



BREVET DE INVENȚIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **94-01941**

(22) Data de depozit: **05.12.94**

(30) Prioritate: **08.12.93 CH 03658/93-0**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
29.02.96 BOPI nr. 2/96

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 82994, 98780; EP 0558448 A₁

(71) Solicitant: **Ciba-Geigy AG, Basel, CH**

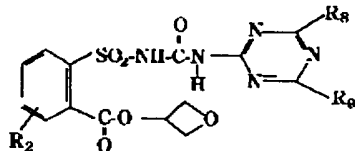
(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Jutta Glock, Manfred Hudetz, CH, Elmar Kerber, DE**

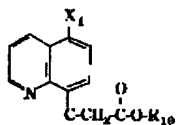
Mandatar: **INVENTA, București, RO**

(54) Compoziție erbicidă, cu antidot și metodă de combatere selectivă, a buruienilor

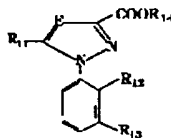
(57) Rezumat: Prezenta invenție se referă la o compoziție erbicidă, cu antidot, constituită dintr-o componentă de erbicid de N-fenil sulfonil -N-triazinil-uree cu formula :



în care R₂ - R₉ au diferite semnificații și o componentă antidot aleasă dintre un derivat chinolinic cu formula:



în care R₁₀ și X au diferite semnificații și un derivat de acid 1-fenilazol - 3 - carboxilic cu formula :



în care E, R₁₁ - R₁₄ au diferite semnificații, raportul dintre componente fiind 1 : 8 până la 10 : 1 de preferință 1 : 1 compoziția putând fi condiționată în mod cunoscut.

De asemenea, se revendică metoda de combatere selectivă, a buruienilor.

Revendicări: 4



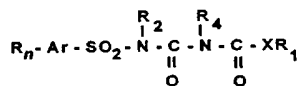
1

Invenția se referă la o compoziție erbicidă selectivă, precum și la o metodă pentru combaterea ierburilor și buruienilor din plante de cultură, în special din culturile de cereale, compoziție ce include un erbicid și un antidot care protejează plantele de cultură nu și buruienile, de acțiunea fitotoxică a erbicidului, precum și despre folosirea compoziției respective în combaterea buruienilor din culturile de plante.

Se știe că, la aplicarea erbicidelor, plantele cultivate pot de asemenea suferi o degradare gravă, datorită unor factori ce includ concentrația erbicidului și modul de aplicare, planta de cultură însăși, natura solului, condițiile climatice precum și expunerea la lumină, temperatura și precipitațiile.

Pentru a contracara aceste probleme, se pot folosi diferiți compuși ca protectori care sunt capabili să antagonizeze acțiunea dăunătoare a erbicidului asupra plantei de cultură, lăsând neafectată acțiunea erbicidului asupra buruienilor. Se constată de asemenea că protectorii produși au adesea o acțiune foarte specifică, nu numai referitor la plantele cultivate și la erbicid, iar în unele cazuri, condiționează modul de aplicare, așa încât, un anumit protector va fi potrivit adesea numai pentru o plantă de cultură specifică, pentru anumite clase de erbicide sau chiar pentru un erbicid specific.

Se cunosc compoziții erbicide cu antidot constituit dintr-un derivat de aril-sulfoniluree în calitate de antidot cu formula:

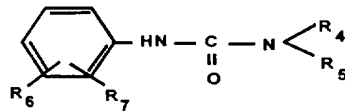


în care: $R_1...R_4$, R_n și X au diferite semnificații, și o substanță erbicidă aleasă dintre N,N-dipropiltiolcarbamate de S-propil, butiletiltiolcarbamate de S-propil, N-ciclohexil-N-etiltiolcarbamate de S-etil, diizobutiltiolcarbamate de S-etil, raportul în greutate între antidot și erbicid fiind 1:1 la 5:1, compoziția putând fi condiționată

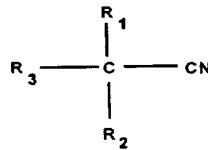
2

în mod cunoscut (RO 82994).

Alte compoziții erbicide cu antidot sunt constituite dintr-un derivat de uree cu formula:



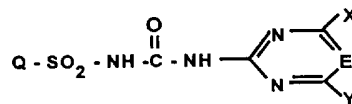
în care: $R_4...R_7$ au diferite semnificații și un derivat nitrilic ca antidot cu formula:



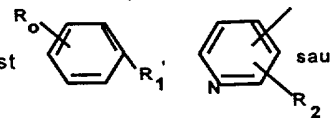
în care: $R_1...R_3$ au diferite semnificații, raportul erbicid/antidot fiind 40/1 ...1/1, compoziția putând fi condiționată în mod cunoscut (RO 98780).

În brevetul european **A 0094349**, se descriu derivați de chinolină, care protejează plantele de cultură față de acțiunea fitotoxică a erbicidelor, incluzând erbicide, cum ar fi: fenoxipropionat, uree, carbamate sau difenileteri. Brevetul **EP-A-0558448** descrie derivați ai acidului 1-fenilazol-3-carboxilic pentru protecția plantelor de cultură față de acțiunea fitotoxică a sulfonilureelor.

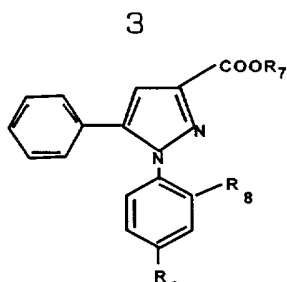
Se cunosc compoziții erbicide cu antidot, constituite dintr-o cantitate activă ca erbicid dintr-un derivat de sulfoniluree cu formula:



în care: Q este un rest



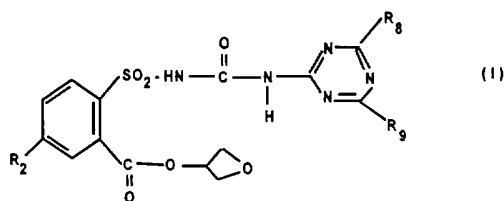
, E este un atom de azot sau o grupă metin și $X, Y, R_1...R_3$ au diferite semnificații și o cantitate activă ca antidot dintr-un derivat de acid 1,5-difenilpirazol-3-carbonic cu formula:



în care: R_7 este hidrogen alchil cu 1...5 10
 atomi de carbon, alchenil cu 3...6 atomi
 de carbon, cicloalchilalchil sau un metal
 alcalin sau cation de amoniu și R_8 , R_9 și
 R_{10} sunt hidrogen sau halogen (**EP-A-**
0558448).

