

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

70 038

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.07.1970 (P. 145 316)

Pierwszeństwo: 16.07.1969 dla zastrz. 2 i 4-8
11.06.1970 dla zastrz. 3, 9 i 10
Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 01.12.1975

Kl. 451, 9/22

MKP A01n 9/12

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Uprawniony z patentu: Agripat S.A., Bazylea (Szwajcaria)

Środek chwastobójczy

Przedmiotem wynalazku jest selektywny środek chwastobójczy, który jako substancję czynną zawiera co najmniej jeden podstawiony 2-azadwucykloalkan o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1-4 atomach węgla, R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru lub jeden z tych symboli oznacza rodnik metylowy, a drugi atom wodoru, zaś n oznacza liczbę 1 lub 2. Rodnikami alkilowymi we wzorze 1 są rodniki o łańcuchach prostych lub rozgałęzionych, takie jak rodnik metylowy, etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butyłowy, izobutyłowy, II-rzęd. butylowy i III-rzęd. butylowy.

Podstawione 2-azadwucykloalkany o wzorze 1 otrzymuje się korzystnie w ten sposób, że 2-azadwucykloalkan o wzorze 2, w którym R_1 , R_2 i n mają wyżej podane znaczenie, w obecności środka wiążącego kwas poddaje się reakcji z halogenkiem kwasu tiowęglowego o wzorze 3, w którym R ma wyżej podane znaczenie, a Hal oznacza atom chloru lub bromu albo ze składnikami tworzącymi ten halogenek, to jest z fosgenem i solą metalu alkalicznego merkaptanu o wzorze RSH, w którym R ma wyżej podane znaczenie albo też 2-azadwucykloalkan o wzorze 2 poddaje się reakcji z tlenosiarczkiem węgla i następnie ze środkiem alkilującym.

Podstawione dziesięciowodorochinoliny o ogólnym wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie, R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru, a n oznacza liczbę 2, otrzymuje się w analogiczny sposób, stosując jako związek o wzorze 2 dziesięciowodorochinolinę.

Związki wyjściowe o wzorze 2 występują w 2 postaciach izomerycznych, a mianowicie jako izomery cis i trans. W przypadku 2-azadwucyklo-[4,4,0]-dekanu, gdy we wzorze 2 symbole R_1 i R_2 oznaczają atomy wodoru, izomery cis i trans można łatwo rozdzielić. Izomery te prowadzą do dwóch szeregów związków o wzorze 1, mających konfigurację cis lub trans.

Stwierdzono, że 2-azadwucykloalkany o wzorze 1 mają bardzo dobre właściwości chwastobójcze. Są one przydatne częściowo jako herbicydy o ogólnym działaniu, częściowo zaś do zwalczania chwastów i chwastów trawiastych w wodnych i suchych uprawach ryżu. Szczególnie dobre właściwości chwastobójcze mają 2-azadwucykloalkany o wzorze 1, w którym R oznacza rodnik etylowy, n-propylowy, izopropylowy, n-butyłowy lub II-rzęd. butylowy. Związki te działają na bardzo odporne rodzaje chwastów występujące w uprawach ryżu i np. w wodnych uprawach ryżu niszczą chwasty takie jak *Echinochloa* sp., *Eleocharis* sp., *Panicum* sp., *Cyperaceen*, *Paspalum* sp. itd., zaś w suchych uprawach ryżu także: *Echinochloa* sp., *Digitaria* sp., *Brachiaria* sp., *Sida* sp., *Cyperaceen*, *Acanthospermum* sp., itd.

Ponieważ substancje czynne o wzorze 1 niszczą chwasty stopniowo i nie naruszają równocześnie w jaskrawy sposób bilansu tlenowego oraz równowagi biologicznej, dlatego też są bardzo odpowiednie do stosowania w wodnych uprawach ryżu. Związki o wzorze 1 mają oprócz tego szeroki zakres działania na różnego rodzaju chwasty wodne, np. na rośliny nawodne, wodorosty z liśćmi pływającymi, wodorosty bez pływających liści, rośliny podwodne, algi itd.

Działanie chwastobójcze wykazują zarówno izomery cis- i trans- związków o wzorze 1, jak i mieszaniny obu tych izomerów. Izomery trans działają selektywnie w uprawach ryżu, natomiast izomery cis są szczególnie skuteczne przy zwalczaniu chwastów trawiastych, a także chwastów szerokolistnych. Szeroki zakres działania nowych, podstawionych 2-azadwucykloalkanów o wzorze 1 pozwala także na stosowanie ich do mającego ważne znaczenie zwalczania chwastów i chwastów trawiastych rosnących na powierzchniach otaczających uprawy ryżowe, takich jak rowy, łożyska kanałów, groble itd.

