid, enthalten; flüssige emulgierbare Suspensionskonzentrate, die 10 bis 70% Gew./Vol. Harnstoff-Herbizid und Diflufenican, 5 bis 15% Gew./Vol. grenzflächenaktives Mittel, 0,1 bis 5% Gew./Vol. Dickungsmittel und 10 bis 84,9 Gew.-% organisches Lösungsmittel enthalten; Granulate, die 2 bis 10% Gew./Gew. Harnstoff-Herbizid und Diflufenican, 0,5 bis 2% Gew./Gew. grenzflächenaktives Mittel und 88 bis 97,5% Gew./Gew. granulatförmigen Träger enthalten, sowie emulgierbare Konzentrate, die 0,05 bis 90% Gew./Vol., vorzugsweise 1 bis 60% Gew./Vol. Harnstoff-Herbizid und Diflufenican, 0,01 bis 10% Gew./Vol. und vorzugsweise 1 bis 10% Gew./Vol. grenzflächenaktives Mittel und 9,99 bis 99,94%, vorzugsweise 39 bis 98,99 Vol.-% organisches Lösungsmittel enthalten.

Herbizide Mittel nach der Erfindung können auch das Harnstoff-Herbizid und Diflufenican, in Kombination mit und vorzugsweise homogen dispergiert, in einem oder mehreren weiteren pestizid-wirksamen Verbindungen enthalten und, wenn erwünscht, einen oder mehrere verträgliche pestizid-annehmbare Verdünnungsmittel oder Träger, grenzflächenaktive Mittel und übliche Zusätze, wie oben beschrieben. Beispiele für andere pestizid-wirksame Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln enthalten sein können oder zusammen mit diesen eingesetzt werden können, beispielsweise um das Spektrum der Unkrautarten, die bekämpft werden, zu verbreitern, sind beispielsweise Alachlor = α -Chlor-2,6-diethyl-N(methoxymethyl)acetanilid, Asulam = Methyl (4-aminobenzolsulfonyl)carbamid, Alloxylid-Na = Na-Salz von 2-(1-Allyloxyaminobutylid)in)-5,5-dimethyl-4-methoxycarbonylcyclohexan-1,3-dion, Atrazin = (2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamin)-1,3,5-triazin, Barban = 4-Chlorbut-2-ynyl-N-(3-chlorphenyl)carbamid, Benzoyl-propethyl = Ethyl-N-benzoyl-N-(3,4-dichlorphenyl)-2-aminopropionat, insbesondere Bromxynil = 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonnitril, Butachlor = N-(Butoxymethyl)- α -chlor-2,6-diethylacetanilid, Butylat = S-Ethyl-N,N-diisobutyl-(thiocarbamat), Carbetamid = D-N-Ethyl-2-(phenyl-carbamoyloxy)propionamid, Chlorphenpropmethyl = Methyl-2-chlor-2-(4-chlorphenyl)-propionat, Chlorpropham = Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)carbamid, Cyanazin = 2-Chlor-4-(1-cyano-1-methylethylamino)-6-ethylamino-1,3,5-triazin, Cycloat = N'-Cyclohexyl-N-ethyl-s-ethyl-(thiocarbamat), 2,4-D = 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, Dalapon = 2,2-Dichlorpropionsäure, 2,4-DB = 4(2,4-Dichlorphenoxy)butylsäure, Desmedipham = 3-(Ethoxycarbonylamino)phenyl-N-phenyl-carbamid, Diallat = S-2,3-Dichlorallyl-N,N-diisopropyl(thiocarbamat), Dicamba = 3,6-Dichlor-2-methoxybenzoesäure, Dichlorprop = (\pm)-2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure, Difenzoquat = 1,2-Dimethyl-3,4-diphenyl-pyrazoliumsalze, Dinitramin = N¹, N¹-Diethyl-2,6-dinitro-4-trifluor-methyl-m-phenylendiamin, EPTC = S-Ethyl-N,N-dipropyl(thiocarbamat), Ethofumesat = 2-Ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethylbenzofuran-5-yl methylsulfonat, Flamprop-isopropyl = Isopropyl-(\pm)-2-(N-benzoyl-3-chlor-4-fluoranilin)propionat, Flamprop-methyl = Methyl-(\pm)-2-(N-benzoyl-3-chlor-4-fluoranilin)-propionat, insbesondere loxynil = 4-Hydroxy-3,5-diiodbenzonnitril, MCPA = 4-Chlor-2-methyl-phenoxyessigsäure, MCPB = 4-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-buttersäure, insbesondere Mecoprop = (\pm)-2-(4-Chlor-2-methyl-phenoxy)propionsäure, Metamitron = 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on, Metribuzin = 4-Amino-6-t-butyl-3-(methylthio)1,2,4-triazin-5(4H)-on, Molinat