S-a descoperit că protectorii
 foarte speciali, selectați din clasa deri-
 vaților de chinolină și a derivaților de acid
 1-fenilazol-3-carboxilic sunt potriviți pen-
 tru protecția plantelor de cultură față de
 acțiunea fitotoxică a erbicidelor din clasa
 N-fenilsulfonil-N-triazinilureelor.

Invenția extinde gama compozițiilor
 erbicide cu antidot și cuprinde o com-
 ponentă erbicidă I, constituită din N-
 fenilsulfonil-N-triaziniluree cu formula (I):

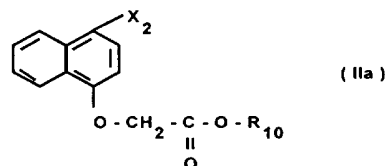


în care: R_2 este hidrogen, fluor, clor,
 brom, iod, $(X)_nR_3$, NO_2 , NR_4R_5 , $-C\equiv CR_6$,
 $-O-C\equiv CR_6$ sau cian, n este 0 sau 1;
 R_7

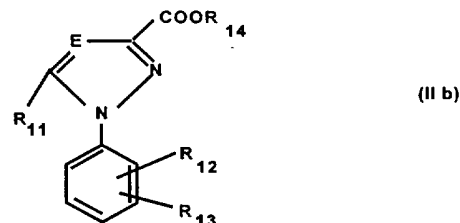
R_3 este un radical alchil cu 1...4 atomi
 de carbon sau radical alchil cu 1...4
 atomi de carbon substituit cu 1...3 atomi
 de halogen, radical alcoxi cu 1...3 atomi
 de carbon sau alchiltio cu 1...3 atomi de
 carbon, alchenil cu 2...4 atomi de carbon
 sau alchenil cu 2...4 atomi de carbon
 substituit cu 1...4 atomi de halogen, R_4
 este hidrogen, CH_3O , CH_3CH_2O , alchil cu
 1...3 atomi de carbon; R_5 este hidrogen
 sau alchil cu 1...3 atomi de carbon; R_6
 este hidrogen, metil sau etil; R_7 este
 hidrogen sau metil; R_8 este alchil cu
 1...4 atomi de carbon, alcoxi cu 2...4 50
 atomi de carbon, haloalcoxi cu 1...4
 atomi de carbon, haloalchil cu 1...4
 atomi de carbon, haloalchiltio cu 1...4
 atomi de carbon, alchiltio cu 1...4 atomi
 de carbon, halogen, alcoxi alchil cu 2...5 55

4

atomi de carbon, alcoxi alcoxi, amino,
 alchilamino cu 1...3 atomi de carbon sau
 dialchilamino cu 1...3 atomi de carbon;
 R_9 este alchil cu 1...4 atomi de carbon,
 alcoxi cu 1...4 atomi de carbon,
 haloalcoxi cu 1...4 atomi de carbon,
 haloalchiltio cu 1...4 atomi de carbon,
 alchiltio cu 1...4 atomi de carbon,
 alcoxi alchil cu 2...5 atomi de carbon,
 alcoxi alcoxi cu 2...5 atomi de carbon,
 alchiltio alchil cu 2...5 atomi de carbon
 sau ciclopropil; cu mențiunea că R_8 și R_9
 nu sunt $OCHF_2$ și $SCHF_2$; și
 b) și o componentă antidot II aleasă
 dintre un derivat de chinolină cu formula
 (IIa):

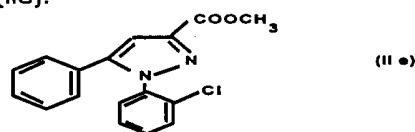


în care: R_{10} este hidrogen, alchil cu 1...8
 atomi de carbon, sau alchil cu 1...8
 atomi de carbon substituit cu alcoxi cu
 1...6 atomi de carbon sau alcheniloxi cu
 3...6 atomi de carbon; și X_2 este
 hidrogen sau clor; sau un derivat al
 acidului 1-fenilazol-3-carboxilic cu formula
 (IIb):



în care: E este azot sau metin; R_{11} este
 $-CCl_3$, fenil sau fenil substituit cu halogen;
 R_{12} și R_{13} sunt fiecare independent de
 celălalt, hidrogen sau halogen; și R_{14} este
 alchil cu 1...4 atomi de carbon; cu
 mențiunea că R_2 nu este hidrogen dacă
 protectorul este un compus cu formula
 (IIb), raportul între componente fiind 1: 8
 până la 10:1 de preferință 1:1.

În compoziția erbicidă cu antidot,
 compusul cu formula (IIb) este cel cu
 formula (IIe):



Un alt obiect al invenției în constituie o metodă de combatere selectivă a ierburilor și buruienilor, care cuprinde tratarea plantelor, semințelor sau suprafețele ce urmează a fi cultivate concomitent sau separat cu 0,001 până la 2 kg/ha dintr-un erbicid cu formula (I) și o cantitate de 0,01 până la 0,5 kg/ha dintr-un compus cu formula (IIa) sau (IIb).

Invenția prezintă avantaje prin aceea că elaborează compoziții erbicide active cu acțiune fitotoxică redusă.

Pentru o mai bună lămurire a invenției, arătăm următoarele:

radicalii alchil ce apar în definirea substituenților pot fi catene liniare sau ramificate, cei mai tipici fiind următorii: metil, etil, *n*-propil, *n*-butil, *sec*-butil, izobutil sau *tert*-butil. Radicalii alchil conțin de preferință unu până la trei atomi de carbon.

Prin halogen, în definițiile date, se înțelege fluorul, clorul, bromul sau iodul. Sunt preferați fluorul, clorul și bromul.