Substancje czynne o wzorze 1 niszczą nie tylko występujące w uprawach ryżu wymienione powyżej chwasty, ale także i inne chwasty z rodzaju trawiastych i szerokolistnych. Substancje te można stosować podczas przygotowywania pól ryżowych oraz po wejściu roślin uprawnych, celem zniszczenia wyrosłych już chwastów. Przy stosowaniu nowych, podstawionych 2-azadwucykloalkanów w zwykłych dawkach zarówno ryż uprawiany w kulturach wodnych jak i w suchych nie ulega żadnym uszkodzeniom, a w wypadku użycia dużych dawek powstają uszkodzenia w wysokim stopniu odwracalne. Dawki są różne i zależą od pory stosowania. W przypadku stosowania przed wejściem roślin wynoszą one 0,5–6 kg, korzystnie 4 kg substancji czynnej na jeden hektar. Dla całkowitego zniszczenia ogólnego stanu chwastów, na przykład na ugorze sąsiadującym z ziemią uprawną oraz w celu określenia ogólnego działania chwastobójczego, stosuje się dawki 10–30 kg substancji czynnej na jeden hektar. Przy stosowaniu nowych substancji czynnych można bez przeszkód przeprowadzać płodozmian, tak ważny dla uprawy ryżu.

Podstawione 2-azadwucykloalkany o wzorze 1 mogą być poza tym stosowane także jako regulatory wzrostu, na przykład do usuwania liści, opóźnienia kwitnienia itd. Niektóre z nich działają stymulująco na wegetatywne narządy magazynujące różnych rodzajów roślin, w pewnych przypadkach z równoczesnym zmniejszeniem przyrostu na wysokość.

Podstawione 2-azadwucykloalkany o wzorze 1 nie zostały dotychczas opisane. W opisach patentowych Stanów Zjedn. Am. nr 3 334 134 i nr 3 198 786 omówiono wprowadzić chwastobójcze azadwucykloalkany lub polimetylenoiminotiokarbaminiany, jednakże pomimo dobrej selektywności w uprawach ryżu działanie tych związków na chwasty trawiaste jest nieznaczne, a chwasty dwuliścienne nie ulegają zniszczeniu. Natomiast związki o wzorze 1 wykazują przy równie dobrej selektywności względem ryżu o wiele lepszą skuteczność wobec chwastów trawiastych i mają szeroki zakres działania na chwasty dwuliścienne. Niektóre z nich, przy dużej tolerancji względem pszenicy, soi i bawełny, nawet w przypadku bardzo małych stężeń działają chwastobójczo na wiele chwastów trawiastych, wobec których wymienione związki znane nie wykazują żadnego działania.

W celu wytworzenia środków chwastobójczych miesza się substancje czynne o wzorze 1 z odpowiednimi nośnikami i/lub rozcieńczalnikami, przy czym dla rozszerzenia zakresu działania do środków tych można dodawać jeszcze inne herbicydy np. z szeregu triazyn, takie jak chlorowcodwuamino-s-triazyny, alkoksy- i alkilotiodwuamino-s-triazyny, triazole, dwuazyny, np. uracyle, alifatyczne kwasy karboksylowe i chlorowcokarboksylowe, chlorowcowane kwasy benzoesowe i fenylooctowe, kwasy arylohydroksyalkanokarboksylowe, hydrazydy, amidy, nitryle i estry tego rodzaju kwasów karboksylowych, estry kwasu karbaminowego i tiokarbaminowego, moczniki i inne.

Środki według wynalazku zawierają np. 2-azadwucykloalkany o wzorze 1 wymienione w tablicy 1.

Tablica 1

Przykład Nr	Związek	Temperatura topnienia Temperatura wrzenia Współczynnik załamania światła
1	2	3
I	l-(etylotiokarbonylo)-transdziesięciowodorochinolina	110–116°C/0,01 tora
II	l-(izopropylotiokarbonylo)-cisdziesięciowodorochinolina	102–107°C/0,05 tora
III	l-(etylotiokarbonylo)-2-metylodziesięciowodorochinolina	108–120°C/0,02 tora