S-Ethyl N,N-hexamethylen(thiocarbamat), Oxadiazon = 3-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-5-t-butyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on, Paraquat = 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridylium-salze, Pebulat = S-Propyl-N-butyl-N-ethyl(thiocarbamat), Phenmedipham = 3-(Methoxy-carbonyl-amino)phenyl-N-(3-methylphenyl)carbammat, Prometryn = 4,6-Bis(isopropylamino)-2-methylthio-1,3,5-triazin, Propachlor = α -Chlor-N-isopropyl-acetanilid, Propanil = N(3,4-Dichlorphenyl)-propionamid, Propham = Isopropyl-N-phenylcarbammat, Pyrazon = 5-Amino-4-chlor-2-phenylpyridazin-3(2H)-on, Simazin = 2-Chlor-4,6-bis(ethylamino)-1,3,5-triazin, TCA = Trichloressigsäure, Thiobencarb = S-(4-Chlorbenzyl)-N,N-diethylthiocarbamat, Triallat = S-2,3,3-Trichlorallyl N,N-diisopropyl (thiocarbamat) und Trifluralin = 2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluormethylanilin; Insektizide, wie Carbaryl = Naphth-1-yl-N-methylcarbammat; synthetische Pyrethroide, wie Permethrin und Cypermethrin; und Fungizide, wie 2,6-Dimethyl-4-tridecylmorpholin, Methyl N-(1-butylcarbamoyl-benzimidazol-2-yl) carbamat, 1,2-bis-(3-Methoxy-carbonyl-2-thioureido)-benzol, Isopropyl 1-carbamoyl-3-(3,5-dichlorphenyl)hydantoin und 1-(4-Chlor-phenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-on. Andere biologisch aktive Stoffe, die in den herbiziden Mitteln nach der Erfindung enthalten sein oder in Verbindung mit ihnen eingesetzt werden können, sind Pflanzenwachstumsregulatoren, wie Bernsteinsäure (-amid) (succinamic acid), (2-Chlorethyl)trimethylammonium-chlorid und 2-Chlorethan-phosphonsäure; oder Düngemittel, die beispielsweise Stickstoff, Kalium und Phosphor enthalten, sowie Spurenelemente, die wesentlich für das gute Gedeihen der Pflanzen sind, wie Eisen, Magnesium, Zink, Mangan, Cobalt und Kupfer.

Pestizid-wirksame Verbindungen und andere biologisch aktive Stoffe, die in die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel eingearbeitet sein oder in Verbindung mit diesen eingesetzt werden können, beispielsweise die zuvor genannten, und die Säuren sind, können, wenn erwünscht, in Form üblicher Derivate, beispielsweise Alkalisalze und Aminsalze und Ester, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als Fabrikationserzeugnis (article of manufacture) bereitgestellt werden, enthaltend das Harnstoff-Herbizid und Diflufenican sowie gegebenenfalls andere pestizid-wirksame Verbindungen, wie oben beschrieben, oder, wie bevorzugt, als herbizides Mittel, wie zuvor beschrieben, und vorzugsweise als Herbizid-Konzentrat, das vor der Anwendung verdünnt werden muß, umfassend das Harnstoff-Herbizid und Diflufenican innerhalb eines Behälters für das vorgenannte Harnstoff-Herbizid und Diflufenican und das genannte herbizide Mittel, sowie Anweisungen, die mit dem genannten Behälter verbunden sind und angeben, in welcher Weise das darin enthaltene genannte Harnstoff-Herbizid und Diflufenican oder herbizide Mittel zur Unkrautbekämpfung eingesetzt werden soll. Die Behälter sind allgemein übliche Behälter für die Lagerung von chemischen Substanzen, die bei normalen Umgebungstemperaturen fest sind sowie von herbiziden Mitteln, insbesondere in der Form von Konzentraten, beispielsweise Dosen und Kanister aus Metall, die innen-lackiert sein können, oder die aus Kunststoff bestehen, Glas- und Kunststoffflaschen, und wenn der Inhalt der Behälter ein Feststoff ist, beispielsweise ein granulatförmiges herbizides Mittel, Schachteln, beispielsweise aus Pappe, Kunststoffen und Metall oder Säcke. Die Behälter sind allgemein ausreichend geräumig, um Mengen an Wirkstoffen oder herbizide Mittel aufzunehmen, die ausreichen, um mindestens 4047 m² Grund zum Zwecke der Unkrautbekämpfung zu behandeln, sollen aber nicht die für die gebräuchlichen Handhabungsmethoden geeignete Größe übersteigen. Die Anweisungen sind körperlich mit dem Behälter verbunden, beispielsweise direkt darauf gedruckt, oder auf einen Aufklebezettel, oder einen Anhänger. Die Anweisungen geben üblicherweise an, daß der Behälterinhalt, gegebenenfalls nach Verdünnung, angewandt werden soll, um das Wachstum der Unkräuter zu bekämpfen, in Aufwand Dosen von 150 g bis 10 kg, vorzugsweise 500 g bis zu 10 kg Harnstoff-Herbizid und von 25 g bis 170 g, vorzugsweise 50 g bis zu 750 g Diflufenican je ha, in der oben beschriebenen Art und Weise und für die oben beschriebenen Zwecke.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel umfassen (a) ein Harnstoff-Herbizid und (b) Diflufenican als kombiniertes Präparat für gleichzeitige, getrennte oder aufeinanderfolgende Verwendung zur Unkrautbekämpfung an einem Ort des Befalls. Vorzugsweise ist das Harnstoff-Herbizid eine Verbindung der oben angegebenen allgemeinen Formel II.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele erläutern die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel.

