

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

254963
(11) (B2)



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 04 03 83
(21) [PV 1530-83]
(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 03 82
[354980] Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 16 07 87
(45) Vydáno 15 11 88

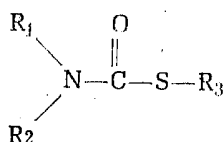
(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 25/04

(72) Autor vynálezu MOUCHARAFIEH NADIM CHAMEL, EL CERRITO (Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

(54) Herbicidní směs

1

Vynález se týká herbicidní směsi.
Jsou známé následující thiolkarbamátové herbicidy obecného vzorce



kde

R_1 je alkyl a 1 až 6 atomů uhlíku, alkenyl se 2 až 6 atomy uhlíku a alkinyl se 2 až 6 atomy uhlíku, R_2 je alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenyl se 2 až 6 atomy uhlíku, cyklohexyl a fenyl; nebo R_1 a R_2 tvoří společně s atomem dusíku, ke kterému jsou připojeny, kruhovou strukturu mající 4 až 10 atomů uhlíku, s výhodou piperidino, hexamethylenimino, dekahydrochinolino, 2,5-dimethylpiperidino, nebo 5-ethyl-2-methylpiperidino;

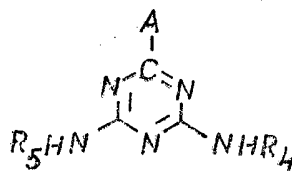
R_3 je alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku, alkenyl se 2 až 4 atomy uhlíku, benzyl, fenyl, halogenfenyl, a methylem substituovaný fenyl nebo benzyl a halogen-alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku.

Tyto thiolkarbamátové sloučeniny jsou popsány v USA patentu číslo 2 913 327; 3 198 786; 185 720; 2 913 324 a 3 846 115.

2

Ukázalo se, že tyto thiolkarbamáty jsou zejména účinné při regulaci travovitých plevelů, které zasahují do produkce různých plodin, jako ječmene, kukuřice, čočky, burských oříšků, hrachu, brambor, sóji, špenátu, tabáku a rajských jableček.

Také jsou známé následující s-triazinové herbicidy obecného vzorce



kde

A je chlor, methoxy a methylthio, a

R_4 a R_5 je nezávisle alkyl s 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkyl se 2 až 8 atomy uhlíku a yanoalkyl s 1 až 4 atomy uhlíku.

Tyto sloučeniny jsou popsány v USA patentu č. 289 155 a 2 909 420.

Dříve byly různé s-triaziny kombinovány s různými thiolkarbamáty k vytvoření herbicidních směsí. (Viz USA patent číslo 3 037 853 a 3 682 616).

Některé dřívější patenty popisují kapalnou přípravku obsahující kapalnou thiolkarbamát a pevný s-triazin. (Viz Belgický patent č. 889 274 a Jihoafrickou patentní přihlášku č. 77(3478). Žádný z přípravků popsaných v těchto publikacích nebyl obchodně úspěšný. Pevná s-triazinová část přípravku se odděluje při stání od kapalného thiolkarbamátu a proto je obchodně nevhodný. Kromě toho mají dřívější pří-

pravky špatné vlastnosti pro ředění v tvrdé vodě a v roztocích dusíkatých hnojiv.

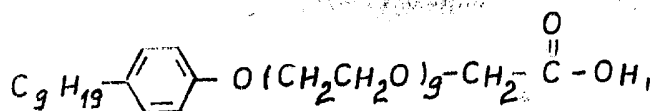
Předmětem vynálezu je herbicidní směs, která se vyznačuje tím, že obsahuje hmotnostně

5,0 až 85 % S-ethyl N,N-diisobutyl thiolkarbamátu,

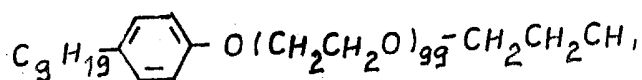
5,0 až 85 % 2-chlor-4-ethylamino-4-isopropylamino-1,3,5-triazinu (atrazinu),

5 až 20 % vápenaté soli dodecylbenzen-sulfonátu jako aniontového emulgátoru,

5 až 20 % neiontového emulgátoru strukturního vzorce



2,0 až 5,0 % smáčedla strukturního vzorce



0,5 až 5,0 % vápenaté soli ligninsulfonátu jako dispergačního činidla,

0,01 až 0,5 % dimethylpolysiloxanu jako odpěňovadla a

0,5 až 5,0 % kysličníku křemičitého jako zahušťovadla.