1	2	3
IV	l-(n-butylotiokarbonylo)-2-metylo-dziesięciowodorochinolina	125–127°C/0,01 tora
V	l-(izopropylotiokarbonylo)-8-metylo-dziesięciowodorochinolina	104–105°C/0,01 tora
VI	l-(etylotiokarbonylo)-ośmiowodoroindol	98–101°C/0,1 tora
VII	l-(n-propylotiokarbonylo)-2-metylo-ośmiowodoroindol	102–104°C/0,005 tora
VIII	l-(metylotiokarbonylo)-trans-dziesięciowodorochinolina	$n_D^{20} = 1,5383$
IX	l-(izopropylotiokarbonylo)-trans-dziesięciowodorochinolina	109°C/0,02 tora
X	l-(n-propylotiokarbonylo)-trans-dziesięciowodorochinolina	108°C/0,01 tora
XI	l-(n-butylotiokarbonylo)-trans-dziesięciowodorochinolina	$n_D^{20} = 1,5238$
XII	l-(II-rzęd. butylotiokarbonylo)-trans-dziesięciowodorochinolina	107–109°C/0,008 tora
XIII	l-(III-rzęd. butylotiokarbonylo)-trans-dziesięciowodorochinolina	104–106°C/0,01 tora
XIV	l-(metylotiokarbonylo)-cis-dziesięciowodorochinolina	92–98°C/0,005 tora
XV	l-(etylotiokarbonylo)-cis-dziesięciowodorochinolina	100–105°C/0,01 tora
XVI	l-(n-propylotiokarbonylo)-cis-dziesięciowodorochinolina	119–121°C/0,02 tora
XVII	l-(n-butylotiokarbonylo)-cis-dziesięciowodorochinolina	110–114°C/0,02 tora
XVIII	l-(II-rzęd. butylotiokarbonylo)-cis-dziesięciowodorochinolina	115–117°C/0,01 tora
XIX	l-(metylotiokarbonylo)-2-metylo-dziesięciowodorochinolina	97–100°C/0,005 tora
XX	l-(n-propylotiokarbonylo)-2-metylodziesięciowodorochinolina	$n_D^{20} = 1,5265$
XXI	l-(izopropylotiokarbonylo)-2-metylodziesięciowodorochinolina	96–98°C/0,01 tora
XXII	l-(II-rzęd. butylotiokarbonylo)-2-metylodziesięciowodorochinolina	122–125°C/0,005 tora
XXIII	l-(metylotiokarbonylo)-8-metylodziesięciowodorochinolina	82–84°C/0,01 tora
XXIV	l-(etylotiokarbonylo)-8-metylo-dziesięciowodorochinolina	97–100°C/0,01 tora
XXV	l-(n-propylotiokarbonylo)-8-metylodziesięciowodorochinolina	103–110°C/0,01 tora
XXVI	l-(n-butylotiokarbonylo)-8-metylodziesięciowodorochinolina	125–127°C/0,01 tora
XXVII	l-(n-propylotiokarbonylo)-ośmiowodoroindol	96–100°C/0,02 tora
XXVIII	l-(izopropylotiokarbonylo)-ośmiowodoroindol	88–94°C/0,02 tora
XXIX	l-(n-butylotiokarbonylo)-ośmiowodoroindol	113–117°C/0,01 tora
XXX	l-(metylotiokarbonylo)-2-metylo-ośmiowodoroindol	97–99°C/0,01 tora
XXXI	l-(etylotiokarbonylo)-2-metylo-ośmiowodoroindol	88–94°C/0,02 tora
XXXII	l-(etylotiokarbonylo)-7-metylo-ośmiowodoroindol	84–87°C/0,01 tora

Działanie chwastobójcze związków o wzorze 1 oznaczono za pomocą następujących prób.

I. Próba przedwschodowa. Ziemię zaprawiono substancją czynną w postaci 10% sproszkowanego koncentratu, stosując dawkę 30 kg substancji czynnej na jeden hektar. Tak przygotowaną ziemią napełniono doniczki, w których zasiano następujące rośliny testowe: proso (*Setaria italica*), gorczycę (*Sinapis alba*), owies (*Avena sativa*), rajgras (*Lolium perenne*) i wykę (*Vicia sativa*). Doniczki utrzymywano następnie w świetle dziennym w szklarni o temperaturze 20–24°C i wilgotności względnej powietrza wynoszącej 70%. Oceny dokonano po

upływie 20 dni, stosując skalę o 9 stopniach, przy czym 9 oznacza, że rośliny nie zostały uszkodzone (próba kontrolna), 1 oznacza, że rośliny obumarły, a 8–2 oznaczają pośrednie stopnie uszkodzenia. Wyniki podano w tablicy 2.