Prin alchenil, se înțelege un radical alchenil liniar sau ramificat în mod tipic, vinil, alil, metilalil, 1-metilvinil sau but-2-en-1-il. Sunt preferați radicalii alchenil cu o catenă din 2 sau 3 atomi.

Radicalii haloalchil sunt de obicei fluorometil, difluorometil, trifluorometil, clorometil, diclorometil, 2,2,2-trifluoretil, 2-fluoroetil, 2-cloroetil și 2,2,2-tricloretil; sunt preferați radicalii triclorometil, difluoroclorometil, trifluorometil diclorofluorometil.

Radicalul aloxi este de obicei metoxi, etoxi, propoxi, izopropoxi, *n*-butoxi, *sec*-butoxi și *tert*-butoxi; se preferă metoxi și etoxi.

Radicalul haloalcoxi este de obicei difluorometoxi, trifluorometoxi, -2,2,2-trifluoroetoxi, 1,1,2,2-tetrafluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi și 2,2-difluoroetoxi. Se preferă difluorometoxi, 2-cloroetoxi și trifluorometoxi.

Radicalul alchiltio este de obicei metiltio, etiltio, propiltio, izopropiltio, *n*-butiltio, izobutiltio, *sec*-butiltio sau *tert*-butiltio, de preferat metiltio și etiltio.

Exemplele tipice de alcoxialcoxi sunt: metoximetoxi, metoxietoxi, metoxipropoxi, etoximetoxi, etoxietoxi și propo-

ximetoxi.

Radicalul alchilamino este de obicei metilamino, etilamino, *n*-propilamino sau izopropilamino.

Radicalul dialchilamino este de obicei dimetilamino, metiletilamino, dietilamino sau *n*-propiletilamino.

Invenția include de asemenea sărurile pe care compusul cu formula (I) le poate forma cu aminele, baze ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase sau baze cuaternare de amoniu.

Hidroxizii metalelor alcaline și alcalino-pământoase preferate în formarea sărurilor sunt hidroxizii de litiu, sodiu, potasiu, magneziu sau calciu, cei de sodiu și potasiu în mod deosebit.

Exemplele reprezentative de amine, potrivite pentru formarea cationilor de amoniu sunt amoniacul, precum și alchilaminele primare, secundare și terțiare cu 1...18 atomi de carbon, hidroxialchilaminele cu 1...4 atomi de carbon și alcoxialchilaminele cu 2...4 atomi de carbon. Exemplele tipice sunt metilamina, etilamina, *n*-propilamina, izopropilamina, cele 4 butilamine izomere, *n*-amilamina, izoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilizopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiloctilamina, hexil heptilamina, hexil octilamina, dietilamina, *di-n*-propilamina, dizopropilamina, *di-n*-butilamina, *di-n*-amilamina, diizoamilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, *n*-propanolamina, izopropanolamina, N,N-dietanolamina, N-etilpropanolamina, N-butiletanolamina, alilamina, *n*-but-2-enilamina, *n*-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, *n*-hex-2-enilamina, propilendiamina, trimetilamina, trietilamina, *tri-n*-propilamina, triizopropilamina, *tri-n*-butilamina, triizobutilamina, *tri-sec*-butilamina, *tri-n*-amilamina, metoxietilamina și etoxietilamina; aminele heterociclice, precum pirimidina, chinolina, izochinolina, morfolina, chinuclidina, piperidina, pirolidina, indolina și azepina; arilaminele primare ca anilinele, metoxi

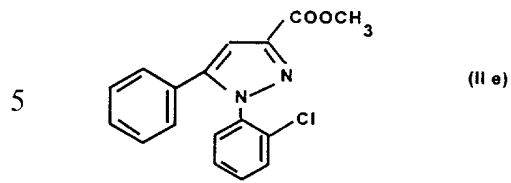
anilinele, fenilendiaminele, benzidinele, naftalinele și *O*-, *m*- și *p*-cloroanilinele; dar de preferință trietilamina, izopropilamina și diizopropilamina.

Compuși cu formula (I) preferați sau sărurile lor, folosiți în compozițiile din această invenție, sunt cei în care R₈ este metil și R₉ este metoxi-

De asemenea, sunt preferate acele compoziții care conțin un antidot cu formula (IIa). Dintre acești antidoți, în mod special sunt preferați cei în care X₂ este clor, iar R₁₀ este de preferință gruparea -CH(CH₃)-C₅H_{11-n} sau CH(CH₃)-CH₂-O-CH₂-CH=CH₂.

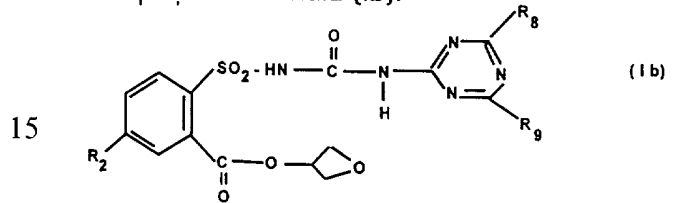
Compozițiile cele mai mult preferate din această invenție conțin un

compus cu formula (IIe):



ca antidot.

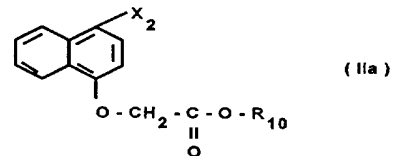
Compușii preferați cu formula (I) sunt tabelați în continuare în tabelul 1, ca compuși de formula (Ib).



Tabelul 1

Nr. Comp.	R ₂	R ₈	R ₉
1.01	H	CH ₃	OCH ₃
1.02	5-Cl	CH ₃	OCH ₃
1.03	5-OCH ₃	CH ₃	OCH ₃
1.04	5-OC ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃
1.05	5-F	CH ₃	OCH ₃
1.06	4-F	CH ₃	OCH ₃
1.07	4-Cl	CH ₃	OCH ₃
1.08	5-OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
1.09	5-OCHF ₂	CH ₃	OCH ₃

Compușii preferați cu formula (IIa) sunt tabelați în continuare în tabelul 2.



