



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

245798
(11') (B2)

(22) Přihlášeno 19 11 84

(21) [PV 8835-84]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 19 11 83
[P 33 41 884.5]
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 12 87

[51] Int. Cl.⁴
A 01 N 39/02
(A 01 N 37/34,
A 01 N 43/40,
A 01 N 43/76)

(72)

Autor vynálezu

SCHUMACHER HANS dr., FLÖRSHEIM/M.; HEINRICH RUDOLF dr.,
KELKHEIM; MARKS HANS-GÜNTER, HATTERSHEIM/M. (NSR)

(73)

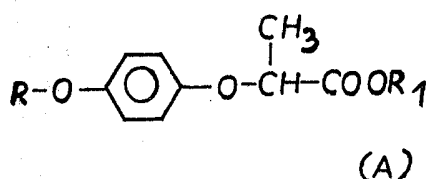
Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Herbicidní prostředek

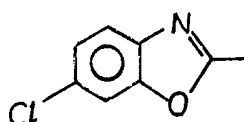
1

Předmětem předloženého vynálezu jsou herbicidní prostředky, které se vyznačují tím, že obsahují jako účinnou složku sloučeninu obecného vzorce A

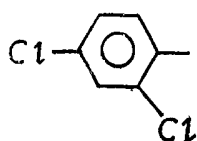


v němž

R znamená skupinu vzorce

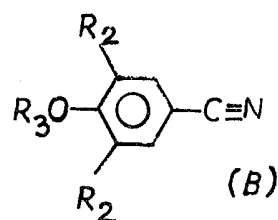


nebo



2

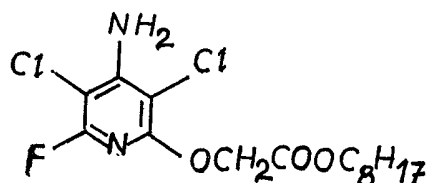
R₁ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, v kombinaci se sloučeninou obecného vzorce B



v němž

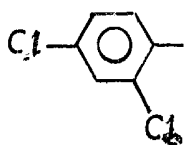
R₂ znamená atom bromu nebo jodu a

R₃ znamená oktylovou skupinu, nebo se sloučeninou vzorce C



(C)

příčemž vzájemný poměr složky vzorce (A), v němž R znamená 6-chlorbenzoxazolylovou skupinu, ke složce vzorce (B) nebo (C) ve směsi se pohybuje mezi 1:5 a 5:1 a vzájemný poměr složky vzorce (A), v němž R znamená 2,4-dichlorfenylovou skupinu, ke složce vzorce (C) ve směsi se pohybuje mezi 1:1 a 10:1, s tím, že když ve vzorci (A) znamená R skupinu vzorce



je vyloučena kombinace sloučenin obecného vzorce (A) se sloučeninami obecného vzorce (B).

Vzhledem k tomu, že sloučeniny obecného vzorce A mají v části propionové kyseliny střed asymetrie, mohou se uvedené sloučeniny vyskytovat jako čisté stereoisomery nebo jako směsi stereoisomerů.

Sloučeniny obecného vzorce A jsou účinné zejména proti jednoděložným plevelům, jako je například psárka polní (*Alopecurus myosuroides*) a oves hluchý (*Avena fatua*) [srov. DE-OS 2 640 730 a DE-OS 2 223 894].

Symbol R_1 znamená zejména alkylovou skupinu s 1 až 2 atomy uhlíku.

Ze sloučenin obecného vzorce A jsou zvláště zajímavé následující sloučeniny:

ethylester α -[4-(6-chlorbenzoxazolyloxy)-fenoxy]propionové kyseliny (A_1),

methylester α -[4-(2,4-dichlorfenoxy)fenoxy]propionové kyseliny (A_2) (common name: Diclofop-methyl).

Zvláštní význam mají sloučeniny A_1 a A_2 .

Ze sloučenin obecného vzorce B jsou výhodné ty sloučeniny, ve kterých R_3 znamená oktylovou skupinu (common name: Bromoxynil-octylester), R_2 znamená atom bromu (sloučenina B_1) a Ioxynil-octylester pro případ, že R_2 znamená jod (sloučenina B_2). Obě tyto sloučeniny jsou známé z NL-OS 64 11 452 jako prostředky k potírání plevelů v obilovinách.

Sloučenina vzorce C označovaná také jako (C_1) je popsána v Weed Research Organization, technical report No. 63.