Tablica 2

Substancja czynna Przykład Nr	Proso (<i>Setaria italica</i>)	Gorzycza (<i>sinapis alba</i>)	Owies (<i>Avena sativa</i>)	Rajgras (<i>Lolium perenne</i>)	Wyka (<i>Vicia sativa</i>)
I	1	3	1	1	2
V	1	3	2	1	2
IX	1	2	2	1	2
XII	1	3	2	2	3
XIII	1	6	2	2	4
XIV	1	7	3	1	3
XV	2	3	2	2	8
XVI	2	6	3	2	8
XVII	3	—	8	7	8
XIX	1	2	1	1	2
XX	2	1	2	1	1
XXXV	2	3	2	2	2

Do prób stosowano 10% koncentrat o następującym składzie: 10 części substancji czynnej, 0,6 części dwubutylnaftalenosulfonianu sodowego, 1 część produktu kondensacji kwasów naftalenosulfonowych, kwasów fenolosulfonowych i formaldehydu (3 : 2 : 1), 10 części glinokrzemianu sodowego i 78,4 części kaolinu.

II. Selektywna próba przedwschodowa z zasianymi roślinami testowymi. Bezpośrednio po wysianiu roślin testowych do doniczek powierzchnię ziemi spryskano substancjami czynnymi w postaci zawiesiny wodnej, otrzymanej z 25% proszku zwilżanego. Następnie doniczki trzymano na świetle dziennym, w temperaturze 22–25° przy wilgotności względnej powietrza 50–70%. Ocenę przeprowadzano po 28 dniach według 9-stopniowej skali szacunkowej.

Jako rośliny testowe zasiano:

Ryż suchy	(<i>Oryza oryzoides</i>)
Ryż w wodzie	
Pszenicę	(<i>Triticum vulgare</i>)
Soję	(<i>Glycine hispida</i>)
Bawełnę	(<i>Gossypium herbaccara</i>)
Rajgras włoski	(<i>Lolium perenne</i>)
Proso	(<i>Setaria italica</i>)
Proso w ryżu: suchym	(<i>Echinochloa crus galli</i>)
w wodzie	
Wiechlinę zwyczajną	(<i>Poa trivialis</i>)
Wyczyniec polny	(<i>Alopecurus myosuroides</i>)
Palusznik krwawy	(<i>Digitaria sanguinalis</i>)
Szarłat	(<i>Amarantus docendens</i>)

III. Selektywna próba przedwschodowa w ryżu z zasianymi chwastami. Doniczki napełnione ziemią spryskano wodną zawiesiną substancji tak, aby ziemię zaprawić koncentratem substancji czynnej na głębokość około 2 cm. Następnie zasiano jako rośliny testowe chwasty: *Echinochloa crus galli*, *Setaria glauca*, *Scirpus mucronatus* oraz dwa gatunki ryżu: „IR 8” i „Ribe”.

Doniczki utrzymywano w świetle dziennym w temperaturze 20–24°C przy wilgotności względnej powietrza 70%. Ziemię utrzymywano w stanie bardzo wilgotnym, a po 10 dniach zalano warstwą wody o wysokości 2 cm. Ocenę przeprowadzano po 20 dniach według 9-stopniowej skali szacunkowej. Wyniki podano w tablicach 3 i 4.

Tablica 3
Próby selektywności
Rozwój zasianych roślin po 4 tygodniach

Substancja czynna Przykład Nr	Stężenie kg/ha	Rośliny uprawne							Chwasty/Chwasty trawiaste			Alopecurus myos.	Digitaria sanguin.	Amaranthus spez.
		Ryż suchy	Ryż w wodzie	Pszemica	Soja	Bawełna	Lolium multifl.	Setaria ital.	Echinochloa crus galli		Poa triv.			
									suchy	w wodzie				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
I	4	—	8	8	6	7	2	2	—	2	—	—	—	—
	2	—	8	8	8	9	5	3	—	3	—	—	—	—
	1	—	9	9	9	9	7	4	—	4	—	—	—	—
V	4	7	8	—	—	7	2	3	1	2	1	1	—	—
	2	8	9	—	—	9	2	4	2	4	1	1	—	—
	1	9	9	—	—	9	2	5	3	7	1	2	—	—
IX	4	3	6	3	7	5	2	1	1	1	1	2	2	3
	2	3	9	7	8	8	2	2	1	1	1	2	2	3
	1	9	8	9	8	9	6	5	2	3	3	7	4	7
XIII	4	9	8	—	—	—	—	—	2	2	—	—	—	—
	2	9	9	—	—	—	—	—	4	3	—	—	—	—
	1	9	9	—	—	—	—	—	7	4	—	—	—	—
XV	4	9	9	—	—	—	—	—	1	2	—	—	—	—
	2	9	9	—	—	—	—	—	2	3	—	—	—	—
	1	9	9	—	—	—	—	—	4	4	—	—	—	—
XIX	4	—	—	9	7	7	1	1	2	2	1	1	1	1
	2	—	—	9	7	9	2	1	3	3	1	1	2	1
	1	—	—	9	9	9	2	2	4	3	1	3	2	1
A*)	4	6	7	—	—	—	—	—	2	1	—	—	—	—
	2	6	8	—	—	—	—	—	4	4	—	—	—	—
	1	9	9	—	—	—	—	—	9	9	—	—	—	—
B*)	4	9	9	9	4	8	3	3	1	1	8	3	3	9
	2	9	9	9	9	9	7	8	2	7	8	8	7	9
	1	9	9	9	9	9	7	9	4	9	9	9	9	9
C*)	4	9	9	9	9	9	3	3	3	1	4	6	2	4
	2	9	9	9	9	9	9	4	6	7	8	6	3	6
	1	9	9	9	9	9	9	9	7	9	9	9	9	9