Tabelul 2

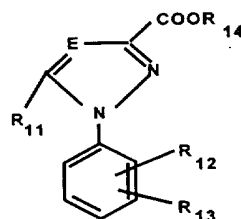
Nr. Comp.	X ₂	R ₁₀
2.01	Cl	-CH(CH ₃)-C ₅ H _{11-n}
2.02	Cl	-CH(CH ₃)-CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
2.03	Cl	H
2.04	Cl	C ₄ H _{9-n}

RO 110592 B1

9

10

Compușii cu formula (II) preferați sunt listați în continuare în tabelul 3.



(II b)

Tabelul 3

Nr. Comp.	R ₁₄	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	E
3.01	CH ₃	fenil	2-Cl	H	CH
3.02	CH ₃	fenil	2-Cl	4-Cl	CH
3.03	CH ₃	fenil	2-F	H	CH
3.04	CH ₃	2-clorfenil	2-F	H	CH
3.05	C ₂ H ₅	CCl ₃	2-Cl	4-Cl	N
3.06	CH ₃	fenil	2-Cl	4-CF ₃	N
3.07	CH ₃	fenil	2-Cl	4-CF ₃	N

Noile combinații erbicide-antidot preferate sunt listate în continuare în tabelul 4.

Tabelul 4

1.01+2.01	1.01+2.02	1.01+2.03	1.01+2.04
1.02+2.03	1.03+2.03	1.04+2.03	
1.05+2.01	1.05+2.02	1.05+2.03	1.05+2.04
1.06+2.01	1.06+2.02	1.06+2.03	1.06+2.04
1.07+2.01	1.07+2.03	1.07+2.03	1.07+2.04
1.01+3.01	1.01+3.02	1.01+3.03	1.01+3.04
1.01+3.05	1.01+3.06	1.01+3.07	
1.02+3.03	1.02+3.02	1.02+3.03	1.02+3.04
1.02+3.05	1.02+3.06	1.02+3.07	
1.03+3.02	1.03+3.03	1.03+3.04	1.03+3.06
1.04+3.01	1.04+3.02	1.04+3.03	1.04+3.04
1.04+3.05	1.04+3.06	1.04+3.07	
1.05+3.01	1.05+3.02	1.05+3.03	1.05+3.04
1.05+3.05	1.05+3.06	1.05+3.07	
1.06+3.01	1.06+3.02	1.06+3.03	1.06+3.04
1.06+3.05	1.06+3.06	1.06+3.07	

1.07+3.01	1.07+3.02	1.07+3.03	1.07+3.04
1.07+3.05	1.07+3.06	1.07+3.07	
1.02+2.01	1.02+2.02	1.02+2.04	1.03+2.01
1.03+2.02	1.03+2.04	1.04+2.01	1.04+2.02
1.04+2.04	1.03+3.01	1.03+3.05	1.03+3.07

Compușii cu formulele (I), (IIa) și (IIb) sunt cunoscuți sau pot fi preparați prin metode analoage cu cele cunoscute. Compușii cu formula (I) sunt descriși în brevetul **US-A-5209771**.

Derivații de chinolină care intră în limitele formulei (IIa) și prepararea lor este cunoscută sau se prepară prin metode similare cu cele cunoscute, printre care cele descrise în **EP-A-0094349**, compușii cu formula (IIb) sunt descriși în **EP-A-0174562** și **EP-A-0268554**.

Invenția relatează de asemenea despre o metodă de combatere selectivă a buruienilor în culturile de plante cultivate, care include tratarea plantelor de cultură menționate, a semințelor sau răsadurilor sau a suprafeței semănată cu aceasta, în același timp, s-au separat, cu o cantitate eficientă ca erbicid de pirimidină cu formula (I) și, pentru a se opune erbicidului, o cantitate eficientă ca antidot dintr-un protector cu formula (IIa) sau (IIb).

Plantele de cultură potrivite pentru a fi protejate de protectorul cu formula (IIa) sau (IIb) împotriva acțiunii dăunătoare a erbicidelor menționate sunt de preferință cele importante în alimentație și în sectorul textil, tipice fiind trestia de zahăr și în particular, mei, porumb, orz și cereale [grâu, secară, orz, ovăz]. În mod deosebit, este de preferat să se folosească noua compoziție în culturile de cereale.

Buruienile de combătut pot fi mono sau dicotiledonate. Plantele cultivate sau părți din acestea sunt în mod tipic acelea la care s-a făcut referire mai sus.

Suprafețele cultivate sunt suprafețele aflate deja în cultivare cu plante de cultură sau semințe ale acestora, pre-

cum și suprafețele ce se intenționează să se cultive cu plantele de cultură menționate.

În funcție de utilizarea finală, un antidot cu formula (IIb) poate fi folosit pentru tratarea semințelor plantelor de cultură (acoperirea semințelor pentru răsaduri) sau poate fi încorporat în sol, înainte sau după însămânțare. El poate fi de asemenea aplicat singur sau împreună cu erbicidul, înainte sau după rășărire. Tratarea plantei sau semințelor cu antidot poate de aceea, în principal, să fie realizată indiferent de timpul de aplicare al fitotoxicului chimic. Tratamentele plantei poate de asemenea să se realizeze prin aplicarea simultană a fitotoxicului chimic și a protectorului. Tratamentele înainte de rășărire include tratarea suprafeței de semănat înainte de însămânțare ca și tratarea suprafeței de semănat după însămânțare, dar înainte de rășărire plantelor.

Concentrația antidotului va fi aplicată în raport cu erbicidul și va depinde substanțial de modul de aplicare.

Acolo unde tratarea terenului este făcută, fie prin folosirea unui amestec de erbicid cu antidot, fie prin aplicarea separată a antidotului și a erbicidului, doza de antidot și erbicid va fi de obicei de la 1:100 la 10:1, de preferat de la 1:20 la 1:1 și în special 1:1. Pe de altă parte, pentru acoperirea semințelor, se cer concentrații mai scăzute de antidot comparativ cu concentrația de erbicid la hectar de suprafață cultivată.

În tratarea terenului, se va aplica de obicei 0,001 până la 5,0 kg/ha preferabil 0,01 până la 0,5 kg/ha de antidot.