Beispiel 1

Es wurde ein Spritzpulver hergestellt aus:

Diflufenican	50 % Gew./Gew.
Neukal BX (Natrium-alkyl-naphtalin-sulfonat)	10 % Gew./Gew.
Natrium-lignosulfonat	3 % Gew./Gew.
Sopropon T 36 (Natrium-polycarboxylat)	0,5 % Gew./Gew.
Hymod AT (Bindeton)	ad 100 % Gew./Gew.

Beispiel 2

Es wurde ein wäßriges Suspensions-Konzentrat hergestellt aus:

Diflufenican	50 % Gew./Vol.
Ethylan BCP (ein Nonylphenol-ethylenoxid-Kondensationsprodukt, enthaltend 9 mol Ethylenoxid je mol Phenol)	0,5 % Gew./Vol.
Soprophor FL (Triethanolaminsalz eines oxyethylierten Polyarylphenolphosphats)	1,0 % Gew./Vol.
Sopropon T 36 (Natrium-polycarboxylat)	0,5 % Gew./Vol.
Antischaum FD	0,1 % Gew./Vol.
Rhodigel 23 (Xanthangummi)	0,2 % Gew./Vol.
Na-Dichlorphen-Lösung, 40 % Gew./Gew.	0,25 % Gew./Vol.
Wasser	ad 100 Vol.-%

Beispiel 3

Ein (20:1) Spritzpulver wurde hergestellt aus:

Isoproturon	40 % Gew./Gew.
Diflufenican	2 % Gew./Gew.
Arylan S (Na-Dodecyl-benzolsulfonat)	2 % Gew./Gew.
Darvan Nr. 2 (Na-Lignosulfonat)	5 % Gew./Gew.
Aerosil (mikrofeines SiO ₂)	5 % Gew./Gew.
Celite PF (synthetisches Magnesiumsilicat, Träger)	46 % Gew./Gew.

durch Vermischen der Bestandteile und Vermahlen des Gemisches in einer Hammermühle zu einem netzbaren Pulver, das mit Wasser verdünnt und in einer Aufwandmenge von 6,25 kg/ha in 200 l Spritzflüssigkeit je ha zur Bekämpfung einer breiten Palette von Gras- und breitblättrigen (dicotyle) Unkräutern einschließlich *Avena fatua* und *Galium aparine* verwendet werden kann, durch Vor- oder Nachauflauf-Behandlung von Winterweizen.