Sloučeniny obecného vzorce B a C se vyznačují dobrou účinností proti dvojděložným plevelům, jako je ptačinec žabinec (*Stellaria media*) a merlík bílý (*Chenopodium album*).

Kombinace sloučenin obecného vzorce A se sloučeninami obecného vzorce B nebo C se s překvapením vyznačuje synergickými účinky.

Kombinace účinných látek podle vynále-

zu se mohou používat k hubení nežádoucích druhů rostlin, jako například psárky polní (*Alopecurus myosuroides*), oves hluchý (*Avena fatua*), ptačinec žabinec (*Stellaria media*), merlík bílý (*Chenopodium album*), bérus (*Setaria viridis*), *Phalaris spec.*, svízele pítuly (*Galium aparine*), heřmánku (*Matricaria*), hořčice rolní (*Sinapis arvense*), *Miosotis arvense* v kulturách užitkových rostlin, zejména v kulturách obilovin, jako je pšenice, ječmen, výhodně pšenice.

Kombinace podle vynálezu se mohou používat buď jako směsi připravené v zásobní nádobě (tankmix), přičemž se jednotlivé účinné složky navzájem mísí teprve bezprostředně před aplikací, nebo jako hotové prostředky. Jako hotové prostředky se mohou získávat například ve formě smáčitelných prášků, emulgovatelných koncentrátů, roztoků, disperzí, popraší nebo granulátů a tyto prostředky obsahují pak ještě popřípadě obvyklé pomocné látky používané při výrobě takovýchto prostředků, jako jsou smáčedla, adheziva, emulgátory, dispergátory, pevné nebo kapalné inertní látky, pomocné prostředky používané při mletí a rozpouštění.

Smáčitelné prášky jsou představovány ve vodě rovnoměrně dispergovatelnými přípravky, které mohou vedle účinné látky obsahovat kromě případných ředidel, popřípadě inertních látek ještě smáčedla, například polyoxethylované alkylfenoly, polyoxethylované oleyl- nebo stearylaminy, alkyl- nebo alkylfenylsulfonáty a dispergátory, například sodnou sůl ligninsulfonové kyseliny, sodnou sůl 2,2'-dinaftylmethan-6,6'-disulfonové kyseliny, sodnou sůl dibutyl-naftalensulfonové kyseliny nebo také sodnou sůl oyleylmethyl-aurinu.

Emulgovatelné koncentráty se mohou připravovat například rozpuštěním účinné látky v organickém rozpouštědle, například v butanolu, cyklohexanonu, dimethylformamidu, xylenu, isoforonu nebo také ve výše vroucích aromatických uhlovodících za přídavku jednoho nebo několika emulgátorů. Jako emulgátory se mohou používat například vápenaté soli alkylarylsulfonové kyseliny, polyglykolestery mastných kyselin, alkylaryl-polyglykolethery, polyglykolethery mastných alkoholů, polyoxyethylované oleyl- nebo stearylaminy, kondenzační produkty propylenoxidu a ethylenoxidu, alkylpolyethery, sorbitanestery mastných kyselin, kondenzační produkty alkylarylpropylenoxidu a ethylenoxidu a další.

Popraše se získají rozemletím účinné látky s jemně dispergovanými pevnými látkami, například s mastkem, přírodními jíly, jako je kaolin, bentonit, pyrofilit nebo diatomit.

Granuláty se mohou vyrábět buď nastříkáním roztoku účinné látky na adsorptivní, granulovaný inertní materiál nebo nanášením koncentrátů účinné látky pomocí pojidla, jako například polyvinylalkoholu, sodné

soli polyakrylové kyseliny, methylhydroxyethylcelulózy nebo také minerálních olejů na povrchy nosných látek, jako je písek, kaolinit nebo granulovaný inertní materiál. Vhodné účinné přípravky se mohou rovněž vyrábět způsobem obvyklým pro výrobu granulovaných hnojiv a to popřípadě ve směsi s hnojivy.

Synergické směsi účinných látek podle vynálezu sestávající ze sloučenin obecných vzorců A a B popřípadě C se mohou připravovat ve formě obvyklých přípravků, zejména ve formě smáčitelných prášků, emulgovatelných koncentrátů, roztoků, disperzí, popraší nebo granulátů. Celkový obsah účinné látky v prostředcích běžných na trhu činí asi 2 až 95 % hmotnostních, výhodně 10 až 70 % hmotnostních, přičemž zbytek do 100 procent hmotnostních sestává z obvyklých pomocných přípravků, které se používají při výrobě takovýchto prostředků, jako jsou adheziva, smáčedla, emulgátory, dispergátory, plnidla, rozpouštědla a nosné látky.