Concentrația de erbicid este de obicei de la 0,001 până la 2 kg/ha, dar se preferă 0,05 până la 1 kg/ha.

Pentru acoperirea semințelor, de obicei se aplică 0,001 până la 10 g de antidot/kg de semințe, de preferat 0,05 până la 2 g/kg de semințe. Dacă antidotul se folosește în formă lichidă, este mai simplu de făcut udarea semințelor înaintea însămânțării; este de preferat să se folosească soluții de antidot care conțin ingredient activ în concentrație de 1 până la 10000 ppm, preferabil de 100 până la 1000 ppm.

Pentru aplicare, este preferabil să se pregătească compușii cu formula (II) sau combinațiile din compușii cu formula (IIa) și (IIb) și erbicidele de formula (I) care trebuie antagonizate, împreună cu substanțele ajutătoare care se folosesc curent în rețelele tehnologice de condiționare, sub formă de paste de acoperire, soluții diluabile sau direct pulverizabile, emulsii diluate, pulberi umectabile, pulberi solubile, prafuri, granule sau încapsulări în substanțe polimere, de exemplu, ca și în cazul tipurilor de compoziții, metodele de aplicare, precum pulverizarea, atomizarea, prăfuirea, împrăștierea sunt alese în conformitate cu obiectivele urmărite și cu circumstanțele dominante.

Rețelele, adică compozițiile, preparările sau amestecurile conținând compusul cu formula (IIa) sau (IIb) sau combinația cu formula (IIa) sau (IIb) cu erbicidul cu formula (I) de antagonizat, și unde se potrivește, un adjuvant solid sau lichid, se prepară în modul cunoscut, adică prin amestecarea omogenă și/sau măcinarea ingredientilor activi cu materiale de umplutură, tipic cu solvenți, purtători solizi și în câteva cazuri, substanțe tensioactive. Solvenții potriviți pot fi: hidrocarburi aromatice, preferabil fracțiunile conținând 8...12 atomi de carbon, de exemplu amestecuri de xileni sau naftaline substituite; dibutilftalat; hidrocarburi alifatică ca ciclohexan sau parafine; alcoolii, glicol, esterii și esterii lor, de exemplu etanol, dietilenglicol, 2-metoxietanol sau 2-etoxietanol; cetone ca ciclohexonona; solvenți puternic polari ca N-metil-2-pirolidona, dimetilsulfoxid sau dimetilformamida; tot așa de bine, se pot folosi

uleiuri vegetale sau uleiuri vegetale epoxidate, precum uleiul epoxidat de nucă de cocos sau ulei de soia sau apă.

Purtătorii solizi tipici, utilizați pentru prafuri și pudre dispersabile, sunt uzual materiale de umplutură minerală, precum calcita, talc, caolin, montmorilonit sau atapulgit. Pentru a îmbunătăți proprietățile fizice, este posibil de asemenea să se adauge acid silicic fin dispersat sau polimeri adsorbanti fin dispersați.

Purtătorii adsorbanti granulați potriviți sunt tipurile poroase, incluzând cărămida spartă, sepidit sau bentonită; purtătorii neabsorbanti potriviți sunt materiale, precum calcita sau nisip.

Ca adaos, pot fi folosite nenumărate materiale pregranulate, de origine anorganică sau organică, în special dolomita sau reziduuri de plante pulverizate.

În funcție de protectorul cu formula (IIa) sau (IIb) și de obicei și în funcție de erbicid, compușii tensioactivi potriviți sunt tenside neionice, cationice, având proprietăți bune de emulsionare, dispersare și udare. Substanțele tensioactive vor fi de asemenea înțelese ca incluzând amestecuri de tenside.

Substanțele tensioactive anionice potrivite pot fi săruri solubile în apă ca și compuși tensioactivi sintetici, solubili în apă.

Sărurile indicate sunt săruri de metale alcaline, alcalino-pământoase, săruri de amoniu sau amoniu substituit ale acizilor grași superiori, cu 10...20 atomi de carbon, de exemplu săruri de sodiu sau potasiu ale acidului oleic sau stearic, sau ale amestecurilor de acizi grași naturali, ce pot fi obținuți printre altele din ulei de nucă de cocos sau seu. Săpunuri potrivite sunt de asemenea sărurile acidului gras metiltaurina.

Mai mult totuși, se folosesc așa numitele tenside sintetice, în special sulfonații grași, sulfatii grași, derivații de benzimidazol, sulfonați sau alchilaril-sulfonații.

Alcoolii grași sulfonați sau sulfatați sunt de obicei sub formă de săruri cu metale alcaline, metale alcalino-pământ

toase, săruri de amoniu sau amoniu substituit și conțin un radical alchil cu 8...22 atomi de carbon, care include de asemenea radicalii alchil cu o parte acil, de exemplu săruri de sodiu sau calciu ale acidului lignosulfonic, dodecilsulfamatului, sau ale unui amestec de alcooli grași sulfatați, obținuți din acizi naturali. Acești compuși cuprind de asemenea sărurile aducților alcoolilor grași sulfonați sau sulfatați/etilenoxidul. Derivații sulfonați ai imidazolului conțin de preferat două grupe de acid sulfonic și un radical de acid gras conținând 8...22 atomi de carbon. Exemplele ilustrative de alchil-arilsulfonați sunt sărurile de sodiu, calciu sau cu trietanolamina ale acidului dodecil-benzensulfonic, acidului dibutilnaftalinsulfonic sau ale produsului de condensare ale acidului naftalinsulfonic cu formaldehida.

De asemenea, se recomandă fosfații corespunzători, săruri tipice ale esterului fosforic cu un aduct al *p*-nonilfenolului cu 4 până la 14 moli de etilenoxid, sau fosfolipidele.

Tensidele neionice sunt de preferință derivați ai polietilenglicolului și alcooli alifatici sau cicloalifatici sau ai acizilor grași saturați sau nesaturați cu alchilfenoli, derivații respectivi conținând 3 până la 30 grupări de eter glicol și 8 până la 20 atomi de carbon în partea hidrocarbonată (alifatică), respectiv 6 până la 18 atomi de carbon în partea alchil din alchilfenoli.