Beispiel 4

Ein 4:1 wäßriges Suspensionskonzentrat wurde hergestellt aus:

Isoproturon	40 % Gew./Vol.
Diflufenican	10 % Gew./Vol.
Ethylan BCP (ein Nonylphenol-ethylenoxid-Kondensationsprodukt, enthaltend 9 mol Ethylenoxid je mol Phenol)	2 % Gew./Vol.
Antischaum FD (Siliconemulsion — Antischaummittel)	0,5 % Gew./Vol.
Pluronic L 62 (Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymer)	2 % Gew./Vol.
Sopropon T 36 (Na-Salz einer Polycarbonsäure)	0,5 % Gew./Vol.
Attigel 50 (Attapulgit-Blähton)	0,5 % Gew./Vol.
Wasser	ad 100 Vol.-%

durch inniges Vermischen der Komponenten und Vermahlen in einer Kugelmühle während 24 Stunden. Das so erhaltene Konzentrat kann in Wasser dispergiert und in Aufwandmengen von 2 l/ha vor oder nach dem Auflaufen auf Gerste aufgebracht werden, um einen weiten Bereich von breitblättrigen (dicotyle) Unkräutern einschließlich *Galium aparine* zu vertilgen.

Beispiel 5

Ein 20:1 in Wasser dispergierbares Granulat wurde hergestellt durch Granulieren der in Beispiel 3 angegebenen Komponenten mit Wasser in einer Granulatorpfanne zu Teilchen mit Durchmesser 0,1 bis 2 mm. Dieses Granulat konnte dann in einer Menge von 6,25 kg in 200 l Wasser je ha ausgebracht werden, um einen weiten Bereich von Gras- und breitblättrigen Unkräutern durch Nach- oder Vorlaufenanwendung auf Winterweizen zu bekämpfen.

Beispiel 6

Ein 50:1 emulgierbares Suspensionskonzentrat wurde hergestellt aus:

Isoproturon	50 % Gew./Vol.
Diflufenican	1 % Gew./Vol.
Ethylan TU (ein Nonylphenol/Ethylenoxid-Kondensationsprodukt, enthaltend 10 mol Ethylenoxid je mol Phenol)	10 % Gew./Vol.
Benton 38 (organisches Derivat eines besonderen Magnesium-montmorillonit Dickungsmittels)	0,05 % Gew./Vol.
Aromasol H (aromatisches Lösungsmittel aus überwiegend isomeren Triethylbenzolen)	ad 100 % Vol.-%

durch inniges Vermischen der Bestandteile und Vermahlen in einer Kugelmühle während 24 Stunden. Das erhaltene emulgierbare Suspensionskonzentrat kann mit Wasser verdünnt und in Aufwandmengen von 5 l emulgierbarem Suspensionskonzentrat in 100 l Spritzflüssigkeit je ha ausgebracht werden, um das Wachstum von *Alopecurus myosuroides*, *Viola arvensis* und *Veronica persica* vor dem Auflaufen bei Winterweizen zu bekämpfen bzw. zu verhindern.

Beispiel 7

Eine 1:2 Tankmischung aus (a) wäßrigem Suspensionskonzentrat von Diflufenican (Beispiel 2) und (b) einer handelsüblichen Isoproturon-Formulierung, 50 % Gew./Vol., wurde hergestellt, indem 0,5 l (a) zu 1 l (b) in 200 l Wasser gegeben wurden. Die erhaltene Spritzflüssigkeit wurde auf 1 ha Weizen bald nach dem Auflaufen der Saat und der Unkräuter aufgebracht, um *Galium aparine*, *Viola arvensis*, *Veronica hederifolia*, *Veronica persica*, *Stellaria media* und *Matricaria inodora* zu vertilgen.

Beispiel 8

Eine 1:70 Tankmischung aus (a) wäßrigem Suspensionskonzentrat von Diflufenican (Beispiel 2) und (b) einer handelsüblichen Chlortoluron-Formulierung, 50 % Gew./Vol., wurde hergestellt, indem 0,1 l (a) zu 7 l (b) in 200 l Wasser zugegeben wurden. Die erhaltene Spritzflüssigkeit wurde auf 1 ha Weizen bald nach Auflaufen der Saat und der Unkräuter aufgebracht, um *Avena fatua*, *Alopecurus myosuroides*, *Stellaria media*, *Matricaria inodora*, *Veronica persica* und *Viola arvensis* zu vertilgen.

Beispiel 9

Es wurde folgendes netzbares Pulver hergestellt:

Neburon	25 % Gew./Gew.
Nekal BX (Natrium-alkylnaphtalin-sulfonat)	10 % Gew./Gew.
Natriumlignosulfonat	3 % Gew./Gew.
Sopropon T 36 (Natrium-polycarboxylat)	0,5 % Gew./Gew.
Kieselsäure-Füllstoff	ad 100 % Gew./Gew.