Herbicidní směs může dále obsahovat 0 až 15 % N,N-diallyl dichloracetamidu a 0 až 35,0 % vody.

Přípravek se zředí před aplikací na pole vodou a nebo kapalinou obsahující vodu. Má výhodu v tom, že může obsahovat velké množství (50 až 85 % hmot.) účinné složky, tj. kapalného thiolkarbamátu a pevného s-triazinu jako herbicidu. Přípravek je tepelně stálý v širokém teplotním rozmezí. Je slučitelný a ředitelný tvrdou nebo měkkou vodou a roztokem dusíkatého hnojiva.

Nejdůležitější je, že se ani pevná s-triazinová složka ani voda herbicidních přípravků podle vynálezu neodděluje při stárnutí během několikaměsíčního skladování v širokém teplotním rozmezí z kapalného thiolkarbamátové složky. Bylo zjištěno, že přípravek je při několikaměsíčním skladování v širokém teplotním rozmezí stabilní.

Místo uvedeného kapalného thiolkarbamátu se může použít jakýkoliv kapalnou pesticid nerozpustný ve vodě (nebo jeho roztok v rozpouštědle nerozpustném ve vodě).

Také se může použít místo uvedeného s-triazinu jakýkoliv pevný pesticid nerozpustný ve vodě, který je v podstatě nerozpustný (méně než 5 %) v kapalném pesticidu.

Poměr kapalného thiolkarbamátu k pevnému s-triazinu může být v rozmezí 1:1 až 12:1 při celkovém množství účinných složek v rozmezí 50 až 85 % celkové hmotnosti při poměru 1:1 až v rozmezí 71,5 až 80,5 % celkové hmotnosti při poměru 12:1.

Případně se může použít uvedená protijedová sloučenina. Proto může být množství protijedové sloučeniny ve směsi nulové. V případě přítomnosti protijedové sloučeniny se může její množství blížit herbicidnímu množství. Toto množství se nazývá „protijedové množství“.

Výhodné množství protijedové sloučeniny je v rozmezí 3 až 5 % hmot., vztaženo na hmotnost thiolkarbamátu.

Výhodné množství aniontového emulgátoru je v rozmezí 15 až 65 % hmot. celkového množství obou emulgátorů. Příslušné může být množství neiontového emulgátoru v rozmezí 85 až 35 % hmot. celkového množství obou emulgátorů.

Herbicidní směs podle vynálezu se může připravit oddělenou přípravou olejové části a vodné části a potom spojením těchto dvou částí společně se zahušťovadlem.

Při přípravě vodné části se rozmělní pevný s-triazinový herbicid na velikost částic

v rozmezí 2 až 5 mikronů. S výhodou se rozmělnění provádí ve vodě v běžném rozmělnovacím zařízení, jako např. v kulovém mlýně. Smáčedlo rozpustné ve vodě a dispergační činidlo se může spojit s s-triazinem buď před, během, nebo po rozmělnování. Odpěňovadlo se použije během rozmělnování ke zmenšení pění. Když se použije při rozmělnování s-triazinu voda, získá se z rozmělnovacího stupně vodná kaše s-triazinu ve vodě.

Olejevá část se připraví rozpuštěním aniontového a neiontového emulgátoru s protijedovou sloučeninou v kapalném thiolkarbamátu. Roztok se může připravit v jakékoliv běžné nádobě. K usnadnění rozpouštění se může použít jakákoliv míchací aparatura, jako lopatková míchačka.