Substanțele tensioactive neionice potrivite sunt poliaducți solubili în apă ai polietilenoxidului cu polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol și alchilpolipropilenglicol conținând 1...10 atomi de carbon în catena de alchil, 20...250 grupuri eterice de etilen glicol și 10...100 grupuri eterice de propilen glicol.

Acești compuși conțin de obicei 1...5 unități de etilen glicol la unitatea de propilen glicol.

Exemplele de tenside neionice sunt nonilfenol polietoxilat, ulei de ricin polietoxilat, poliaducți de polipropilen și polietilen oxid, tributilfenol polietoxilat, polietilenglicol și octilfenol polietoxilat.

Esteri ai acizilor grași cu polioxietilen sorbitan sunt de asemenea indicați ca tenside neionice, exemplul tipic fiind triolet de polioxietilen sorbitan.

Tensidele cationice sunt de preferință sărurile cuaternare de amoniu având ca substituent la N, cel puțin un radical alchil cu 8...22 atomi de carbon, ceilalți substituenți fiind radicali mai mici ca: alchil halogenat, benzil sau hidroxialchil. Sărurile sunt de preferință halogenuri, metilsulfați sau etilsulfați, de exemplu clorura de stearyltrimetilamoniu sau bromura de benzil *bis*(2-cloretil) etilamoniu.

Substanțele tensioactive folosite obișnuit în rețetele de condiționare sunt cunoscute.

Compozițiile agrochimice vor conține de obicei de la 0,1 la 99 % în greutate de preferință de la 0,1 la 95 % în greutate, un antidot cu formula (IIa) sau (IIb) sau amestec de antidot și erbicid, de la 1 la 99,9 % în greutate, de preferință de la 5 la 99,8 % în greutate, un adjuvant solid sau lichid și de la 0 la 25 % în greutate, de preferință de la 0,1 la 25% în greutate, o substanță tensioactivă.

Ținând seama că se preferă produsele comerciale concentrate, utilizatorul final va folosi dozări la concentrații normale sau diluate. Compozițiile mai pot de asemenea să conțină ingrediente, precum stabilizatori, antispumantți, regulatori de vâscozitate, lianți, precum și îngrășăminte sau alți agenți chimici pentru obținerea unor efecte speciale.

Se arată, în continuare, diferite metode și tehnici ce pot fi folosite adecvat pentru aplicarea antidotoilor de formula (IIa) sau (IIb) sau compozițiilor care îi conțin, pentru protejarea plantelor de cultură de efectele dăunătoare ale erbicidelor cu formula (I):

I. *Acoperirea semințelor se poate face altfel:*

- a) Acoperirea semințelor cu o pulbere umectabilă conținând compusul de formula (IIa) sau (IIb) prin agitare într-un vas, până când antidotul este uniform distribuit pe suprafața semințelor, tratare

uscată, folosind de la 1 până la 500 g de compus cu formula (IIa) sau (II), 4 la 2 g de pulbere umectabilă, la 100 kg de semințe.

- b) Acoperirea semințelor cu un concentrat emulsionabil din compusul cu formula (IIa) sau (IIb) prin metoda (a), tratare umedă.

- c) Acoperirea prin imersia semințelor într-un amestec conținând 100..1000 ppm din compusul cu formula (IIa) sau (IIb) timp de 1 până la 72h, lăsându-le umede, sau uscându-le ulterior, înmuierea semințelor.

Acoperirea semințelor sau tratarea răsadurilor germinate sunt în mod natural metodele de aplicare preferate, dacă tratarea cu antidot este complet concentrată spre ținta recoltelor. Uzual 1 până la 1000 g, de preferință 5 până la 250 g de antidot este folosit la 100 kg de semințe. Oricum, în funcție de metoda folosită, care permite de asemenea folosirea altor agenți chimici sau micro-nutritivi, sunt posibile abateri, în plus sau minus, de la concentrațiile limită indicate, acoperirea repetată.

II. *Aplicarea amestecurilor de erbicid cu antidot.* Se folosește o formă

de condiționare lichidă a unui amestec de antidot și erbicid, raportul reciproc de 10:1 până la 1:100, concentrația erbicidului fiind de 0,01 până la 5,0 kg/ha.

Acest amestec se aplică înainte sau după semănare.

III. *Aplicare în brazdă.* Antidotul condiționat ca un concentrat emulsionabil, pudră umectabilă sau granule, este aplicat în brazda descrisă, în care semințele au fost semănate. După acoperirea brazdei, erbicidul este aplicat înainte de răsărire în modul obișnuit.

IV. *Eliberarea controlată a antidotului.* O soluție a compusului cu formula (IIa) sau (IIb) se aplică pe suporturi granulare minerale sau pe granule de polimeri, uree/formaldehidă; apoi se usucă. Se poate aplica suplimentar un strat acoperitor, granule acoperite, care permite eliberarea controlată a antidotului peste o perioadă specifică de timp.

Se dau, în continuare, exemple de rețete pentru amestecurile de erbicide cu formula (I) și antidotii cu formula (IIa) sau (IIb), peste tot, procente sunt în greutate.

F 1. Soluții	a)	b)	c)	d)
- amestec erbicid + antidot	5%	10%	50%	90%
-1-metoxi-3-(3-metoxipropoxi)-propan	-	20%	20%	-
-polietilenglicol	20%	10%	-	-
-N-metil-2-pirolidona	-	-	30%	10 %
-amestec de hidrocarburi aromatice cu 9...12 atomi de carbon	75%	60%	-	-

Soluțiile sunt potrivite pentru folosirea ca micropicături.

F 2. Pudre umectabile	a)	b)	c)	d)
- amestec erbicid + antidot	5%	25%	50%	80%
-lignosulfonat de sodiu	4%	-	3%	-
-laurilsulfonat de sodiu	2%	3%	-	4 %
-diizobutilnaftalin sulfonat de sodiu	-	6 %	5%	6%
-octilfenol polietoxilat (7...8 moli etilen oxid)	-	1 %	2 %	-
-silice înalt dispersată	1 %	3 %	5 %	10 %
- caolin	88 %	62%	35%	-

RO 11592 B1

19

20

Amestecul erbicid cu antidot este complet amestecat cu adjuvanți, iar amestecul rezultat este măcinat într-o moară potrivită, pentru a obține pulberi umectabile care pot fi diluate cu apă, pentru a da suspensii de concentrații dorite.