A*) 1-(etylotiokarbonylo)-sześciometylenoimina (znana z opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 3 198 786)

B*) (izopropyliotokarbonylo)-sześciometylenoimina (znana z opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 3 198 786)

C*) (etylotiokarbonylo)-3-azabicyklo 3.2.2.-nonan (znany z opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 3 344 134)

Tablica 4

Substancja czynna Przykład Nr	Stężenie kg/ha	Rośliny uprawne		Chwasty		
		Ryż „IR 8”	Ryż „Ribe”	Echinochloa crus galli	Setaria glanca	Scirpus mecronatus
XIII	4	7	7	2	2	1
	2	9	9	2	2	2
	1	9	9	3	3	2
	4	8	8	2	2	2
XVI	2	9	9	2	2	2
	1	9	9	3	3	2
	4	4	2	2	2	1
XV	2	8	6	2	2	1
	1	8	8	3	3	1
	4	5	7	3	4	4
A	2	7	8	4	7	4
	1	9	9	7	8	7
	4	7	9	1	3	2
B	2	8	9	6	7	7
	1	8	9	8	8	7

Inne związki o wzorze 1 badane tą samą metodą wykazały podobne działanie. Środki chwastobójcze według wynalazku wytwarza się w znany sposób przez dokładne zmieszanie i zmielenie substancji czynnych o ogólnym wzorze 1 z odpowiednimi nośnikami, ewentualnie z dodatkiem dyspergatorów lub rozpuszczalników, obojętnych wobec substancji czynnych.

Środki według wynalazku stosuje się w postaci stałej jako środki do opylania, rozsiewania, granulaty, granulaty powlekane, granulaty impregnowane i granulaty jednorodne. Środki w postaci koncentratów dających się dyspergować mają konsystencję past lub emulsji, a środki ciekłe stosuje się w postaci roztworów.

W celu wytworzenia środków o postaci stałej substancje czynne miesza się z nośnikami stałymi. Jako nośniki można stosować np.: kaolin, talk, bolus, less, kredę, wapień, grysik wapienny, dolomit, ziemię krzemkową, strąconą krzemionkę, krzemiany ziem alkalicznych, glinokrzemiany sodu i potasu (skalanie i mika), siarczan wapnia i magnezu, zmielone tworzywa sztuczne, nawozy takie jak: siarczan, azotan i fosforany amonowe oraz mocznik, zmielone produkty roślinne, takie jak np. mąka zbożowa, mączka korowa, drzewna i z łupin orzechów, proszek celulozowy, pozostałości po ekstrakcji roślin, węgiel aktywny itd. Nośniki te stosuje się albo pojedynczo albo w postaci mieszanek. Uziarnienie nośników wynosi odpowiednio: dla środków pylistych do około 0,1 mm, dla środków rozsiewanych około 0,075–0,2 mm i dla granulatów 0,2 mm lub więcej.