Beispiel 10

Eine 1,25:16 Tankmischung aus (a) wäßrigem Suspensionskonzentrat von Diflufenican (Beispiel 2) und (b) einer handelsüblichen Formulierung von Isoproturon/Neburon 1:1, 50% Gew./Gew., wurde hergestellt, indem 0,25l (a) zu 3,2kg (b) in 200l Wasser gegeben wurden. Die erhaltene Spritzflüssigkeit wurde auf 1 ha Weizen bald nach dem Auflaufen der Saat sowie der Unkräuter aufgebracht, um *Avena fatua*, *Alopecurus myosuroides*, *Stellaria media*, *Matricaria inodora*, *Veronica persica* und *Viola arvensis* zu bekämpfen.

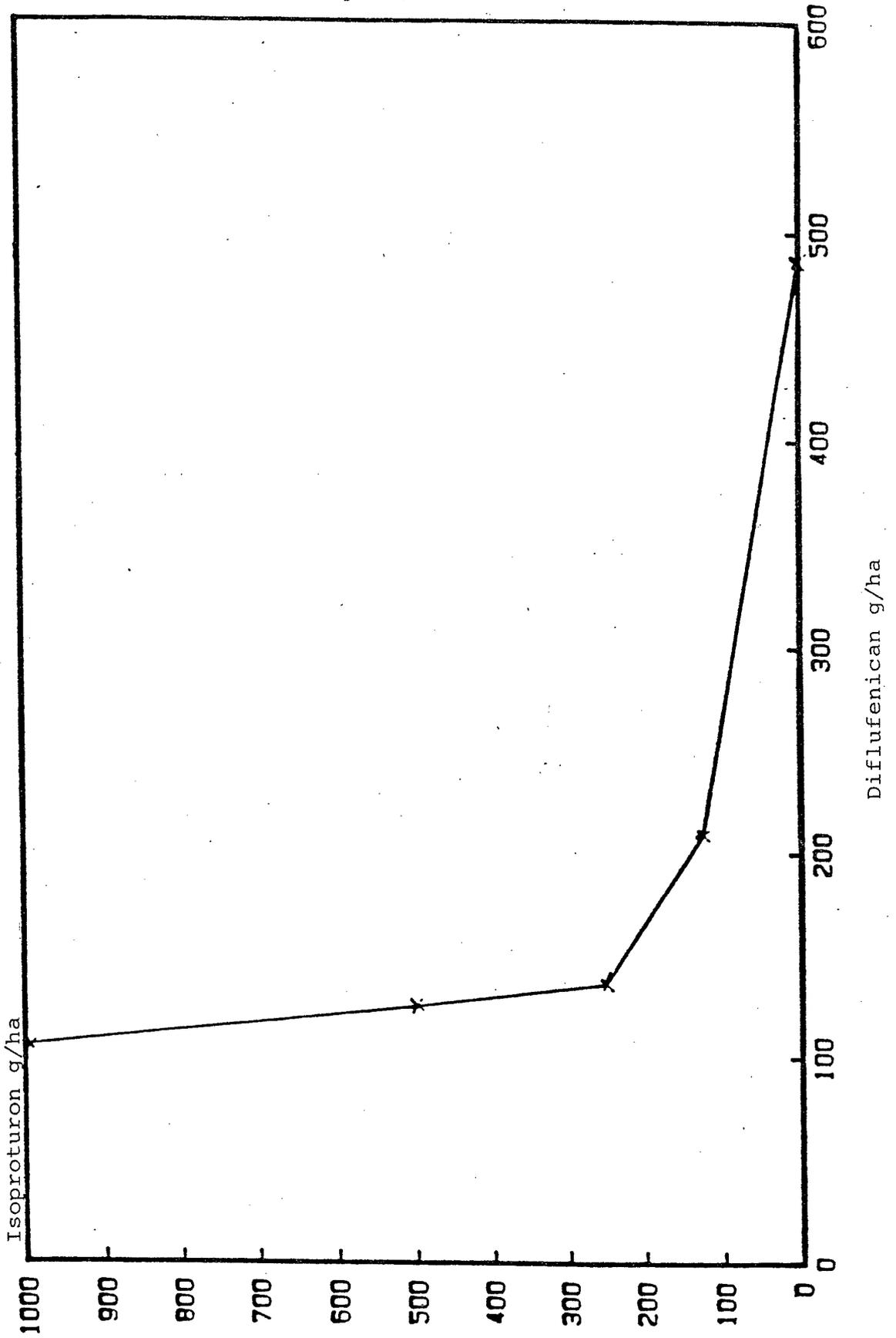
Beispiel 11

Eine 1:8,75 Tankmischung aus (a) wäßrigem Suspensionskonzentrat von Diflufenican (Beispiel 2) und einer handelsüblichen, 70% Gew./Gew., Formulierung von Methabenzthiazuron (b) wurde hergestellt, indem 0,4l (a) zu 2,5kg (b) in 200l Wasser gegeben wurden. Die erhaltene Spritzflüssigkeit wurde auf 1 ha Weizen bald nach dem Auflaufen der Saat und der Unkräuter aufgebracht, um *Avena fatua*, *Alopecurus myosuroides*, *Stellaria media*, *Matricaria inodora*, *Veronica persica* und *Viola arvensis* zu bekämpfen.

In den Herbizidgemischen der vorangegangenen Beispiele kann das Harnstoff-Herbizid durch ein anderes Harnstoff-Herbizid oder ein Gemisch von Harnstoff-Herbiziden ersetzt werden.

Figur (1)