F 3. Granule acoperite	a)	b)	c)
- amestec erbicid + antidot	0,1%	5%	15%
- silice înalt dispersată	0,9%	2%	2%
- purtător anorganic	99%	93%	83%

Purtătorul anorganic (ϕ 0,1...1 mm), exemplu CaCO_3 sau SiO_2 .

Amestecul de erbicid ca antidot se dizolvă în clorură de metilen, soluția se pulverizează pe purtătorul solid, iar solventul se îndepărtează sub vid.

F 4. Granule acoperite	a)	b)	c)
- amestec erbicid cu antidot	0,1%	5%	15%
- polietilen glicol 200	1%	2%	3%
- silice înalt dispersată	0,9%	1%	2%
- purtători anorganici (ϕ 0,1...1 mm), exemplu CaCO_3 sau SiO_2)	98%	92%	80%

Amestecul final de componente de bază este aplicat uniform într-un malaxor pe caolin umezit cu etilenglicol. Se obțin, în acest mod, granule acoperite, neprăfuite.

F 5. Granule extruse	a)	b)	c)	d)
- amestec erbicid cu antidot	1%	3%	5%	15%
- lignosulfonat de sodiu	1,5 %	2%	3%	4%
- carboximetilceluloza	1,4%	2%	2%	2%
- caolin	97%	93%	90%	79%

Amestecul de erbicid cu antidot este amestecat cu adjuvanți, iar amestecul rezultat se umezește cu apă. Acest amestec este extras, apoi uscat într-un curent de apă.

F 6. Pulberi	a)	b)	c)
- amestec erbicid cu antidot	0,1%	1%	5%
- talc	39,9%	49%	35%
- caolin	60%	50%	60%

Prafurile bune de aplicare se obțin prin amestecarea ingredientului activ cu purtătorii, într-o moară potrivită.

F 7. Suspensii concentrate	a)	b)	c)	d)
- amestec erbicid cu antidot	3%	10%	25%	50 %
- etilenglicol	5%	5%	5%	5%
- nonilfenol polietoxilat (15 moli etilenglicol)	-	1%	2%	-
- lignosulfonat de sodiu	3 %	3%	4%	5%
- carboximetilceluloza	1%	1%	1%	1%
- soluție apoasă de formaldehidă 37%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
- emulsie de ulei de silicon	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
- apă	87%	79%	62%	38%

Amestecul compus final de bază este amestecat intim cu adjuvanții, pentru a da o suspensie concentrată, din care pot fi preparate suspensii de concentrația dorită prin diluare cu apă.

Următoarele exemple ilustrează capacitatea antidotilor cu formulele (IIa) sau (IIb) de a proteja plantele de cultură de acțiunea fitotoxică a erbicidelor cu formula (I).

Se dau, în continuare, exemple biologice.

Exemplul B₁. În condiții de seră, orzul se cultivă în vase de plastic până la etapa a 4 frunze.

În acest stadiu, erbicidul din tabelul T₁, singur sau amestecul de

5 erbicid cu antidot se aplică pe plante testate. Aplicarea se face sub formă de suspensie apoasă a compușilor testați în 500 l apă/ha. Dozele de aplicare ale erbicidului sunt 60, 30 și 159 g/ha, iar ale protectorilor testați sunt de 125 g/ha.

10 Evaluarea procentuală se face la 3 săptămâni după aplicare, în concordanță cu scala : 100 % = planta testată s-a ofilit;

0 % = fără acțiune fitotoxică.

15 Exemplele care arată că stricăciunile produse la orz și grâu pot fi reduse într-un mod remarcabil cu antidotii sunt date în tabelul B₁.

Tabelul B₁. Procentajul de fitotoxicitate la orz cu erbicid de formula (Ib), singur și în combinație cu compuși cu formulele (IIb) și (IIc), 125 g/ha.

Erbicid	Antidot 125 g/ha	Concentrația erbicidului (g/ha)		
		60	30	15
1.03	-	85	70	50
1.03	3.01	40	25	15
1.03	2.01	55	40	25

Exemplele B₂ și B₃. În condițiile de seră, orzul se cultivă în vase de plastic până la etapa de 4 frunze.

În acest stadiu, fiecare din erbicidele: 1.02, 1.03, 1.04, 1.05, 1.08 și 1.09 singur, precum și amestecurile de 30 erbicide cu antidotii testați: 2.01 și 3.01 se aplică pe plante testate. Aplicarea se face sub forma unor suspensii a compușilor testați în 500 l apă/ha. Dozele de aplicare ale erbicidului sunt : 250, 125, 35

60, 30, 15 și 8 g/ha, iar cele ale antidotului 60 și 30 g/ha. Evaluarea procentuală se face la 3 săptămâni după aplicare, în concordanță cu scala: 100 % = planta testată s-a ofilit;

0 % = fără acțiunea fitotoxică.

Exemplele cu care stricăciunile produse la orez și grâu pot fi remarcabil reduse cu antidotii, sunt date în tabelul B₂ și B₃.

Tabelul B₂. Procentajul de fitotoxicitate la orz și grâu cu erbicidul de formula (Ib), singur și în combinație cu antidotii cu formulele (IIa) și (IIa), 60 g/ha.

Erbicid	Antidot 60 g/ha	orz						grâu					
		Concentrația erbicidului (g/ha)											
		250	125	60	30	15	8	250	125	60	30	15	8
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.05	-	20	10	0	0	-	-	30	10	0	0	-	-
1.05	3.01	0	0	0	0	-	-	10	0	0	0	-	-

Tabelul B₂ (continuare)

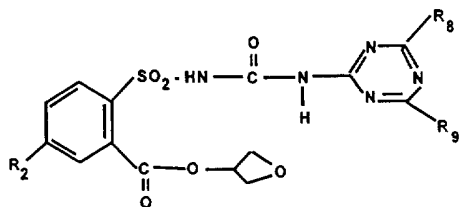
1.05	2.01	10	0	0	0	-	-	10	0	0	0	-	-
1.03	-	-	98	95	65	60	-	-	20	0	0	0	-
1.03	3.01	-	85	15	0	0	-	-	0	0	0	0	-
1.03	2.01	-	90	75	30	0	-	-	0	0	0	0	-

Tabelul B₃. Procentajul de fitotoxicitate în ore și grâu, cu erbicidul cu formula (Ib) singur și în combinație cu antidotii cu formulele (IIa) și (IIb), 30 g/ha.