Stężenie substancji czynnych w stałych środkach wynosi 0,5%–80%. Do mieszanek tych można dodawać środki stabilizujące substancje czynne i/lub związki niejonowe, anionowo i kationowo aktywne, które np. polepszają przyczepność substancji czynnych do roślin i ich części i/lub zapewniają lepszą zwilżalność oraz zdolność dyspergowania. Jako środki wiążące można stosować na przykład: mieszaninę wapna i oleiny, pochodne celulozy (metylocelulozę), etery hydroksytyloglikolowe jedno- i dwualkilofenoli o 1–15 grupach epoksydowych w cząsteczce i 8–9 atomach węgla w łańcuchu alkilowym, kwasy ligninosulfonowe oraz ich sole alkaliczne i metali ziem alkalicznych, polietylenoglikole (Carbowax), etery polietylenoglikoli z wyższymi alkoholami alifatycznymi, mające 5–20 grup epoksydowych w cząsteczce i 8–18 atomów węgla w części alkoholu alifatycznego, produkty kondensacji tlenu etylenu i tlenu propylenu, poliwinylpirolidony, polialkohole winylowe, produkty kondensacji mocznikowo-formaldehidowej oraz produkty lateksowe.

Koncentraty substancji czynnych, dające się dyspergować w wodzie, to znaczy proszki zwilżane, pasty i koncentraty emulsyjne są środkami, które można rozcieńczać wodą do każdego żadanego stężenia. Składają się z substancji czynnej, nośnika, ewentualnie dodatków stabilizujących substancję czynną, związków powierzchniowo-czynnych i środków antypianotwórczych oraz ewentualnie rozpuszczalników. Stężenie substancji czynnej w tych środkach wynosi 5%–80%. Proszki zwilżalne i pasty otrzymuje się przez zmieszanie i zmielenie w odpowiednich urządzeniach substancji czynnych wraz z dyspergatorami i sproszkowanymi nośnikami aż do uzyskania jednorodności. Jako nośniki można stosować na przykład substancje wymienione uprzednio dla stałych form użytkowych. W pewnych przypadkach korzystnie jest stosować mieszanki różnych nośników. Jako dyspergatory mogą być stosowane na przykład: produkty kondensacji sulfonowanego naftalenu i jego sulfonowanych pochodnych z formaldehydem, produkty kondensacji naftalenu lub kwasów naftalenosulfonowych z fenolem i formaldehydem, jak również sole amonowe, alkaliczne i metali ziem alkalicznych kwasu ligninosulfonowego, następnie aryloalkilosulfoniany, sole alkaliczne i metali ziem alkalicznych kwasu dwubutylo-naftalenosulfonowego, siarczan wyższych alkoholi alifatycznych jak np. sole sulfonowanych heksadekanoli, heptadekanoli, oktadekanoli i sole sulfonowanego eteru glikolowego wyższych alkoholi alifatycznych, sól sodową etionianu oleinowego, sól sodową amidu kwasu oleinowego z metylotauryną, dwu-III-rzęd. alkindiole, chlorek dwualkilodwulauryloamoniowy oraz sole alkaliczne i metali ziem alkalicznych wyższych kwasów alifatycznych. Jako środki antypianotwórcze można stosować np. silikony.

Substancje czynne wraz z wymienionymi wyżej dodatkami miesza się, miele, przesiewa i przeciera tak, żeby w przypadku proszków zwilżanych wielkość ziarna składników stałych nie przekraczała 0,02–0,04 mm, zaś w przypadku past 0,03 mm. Do wytwarzania koncentratów emulsyjnych i past stosuje się wymienione uprzednio dyspergatory, rozpuszczalniki organiczne i wodę. Jako rozpuszczalniki można stosować na przykład: alkohole, benzen, ksyleny, toluen, dwumetylosulfotlenek i frakcje oleju mineralnego, wrzące w temperaturze 120–350°C. Rozpuszczalniki powinny być praktycznie bezwonne, nie fitotoksyczne, obojętne wobec substancji czynnych oraz nie powinny być łatwopalne.

Środki według wynalazku można stosować także w postaci roztworów. W tym celu jedną lub kilka substancji czynnych o ogólnym wzorze 1 rozpuszcza się w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych, mieszaninach rozpuszczalników lub w wodzie. Jako rozpuszczalniki organiczne można stosować: węglowodory alifatyczne i aromatyczne, ich chlorowcopochodne, alkilonaftaleny i oleje mineralne pojedynczo lub w postaci mieszanki. Roztwory powinny zawierać substancje czynne w ilości 1–20%.

Do środków według wynalazku można dodawać inne środki lub substancje biobójcze. Na przykład w celu rozszerzenia zasięgu działania nowe środki oprócz wymienionych związków o wzorze I mogą zawierać także substancje owadobójcze, grzybobójcze, bakteriobójcze, nicieniobójcze oraz środki powstrzymujące rozwój grzybów i bakterii.

Środki chwastobójcze, będące przedmiotem wynalazku, mogą zawierać także nawozy roślinne, pierwiastki śladowe itd.