Potom se vodná část a olejová část spojí. Jednoduše se může vodná část nalít do olejové části za použití běžného zařízení. K vytvoření homogenní směsi se může použít jednoduché míchání.

Potom se přidá ke spojeným částem zahusťovadlo ke zvětšení viskozity směsi a k zajištění suspense s-triazinu.

Dále následují příklady herbicidních směsí podle vynálezu.

Příklad 1

V tomto přípravku se použijí následující složky:

Složka	Hmotnost (g)
a) S-ethyl-N,N-diisobutyl-thiolkarbamát	460,8
b) 2-chloro-4-ethylamino-4-isopropylamino-1,3,5-triazin(atrazin)	392,0
c) N,N-diallyl-dichloracetamid (protijedová látka)	19,2
d) vápenatá sůl dodecylbenzensulfonátu (aniontový emulgátor)	156,1
e)	
$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH},$	164,0
(neiontový emulgátor)	
f)	
$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$	44,0
(smáčedlo)	
g) vápenatá sůl ligninsulfonátu (dispergační činidlo)	24,0
h) dimethyl-polysiloxan (odpěňovadlo)	0,8
i) kysličník křemičitý (dispergační činidlo)	10,0
j) voda	339,2

Kapalná část přípravku se připraví navážením kapalného thiolkarbamátu, protijedové látky, aniontového a neiontového emulgátoru do 1,14 l skleněné baňky. Baňka se přikryje víčkem, zahřeje se a třepe se do získání čirého, homogenního rozto-ku.

Vodná část přípravku se připraví navážením smáčedla, dispergačního činidla, odpěňovadla, vody a atrazinu (předem umle- tého na vzduchu na průměrnou velikost částic 3 až 4 mikrony) do 2 l skleněné ká- dinky. Kádinka se vybaví pružným plastic- kým víčkem. Ke smíchání částic na vod- nou kaši se použije rychloběžné míchadlo sahající otvorem ve víčku až na dno ká- dinky.

Kapalná část (455,0 g) se naváží do 4 l

skleněné kádinky. Potom se přidá ke ka- palné části přípravku 535,0 g výsledné vod- né kaše atrasinu a přidá se 10,0 g kys- ličníku křemičitého jako zahušťovadla. Směs se přikryje víčkem a víří se do zvlh- čení složek. Konečně se použije na dobu 10 minut rychloběžné míchadlo pro úpl- né smíchání všech složek.

Výsledný produkt je homogenní, kapal- ná směs, která je stabilní a neodděluje se. Produkt se může zředit tvrdou a měkou vodou nebo roztokem dusíkatého hnojiva.

Příklad 2

V tomto přípravku se použijí následující složky:

Složka	Hmotnost (g)
a) S-ethyl-N,N-diisobutyl thiolkarbamát	678,40
b) 2-chloro-4-ethylamino-4- -isopropylamino-1,3,5- triazin (atrazin)	550,00
c) N,N-diallyl dichloracet- amid (protijedová látka)	29,04
d) vápenatá sůl dodecyl- benzen-sulfonátu (aniontový emulgátor)	45,12
e)	
$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH},$	47,44
(neiontový emulgátor)	
f)	
$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$	12,10
(smáčedlo)	
g) vápenatá sůl lignin- sulfonátu (dispergační činidlo)	12,60
h) dimethyl polysiloxan (odpěňovadlo)	0,30
i) kysličník křemičitý (dispergační činidlo)	61,00
j) voda	425,00

Kapalná část přípravku se připraví navážením kapalného thiolkarbamátu, protijedové látky, aniontového a neiontového nebo modifikovaného neiontového emulgátoru do 1,14 l skleněné baňky. Baňka se přikryje víčkem a třepe se, až se získá čirý, homogenní roztok.