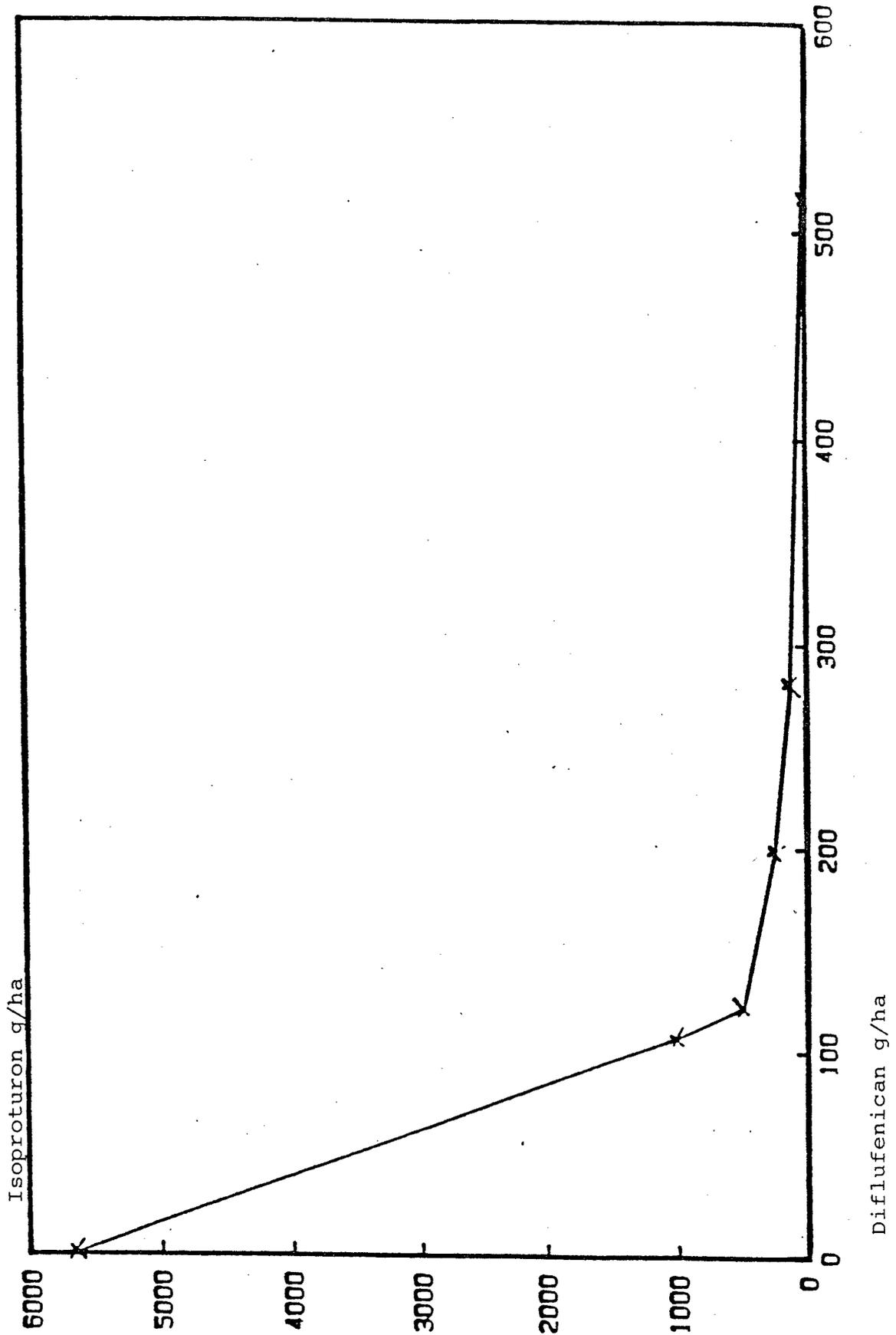
ED₉₀ Isobole für Galium aparine