Ve smáčitelných práscích se celková koncentrace účinné látky pohybuje od asi 10 do 80 % hmotnostních.

U emulgovatelných koncentrátů se celkový obsah účinné látky pohybuje v rozmezí od asi 10 do 70 % hmotnostních.

U granulátů činí koncentrace účinné složky asi 2 až 10 % hmotnostních. Práškovité prostředky obsahují asi 5 až 20 % hmotnostních směsí účinných látek.

Předmětem předloženého vynálezu jsou tudíž také herbicidní prostředky, které obsahují od 2 do 95 % hmotnostních, výhodně od 10 do 70 % hmotnostních kombinace účinných látek ze sloučenin obecných vzorců

A a B nebo C, přičemž zbytek do 100 % hmotnostních sestává z pomocných látek používaných obvykle v takovýchto prostředcích.

Při aplikaci se uvedené koncentráty popřípadě obvyklým způsobem ředí, například smáčitelné prášky, emulgovatelné koncentráty a disperze pomocí vody. Práškové a granulované přípravky jakož i rozstřikovatelné roztoky se před použitím obecně již více neředí dalšími inertními látkami. V závislosti na vnějších podmínkách, jako je teplota, vlhkost atd. se mění také požadované aplikované množství prostředků podle vynálezu. Toto množství se může pohybovat v rámci širších mezí a činí obecně mezi 0,2 a 10 kg/ha kombinace účinných látek, výhodně 0,3 až 2,0 kg/ha.

Vynález blíže objasňují následující příklady:

Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků:

Obecný předpis:

Účinná látka se rozpustí při teplotě 50 až 60 °C v uvedené směsi rozpouštědel a potom se přičá druhá účinná látka, popřípadě ve formě taveniny. Za dobrého míchání se přidají jednotlivé složky emulgátoru a směs se nechá vychladnout. Získané emulgovatelné koncentráty jsou slabě až mírně zbarveny do hněda.

Podle tohoto způsobu se vzájemně smísí účinné látky a pomocné prostředky uvedené v příkladech 1 až 12. Číselné údaje v tabulce odpovídají dílům hmotnostním.

Složky prostředků	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
účinná látka (A ₁) technická	10,1	3,6	16,6	10,1	3,6	16,6	10,1	3,6	16,6			
Bromoxynil-octyl- ester (B ₁), technické čistoty	14,3	22,5	5,1									
Ioxynil-octylester (B ₂) technické čistoty				13,5	22,2	4,7						
účinná látka (C ₁), technické čistoty							13,8	22,7	4,9	12,0	5,0	2,5
Diclofop-methyl (A ₂), technické čistoty										12,0	25,0	25,0
xylén	33,0	42,3	36,3	34,0	32,3	36,7	28,1	28,7	33,5	42,0	50,0	50,0
isoforon					15,0			15,0		20,0		
cyklohexanon		5,6		15,4			20,0				10,0	10,0
dimethylformamid	15,6		15,0			15,0			15,0			
vápenatá sůl dodecyl benzensulfonové kyseliny	6,0	5,0	5,0	7,0	7,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,0	5,0	4,0
ethoxylovaný ricino- vý olej (40) ethy- lenoxidových jednotek	6,0			5,0			8,0	8,0	8,0	7,0		6,0
ethoxylovaný nonyl- fenol (10 ethylen- oxidových jednotek)			7,0		15,0	15,0	15,0		15,0			

Složky prostředků	1	2	3	4	5	příklad číslo		6	7	8	9	10	11	12
ethoxylovaný tribu- tylfenol (10 ethy- lenoxidových jednotek)		6,0						7,0				3,0	5,0	
ethoxylovaný olej- alkohol (15 ethylen- oxidových jednotek)					5,0					2,0	2,0			2,5
ethoxylovaný tride- cylalkohol (8 ethylenoxidových jednotek)	15,0	15,0	15,0	15,0						15,0				

Příklady ilustrující biologickou účinnost:

V následujících příkladech ilustrujících biologickou účinnost se pokusné rostliny pěstují ve skleníku v květináčích. Aplikace koncentrátů zředěných vodou se provádí, když jednoděložné rostliny psárka polní (*Alopecurus myosuroides*), oves hluchý (*Avena fatua*) a pšenice (*Triticum aestivum*) dosáhnou stádia 3 až 4 listů, a když dvojděložné rostliny ptačinec žabinec (*Stellaria media*) a merlík bílý (*Chenopodium album*) vyrostou do výšky 5 až 10 cm.