Vodná část přípravku se připraví navážením smáčedla, dispergačního činidla, odštěňovače, vody a atrazinu do 2,28 l keramického kruhového mlýna obsahujícího keramické kuličky o $\varnothing$ 1,27 cm. Mlýn se přikryje a mele se 3 dny. Průměrná velikost částic atrazinu v kaši se sníží na 3 až 4 mikronu. (Měřeno na Coulterově počítací).

Umletá kaše (900 g) se nalije do skleněné mísy (31,75 × 21,60 × 5,08 cm). Částečně suchý materiál se umístí přes noc do sušárny při teplotě 32,2 až 37,8 °C, aby se úplně odstranila zbylá voda. Získá se 517,5 gramu pevné látky.

Potom se umístí do 2,28 litrového keramického kulového mlýna 372 g suché látky a 420 g kapalné části a 8,0 g kysličníku křemičitého. Mele se 3 hodiny a získá se homogenní suspence pevného atrazinu v kapalném thiolkarbamátu.

Výsledná kapalná směs zůstane stálá a neodděluje se. Produkt se může zředit tvrdou a měkkou vodou a roztokem dusíkatého hnojiva.

Směs podle vynálezu se může aplikovat standardní technikou mísení v nádrži za použití vody ke zředění koncentráту nebo se může aplikovat přidáním do zavlažovací vody dodávané na pole. Tyto metody aplikace umožňují pexetraci účinné směsi do půdy při absorpci vody. Není nutné, aby se směs smíchala s částicemi půdy. Po aplikaci výše uvedenými metodami se vrchní smáčená část půdy může přivést pod povrch do hloubky alespoň 1,27 cm běžnými způsoby jako plečkováním, vláčením nebo mícháním.

Herbicid je sloučenina, která reguluje nebo modifikuje růst rostlin, např. poškozením, zpomalením růstu, odlistěním, vysycháním, zakrtnutím, vyháněním odnoží, stimulací, sežloutnutím listu, miniaturním růstem. Termín „rostlina“ se vztahuje ke všem fyzikálním částem, včetně semen, semenáčků, mladých stromků, kořenů, hlíz, lodýh, stonků, olistění a plodů. Termín „růst rostlin“ zahrnuje všechny fáze vývoje od klíčení semen po přirozené nebo vyvolané zastavení života.

Výrobce určitého herbicidu navrhuje rozmezí dávek a koncentrací vypočítané pro maximální regulaci plevelu. Rozmezí dávek se pohybuje přibližně od 0,0112 do 56 kg/h, obvykle od 0,112 do 28 kg/h. Skutečné použité množství závisí na různých faktorech včetně určité citlivosti plevelu a celkových nákladů.

Při těchto aplikačních dávkách se však může poškodit plevel a také úroda. Proto se musí škodlivý účinek použitého herbicidu na užitkové rostliny snížit.

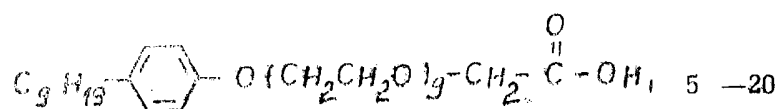
Pro zachování herbicidního účinku použitého herbicidu a ke zmírnění poškození úrody byly vyvinuty herbicidní protijedové látky. Tyto protijedové látky snižují nebo eliminují škodlivý účinek na užitkové rostliny, aniž by podstatně snížily herbicidní účinek použitého herbicidu. Jsou popsány v USA patentech č. 3 989 502; 4 072 688 a 4 124 372, 4 021 224.

Ačkoliv byly předloženy různé teorie, přesný mechanismus, podle kterého by protijedové látky redukovaly herbicidní škodlivý účinek, nebyl empiricky potvrzen. Protijedová sloučenina může být ve skutečnosti léčivým prostředkem, interferenčním prostředkem, ochranným prostředkem nebo antagonistou. Protijedová látka neovlivňuje herbicidní fytotoxicitu vůči plevelům a snižuje nebo odstraňuje fytotoxicitu vůči užitkovým rostlinám.