30. JUN. 1986 * 857504

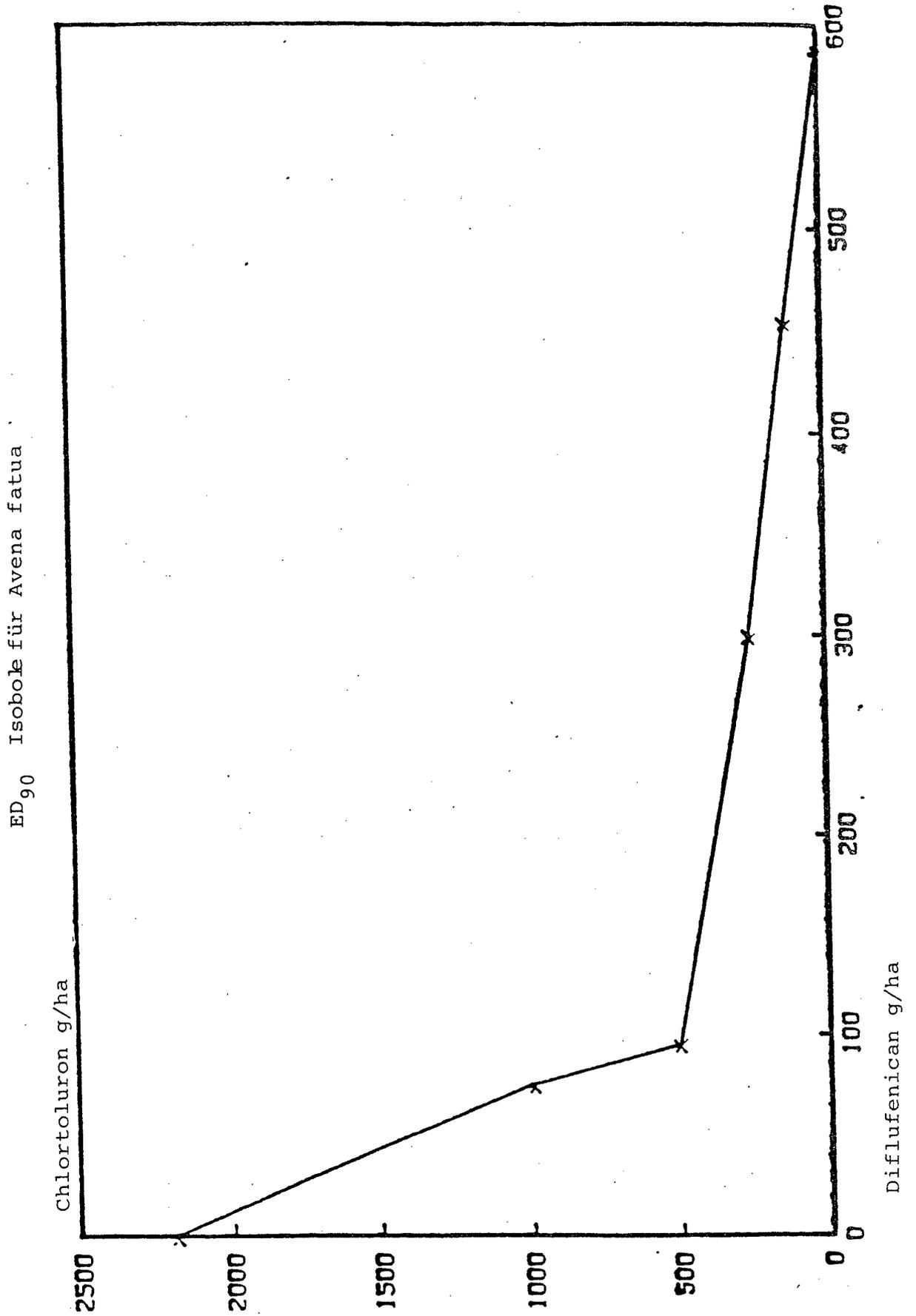
Figur (2)