Po 4 týdnech se hodnotí účinek (stupeň poškození). V tabulkách převyšuje zjištěný stupeň účinnosti očekávaný stupeň účinku.

Očekávaný stupeň účinku se vypočítá podle vzorce, který popsal S. R. Colby, Calculating synergistic and antagonistic response of herbicide combinations (Weeds 15, str. 20—22, 1967).

Colbyho vzorec zní:

$$E = X + Y = \frac{X \cdot Y}{100},$$

příčemž

$X = \%$ poškození herbicidem A při kg/ha aplikovaného množství,

$Y = \%$ poškození herbicidem B při Y kg/ha aplikovaného množství,

$E =$ očekávané poškození způsobené herbicidy A+B při X+Y kg/ha aplikovaného množství.

Je-li skutečné poškození vyšší než vypočtené, pak je účinek kombinace vyšší než součtový, tzn. dochází k synergickému účinku. V následujících tabulkách je při ošetření kombinacemi uváděn v závorkách účinek, který byl vypočítán podle shora uvedeného vzorce.

Herbicidní účinek na jednoduché a dvojčeložné plevele v pšenici (*Triticum aestivum*)

Tabulka

účinná látka ¹⁾	dávka ²⁾ g/ha	<i>Alopecurus</i> <i>myosuroides</i>	<i>Avena</i> <i>fatua</i>	poškození v procentech <i>Stellaria</i> <i>media</i>	<i>Chenopodium</i> <i>album</i>	<i>Triticum</i> <i>aestivum</i>
A ₁	7,5	0	0	0	0	0
	15	0	11	0	0	0
	22,5	0	33	0	0	0
	30	27	45	0	0	0
	37,5	41	58	0	0	0
	45	52	63	0	0	0
	75	65	88	0	0	0
A ₂	150	87	96	0	0	0
	37,5	0	0	0	0	0
	75	0	0	0	0	0
	112,5	0	10	0	0	0
	150	10	15	0	0	0
	187,5	15	38	0	0	0
	225	23	50	0	0	0
B ₁	375	38	65	0	0	0
	750	60	90	0	0	0
	7,5	0	0	0	0	0
	15	0	0	0	7	0
	22,5	0	0	0	22	0
	30	0	0	0	38	0
	37,5	0	0	0	51	0
	45	0	0	7	67	0
	75	10	0	13	80	0
	150	33	0	30	92	0

účinná látka ¹⁾	dávka ²⁾ g/ha	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	poškození v procentech Stellaria media	Chenopodium album	Triticum aestivum
B ₂	7,5	0	0	20	0	0
	15	0	0	25	0	0
	22,5	0	0	27	25	0
	30	0	0	31	40	0
	37,5	0	0	37	45	0
	45	0	0	42	52	0
	75	0	0	53	65	0
	150	0	0	55	78	0
C ₁	7,5	0	0	20	0	0
	15	0	0	40	0	0
	22,5	0	0	52	0	0
	30	0	0	60	0	0
	37,5	0	0	70	0	0
	45	0	0	75	0	0
	75	14	7	86	27	0
	150	24	7	100	40	0

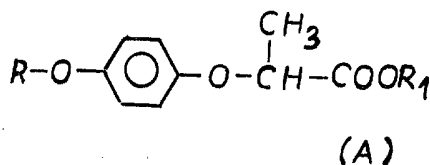
1. Významy A₁, A₂, B₁, B₂ a C₁ jsou uvedeny v popisu na str. 3—4