Erbicid	Antidot 30 g/ha	Cocentrția erbicidului (g/ha)											
		Orz					grâu						
		125	60	30	15	8	125	60	30	15	8		
1.04	-	80	60	25	15	10	65	35	10	0	0		
1.04	3.01	45	35	5	0	0	5	0	0	0	0		
1.04	2.01	80	60	25	5	0	5	0	0	0	0		
1.08	-	55	45	30	10	5	5	0	0	0	0		
1.08	3.01	20	10	5	0	0	0	0	0	0	0		
1.01	2.01	35	25	15	5	0	0	0	0	0	0		
1.02	-	65	40	5	0	-	25	10	5	0	-		
1.02	2.01	45	10	0	0	-	15	5	0	0	-		
1.09	-	-	90	80	45	40	-	98	85	55	35		
1.09	2.01	-	90	55	30	0	1-	75	45	0	0		

Revendicări

1. Compoziție erbicidă cu antidot, caracterizată prin aceea că este constituită dintr-o componentă (I) de erbicid de N-fenilsulfonil-N-triazinil-uree cu formula (I):

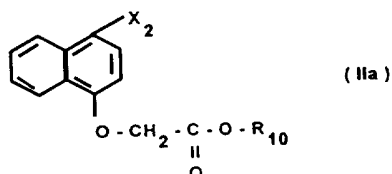


în care: R₂ este hidrogen, clor, brom, iod, (X)_nR₃, NO₂, NR₄R₅, C-CR₆, -O-C≡CR₇

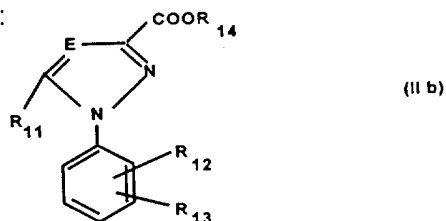
sau cian; n este 0 sau 1; R₃ este alchil cu 1...4 atomi de carbon eventual substituit cu 1 până la 4 atomi de halogen; alcoxi cu 1...3 atomi de carbon sau alchiltio cu 1...3 atomi de carbon, alchenil cu 2...4 atomi de carbon

30 eventual substituit cu 1...4 atomi de halogen; R₄ este hidrogen, CH₃O, CH₃CH₂O sau radicalul alchil cu 1...3 atomi de carbon; R₅ este hidrogen sau alchil cu 1...3 atomi de carbon, R₆ este hidrogen, metil sau etil; R₇ este hidrogen sau metil; R₈ este alchil cu 1...4 atomi de carbon, haloalcoxi cu 1...4 atomi de carbon, haloalchiltio cu 1...4 atomi de carbon, alchiltio cu 1...4 atomi de carbon, halogen, alcoxi alchil cu 2...5 atomi de carbon, alcoxialcoxi cu 2...5 atomi de carbon, amino, alchilamino cu 1...3 atomi de carbon sau (dialchil)amino cu 1...3 atomi de carbon; și R₉ este alchil cu 1...4 atomi de carbon, alcoxi cu 1...4 atomi de carbon, haloalcoxi cu 1...4 atomi de carbon, alchiltio cu 1...4 atomi de carbon, alchiltio cu 1...4 atomi de carbon, alcoxialchil cu 2...5 atomi de

carbon, alcoxialcoxi cu 2...5 atomi decarbon, alchiltioalchil cu 2...5 atomi de carbon sau ciclopropil; cu mențiunea că R_8 și R_9 să nu fie $OCHF_2$ și $SCHF_2$, și o componentă antidot (II), aleasă dintre un derivat chinolinic de formula (IIa):



în care: R_{10} este hidrogen, alchil cu 1...8 atomi de carbon eventual substituit cu alcoxi cu 1...6 atomi de carbon sau alcheniloxi cu 3...6 atomi de carbon; și X_2 este hidrogen sau clor sau un derivat de acid 1-fenilazol-3-carboxilic cu formula (IIb):

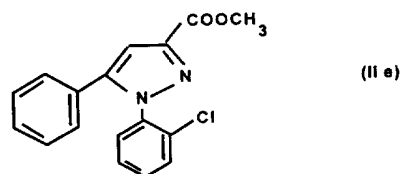


în care: E este azot sau metin; R_{11} este CCl_3 , fenil sau fenil-substituit cu halogen; R_{12} și R_{13} sunt fiecare independent de celălalt, hidrogen sau halogen și R_{14} este radical alchil cu 1...4 atomi de carbon; cu mențiunea că R_2 nu este hidrogen când protectorul este un compus cu

formula (IIb), raportul dintre componente fiind 1:8 până la 10:1, de preferință 1:1, compoziția putând fi condiționată în mod cunoscut.

2. Compoziție erbicidă cu antidot, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, în compusul cu formula (I), R_8 este metil și R_9 este metoxi și în compusul cu formula (IIa), X_2 este clor și R_{10} este gruparea $-CH(CH_3)-C_5H_{11}-n$ sau $CH(CH_3)-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$.

3. Compoziție erbicidă cu antidot, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, compusul cu formula (IIb) este cel cu formula (IIe):



4. Metodă de combatere selectivă a ierburilor și buruienilor în culturile de plante utile, **caracterizată prin aceea că** se tratează plantele, semințele sau suprafețele ce urmează a fi cultivate, concomitent sau separat, cu 0,001 până la 2 kg/ha dintr-un erbicid cu formula (I) și o cantitate de 0,01 până la 0,5 kg/ha dintr-un compus cu formula (IIa) sau (IIb)

Președintele comisiei de examinare: **chim. Iliescu Octavian**
 Examinator: **ing. Petolescu Ruxandra**