ED₉₀ Isobole für Avena fatua



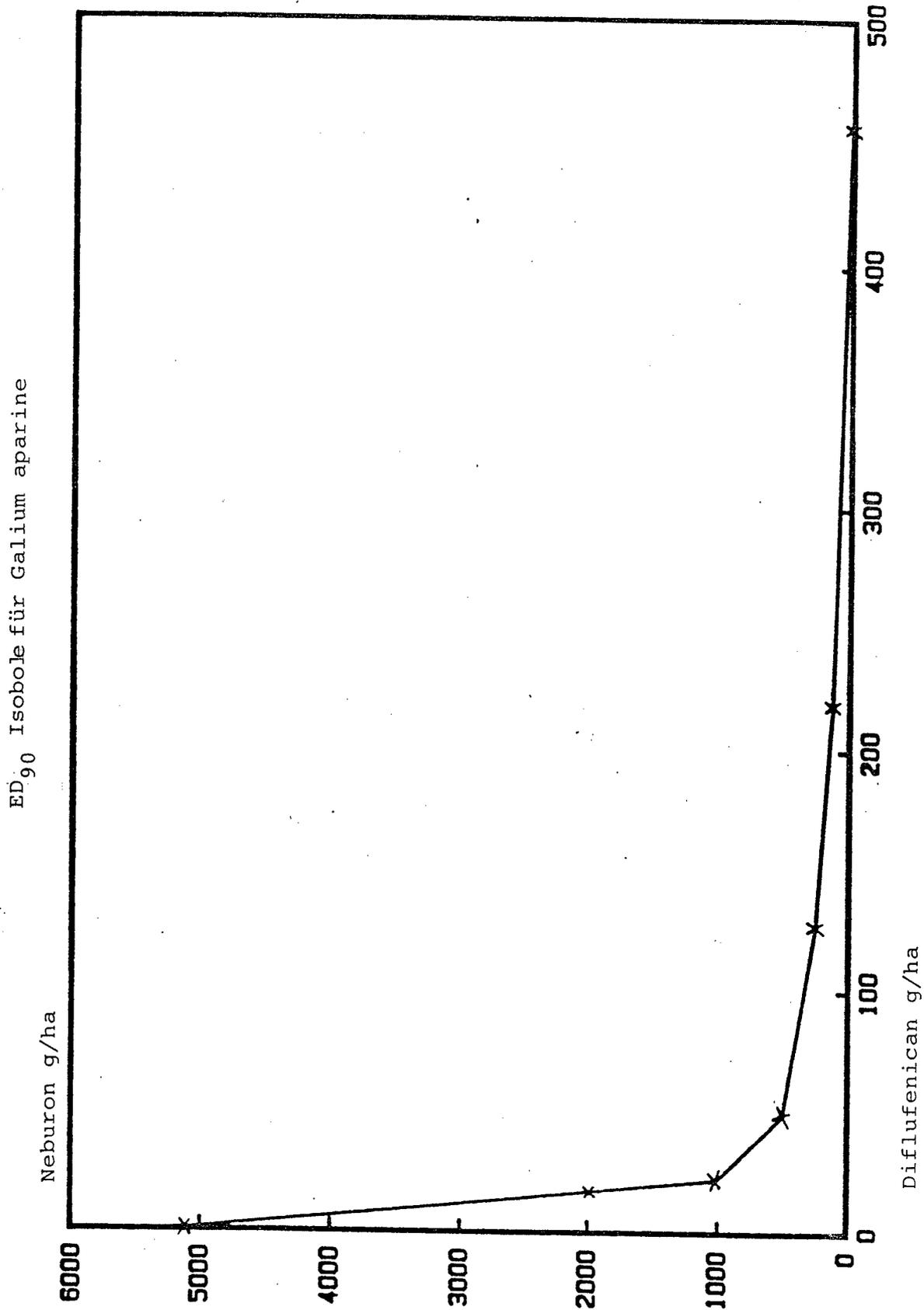
30. JUN. 1986 * 857504

Figur (3)



30. JUN. 1986 * 357504

Figur (4)



Figur (5)

ED₉₀ Isobole für Galium aparine