Poniżej opisano formy użytkowe nowych, podstawionych 2-azadwucykloalkanów. Podane części oznaczają części wagowe.

Granulat. W celu otrzymania 5% granulatu stosuje się następujące składniki:

- 5 części 1-(etylotiokarbonylo)-dziesięciowodorochinoliny
- 0,25 części epichlorohydryny
- 0,25 części eteru cetylowego poliglikolu
- 3,50 części polietylenoglikolu (Carbowax)
- 91 części kaolinu (uziarnienie 0,3–0,8 mm).

Substancję czynną miesza się z epichlorohydryną i rozpuszcza w 6 częściach acetonu, po czym dodaje się polietylenoglikolu i cetylowego eteru poliglikolu. Otrzymany roztwór rozpyla się na kaolin i następnie odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem.

Podobne granulaty otrzymuje się także wtedy, jeśli zamiast wymienionej substancji czynnej użyje się na przykład 1-(etylotiokarbonylo)-2-metylodekahydrochinoliny lub 1-(etylotiokarbonylo)-oktahydroindolu.

Proszek zwilżany. W celu otrzymania a) 50%, b) 25% i c) 10% proszku zwilżanego stosuje się następujące składniki:

- a) 50 części 1-(etylotiokarbonylo)-dziesięciowodorochinoliny
 - 5 części dwubutylo-naftalenosulfonianu sodowego
 - 3 części produktu kondensacji kwasów naftalenosulfonowych i kwasów fenolosulfonowych z formaldehydem 3 : 2 : 1,
 - 20 części koalinu,
 - 22 części kredy z Szampanii,
- b) 25 części 1-(etylotiokarbonylo)-dziesięciowodorochinoliny,
 - 5 części soli sodowej amidu kwasu oleinowego z metylotauryną,
 - 2,5 części produktu kondensacji kwasów naftalenosulfonowych i kwasów fenylosulfonowych z formaldehydem,
 - 0,5 części karboksymetylocelulozy,
 - 5 części obojętnego glinokrzemianu potasowego,
 - 62 części kaolinu,
- c) 10 części 1-(etylotiokarbonylo)-dziesięciowodorochinoliny,
 - 3 części mieszaniny soli sodowych nasyconych siarczanów wyższych alkoholi alifatycznych,
 - 5 części produktu kondensacji kwasów naftalenosulfonowych z formaldehydem,
 - 82 części kaolinu.

Substancję czynną nanosi się na odpowiednie nośniki (kaolin i kreda), a następnie miesza i miele. Otrzymuje się proszek o bardzo dobrej zwilżalności i zdolności tworzenia zawiesin.

Z tego rodzaju proszków zwilżalnych można przez rozcieńczenie wodą otrzymać zawiesiny o dowolnym, żądanym stężeniu substancji czynnej. Zawiesiny te stosuje się do zwalczania chwastów i chwastów trawiastych w wodnych i suchych uprawach ryżu przed i po jego wzejściu.

Podobne proszki zwilżalne otrzymuje się także, jeśli zamiast wymienionych substancji czynnych stosuje się na przykład związki takie jak:

- 1-(etylotiokarbonylo)-2-metyłodziesięciowodorochinolina,
- 1-(etylotiokarbonylo)-8-metyłodziesięciowodorochinolina,
- 1-(etylotiokarbonylo)-2-metyłodziesięciowodorochinolina,

- 1-(etylotiokarbonylo)-ośmiowodoroidol,
- 1-(etylotiokarbonylo)-2-metylo-ośmiowodoroidol,
- lub 1-(etylotiokarbonylo)-2-metylo-ośmiowodoroidol.

Pasta. W celu otrzymania 45% pasty stosuje się następujące składniki:

- 45 części l-(etylotiokarbonylo)-dziesięciowodorochinoliny,
- 5 części glinokrzemianu sodowego,
- 14 części cetylowego eteru poliglikolu o 8 cząsteczkach tlenu etylenu,
- 1 część oleinowego eteru poliglikolu o 5 cząsteczkach tlenu etylenu,
- 2 części oleju wrzecionowego,
- 10 części polietylenoglikolu,
- 23 części wody.

Substancję czynną wraz z dodatkami miesza się bardzo dokładnie i miele w odpowiednich znanych urządzeniach. Otrzymuje się pastę, z której przez rozcieńczenie wodą można wytworzyć zawiesiny o każdym żądanym stężeniu. Zawiesiny nadają się np. do stosowania w wodnych uprawach ryżu przed i po wzejściu roślin uprawnych.