2. dávka je udávána v g účinné složky na 1 ha

kombinace účinných látek	dávka ²⁾ g/ha	poškození v procentech				Chenopodium album	Triticum aestivum
		Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Stellaria media			
A ₁ + C ₁	22,5 + 22,5	—	—	82 (52)	—	—	0
	45 + 45	87 (52)	82 (63)	90 (75)	—	—	0
	7,5 + 37,5	—	—	87 (90)	—	—	0
	15 + 75	—	—	99 (86)	—	—	0
	30 + 150	72 (45)	75 (49)	—	68 (40)	—	0
A ₂ + C ₁	37,5 + 7,5	78 (41)	82 (58)	68 (20)	—	—	0
	75 + 15	90 (65)	95 (88)	77 (40)	—	—	0
	150 + 30	99 (87)	—	85 (60)	—	—	0
	75 + 75	—	—	93 (86)	—	—	0
	150 + 150	48 (32)	55 (21)	—	73 (40)	—	0
A ₁ + B ₁	75 + 15	—	—	57 (40)	—	—	0
	112,5 + 22,5	—	—	68 (52)	—	—	0
	150 + 30	—	—	84 (60)	—	—	0
	150 + 15	—	—	62 (40)	—	—	0
	225 + 22,5	—	63 (50)	78 (52)	—	—	0
A ₁ + B ₂	375 + 37,5	59 (38)	79 (65)	92 (70)	—	—	0
	750 + 75	87 (66)	100 (91)	100 (86)	62 (27)	—	0
	22,5 + 22,5	—	—	—	59 (22)	—	0
	45 + 45	70 (52)	80 (63)	—	91 (67)	—	0
	7,5 + 37,5	—	—	—	83 (61)	—	0
A ₁ + B ₂	15 + 75	—	—	—	100 (80)	—	0
	30 + 150	69 (52)	78 (45)	—	100 (92)	—	0
	37,5 + 7,5	65 (41)	89 (58)	—	—	—	0
	75 + 15	87 (65)	93 (88)	—	—	—	0
	150 + 30	95 (87)	—	—	78 (38)	—	0
A ₁ + B ₂	22,5 + 22,5	—	—	—	64 (25)	—	0
	45 + 45	73 (52)	87 (63)	53 (42)	82 (52)	—	0
	7,5 + 37,5	—	—	—	80 (45)	—	0
	15 + 75	—	—	—	99 (65)	—	0
	30 + 150	65 (27)	78 (45)	79 (55)	100 (78)	—	0
A ₁ + B ₂	37,5 + 7,5	67 (41)	85 (58)	—	—	—	0
	75 + 15	80 (65)	93 (88)	—	—	—	0
	150 + 30	92 (87)	—	—	—	—	0
	—	—	—	—	82 (40)	—	0

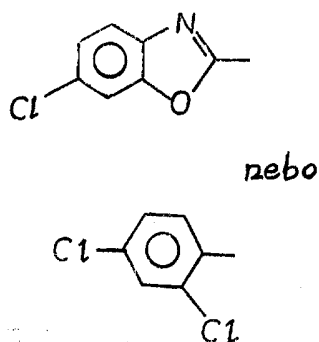
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce A

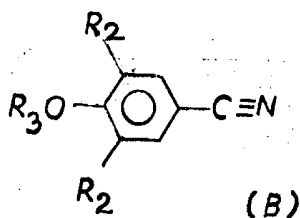


v němž

R znamená skupinu vzorce



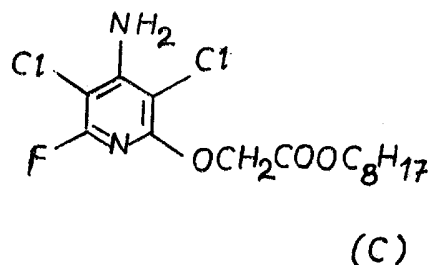
R₁ znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, v kombinaci se sloučeninou obecného vzorce B



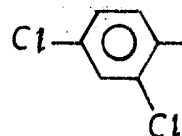
v němž

R₂ znamená atom bromu nebo jodu a

R₃ znamená oktylovou skupinu, nebo se sloučeninou vzorce C



příčemž vzájemný poměr složky vzorce (A), v němž R znamená 6-chlorbenzoxazolylovou skupinu, ke složce vzorce (B) nebo (C) ve směsi se pohybuje mezi 1:5 a 5:1 a vzájemný poměr složky vzorce (A), v němž R znamená 2,4-dichlorfenylovou skupinu, ke složce vzorce (C) ve směsi se pohybuje mezi 1:1 a 10:1, s tím, že když ve vzorci A znamená symbol R skupinu vzorce



jsou vyloučeny kombinace sloučenin vzorce A se sloučeninami vzorce B.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako sloučeninu obecného vzorce A obsahuje ethylester α-[4-(6-chlorbenzoxazolyloxy)fenoxy]propionové kyseliny nebo methylester α-[4-(2,4-dichlorfenoxy)fenoxy]-propionové kyseliny.