Testy účinnosti

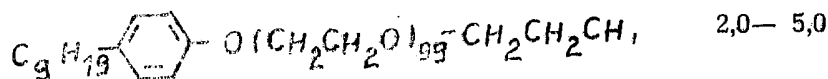
Nového nebo vyššího účinku se dosáhne s následujícím procentuálním rozmezím složek:

- | | |
|---|--------|
| a) S-ethyl N,N-diisobutyl
thiolkarbamát | 5,0—85 |
| b) 2-chloro-4-ethylamino-4-
-isopropylamino-1,3,5-
-triazin (atrazin) | 5,0—85 |
| c) N,N-dialkyldichlorace-
mid (protijedová látka) | 0 —15 |
| d) vápenatá sůl dodecyl-
-benzen-sulfonátu
(aniontový emulgátor) | 5 —20 |
| e) | |



(neiontový emulgátor)

f)



(smáčedlo)

- | | |
|--|----------|
| g) vápenatá sůl lignin-
-sulfonátu
(dispergační činidlo) | 0,5— 5,0 |
| h) dimethyl polysiloxan
(odpěňovadlo) | 0,01—0,5 |
| i) kysličník křemičitý
(dispergační činidlo) | 0,5— 5,0 |
| j) voda | 0 —35,0 |

Výhody přípravku podle vynálezu jsou ukázány v následujícím testu.

Přípravek podle příkladu 1 se uskládí po 4 týdnů při 51,66 °C. Rozloží se pouze 0,6 % atrazinu a pouze 7,7 % čiré vrstvy zůstane nahoře. 92,3 % zůstane v původní směsi. Třepáním směsi se přípravek znovu disperguje.

Voda se upraví, aby obsahovala 34,342 a 1000 ppm CaCO₃ tvrdosti. Také se připraví roztok dnoživa obsahující 28 % hmot. dusíku. K 95 ml vody s 3. údajem tvrdosti a roztoku hnojiva ve 100 ml skleněném

válci se při 20 °C 5 ml přípravku podle příkladu 1.

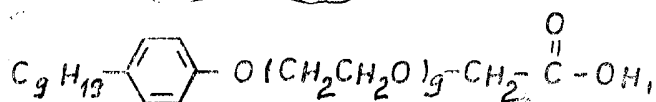
Přípravky se ve všech testech snadno zvlhčí a dispergují: Válc se 20× převrátí a vytvoří se rovnoměrná suspence. Po 2 hodinách se nepozoruje žádné oddělování.

Herbicidní směs podle vynálezu projevuje 90 % regulací zkoušeného plevelu. Kromě toho se neodděluje při stání pevná s-triazinová část od kapalného thioikarbamátu. Přípravky mají také dobré vlastnosti pro ředění v tvrdé vodě a v roztocích dusíkatých hnojiv.

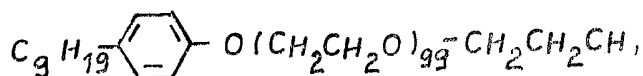
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní směs, vyznačená tím, že obsahuje hmotnostně 5,0 až 85 % S-ethyl N,N-diisobutyl thiolkarbamátu, 5,0 až 85 % 2-chloro-4-ethylamino-4-isopropylamino-

-1,3,5-triazinu, 5 až 20 % vápenaté soli dodecylbenzensulfonátu jako aniontového emulgátoru, 5 až 20 % neiontového emulgátoru strukturního vzorce



2,0 až 5,0 % smáčedla strukturního vzorce



0,5 až 5,0 % vápenaté soli liqninsulfonátu jako disperčního činidla,

0,01 až 0,5 % dimethylpolysiloxanu jako odpěňovadla a 0,5 až 5,0 % kysličníku křemičitého jako zahušťovadla.

2. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačená tím, že obsahuje 0 až 15 % N,N-diallyl dichloracetamidu jako protijedové látky a 0 až 35,0 % vody.