Podobne pasty otrzymuje się, jeśli zamiast wymienionej substancji czynnej zastosuje się na przykład l-(etylotiokarbonylo)-2-metylo-ośmiowodorochinoliny lub l-(etylotiokarbonylo)-ośmiowodoroinдол.

Koncentrat emulsyjny. W celu wytworzenia 10% koncentratu emulsyjnego miesza się następujące składniki:

- 10 części l-(etylotiokarbonylo)-dziesięciowodorochinoliny,
- 15 części oleinowego eteru poliglikolu o 8 cząsteczkach tlenu etylenu,
- 75 części izoforonu.

Koncentrat ten można rozcieńczać wodą, wytwarzając przez to emulsje o odpowiednich stężeniach. Emulsje te stosuje się na przykład w suchych uprawach ryżu przed jego wzejściem.

Podobne koncentraty emulsyjne otrzymuje się, jeśli zamiast wymienionej substancji czynnej stosuje się na przykład l-(etylotiokarbonylo)-2-metylodziesięciowodorochinolinę lub l-(etylotiokarbonylo)-ośmiowodoroinдол.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek chwastobójczy, **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera podstawiony 2-azadwucykloalkan o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rdzeń alkilowy o 1–4 atomach węgla, R₁ i R₂ oznaczają atomy wodoru lub jeden z tych symboli oznacza rdzeń metylowy, a drugi oznacza atom wodoru, a n oznacza liczbę 1 albo 2, razem ze znanymi nośnikami i/lub substancjami dyspergującymi i ewentualnie innymi substancjami chwastobójczymi i/lub biocydowymi.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera podstawioną dziesięciowodorochinolinę o ogólnym wzorze 1, w którym R ma znaczenie podane w zastrz. 1, R₁ i R₂ oznaczają atomy wodoru, a n oznacza liczbę 2.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera podstawiony 2-azadwucykloalkan o ogólnym wzorze 1, w którym R, R₁, R₂ i n mają znaczenie podane w zastrz. 1, ale gdy oba symbole R₁ i R₂ oznaczają atomy wodoru, wówczas n oznacza liczbę 1.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera l-(etylotiokarbonylo)-trans-dziesięciowodorochinolinę.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera l-(izopropylotokarbonylo)-trans-dziesięciowodorochinolinę.

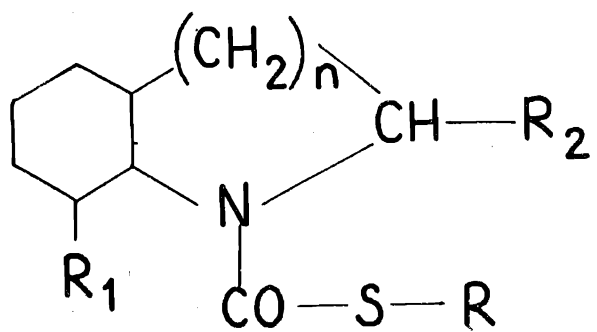
6. Środek według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera l-(n-butylotokarbonylo)-trans-dziesięciowodorochinolinę.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera l-(etylotiokarbonylo)-cis-dziesięciowodorochinolinę.

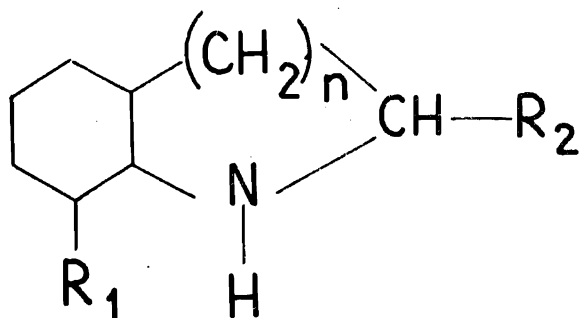
8. Środek według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera l-(n-propylotokarbonylo)-cis-dziesięciowodorochinolinę.

9. Środek według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera l-(etylotiokarbonylo)-2-metylodziesięciowodorochinolinę.

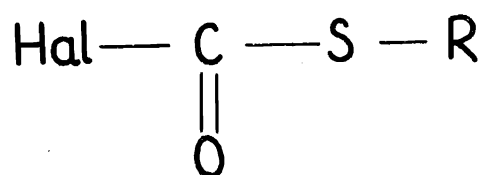
10. Środek według zastrz. 1, **znamienny** tym, że jako substancję czynną zawiera l-(etylotiokarbonylo)-ośmiowodoroinдол.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3

