



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 45 I, 9/02

Zgłoszono: 08.I.1968 (P 124 590)

Pierwszeństwo: 10.I.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A 01 n, 9/02

Opublikowano: 20.VII.1972

UKD

Właściciel patentu: Badische Anilin-und Soda-Fabrik Aktiengesellschaft Ludwigshafen nad Renem (Niemiecka Republika Federalna)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest nowy środek chwastobójczy oparty na pochodnych pirydazonu i karbaminianach.

Znane jest z opisu patentowego NRF nr 1 105 232, stosowanie pochodnych pirydazonu, takich jak 1-fenyl-4-amino-5-chloropirydazon-6 — jako środka chwastobójczego o działaniu zarówno przed wzejściem jak i po wzejściu na przykład w kukurydzy, zbożu, ryżu i burakach. Zastosowanie tych pochodnych pirydazonu jest uzależnione od warunków klimatycznych zarówno podczas użycia, jak i po jego dokonaniu, na przykład silna susza powoduje spadek działania chwastobójczego tych pochodnych pirydazonu aż do minimum.

Stwierdzono, że mieszanina pochodnej pirydazonu i karbaminianu nie wykazuje tych wad. Według wynalazku środek chwastobójczy zawiera jako substancję czynną mieszaninę składającą się ze związku o wzorze ogólnym 1, w którym R' oznacza niższy rodnik alifatyczny, zwłaszcza rodnik alkilowy, alkenyloowy lub alkinylowy o 1—4 atomach węgla; R'' oznacza wodór lub niższy rodnik alkilowy ewentualnie podstawiony chlorem lub bromem R oznacza rodnik cykloalifatyczny o 6—12 atomach węgla w pierścieniu ewentualnie podstawiony przez chlorowec, zwłaszcza przez chlor lub brom, lub niższy rodnik alkilowy, lub rodnik policykliczny zawierający 10—15 atomów węgla, lub rodnik o wzorze 2, w którym R''' oznacza chlorowec, zwłaszcza chlor lub brom, rodnik chlorowcoalkilowy, zwłaszcza niższy rodnik alkilowy podstawiony przez fluor, chlor lub brom, niższy rodnik alkilowy, grupę alkoksylową, zwłaszcza grupę metoksylową lub etoksylową, rodnik metylosulfo-

2

nylowy, grupę nitrową, aminową lub rodnik dwualkiloaminowy podstawiony niższymi grupami alkilowymi, grupę cyjanową, karboksyalkoksylową lub karbamidową, a n oznacza 0—3 przy czym rodniki R''' mogą być jednakowe lub różne, z pochodną pirydazonu o wzorze ogólnym 3, w którym X oznacza chlorowec, zwłaszcza chlor, brom lub jod; Y oznacza wodór, rodnik alkilowy, zwłaszcza niższy rodnik alkilowy, taki jak rodnik metylo-
5
10
15
20
25
nylowy, chlorowec, zwłaszcza chlor lub brom, rodnik chlorowcoalkilowy, zwłaszcza niższy rodnik alkilowy podstawiony przez chlor lub brom, a R oznacza grupę aminową lub jedną z grup takich jak NH—CHON—CCl₃, NH—CO—CCl₃, NH—CO—CCl₂—CH₃, NH—CO—CCl₂—CH₂—CH₃, NH—CO—CH₃, grupę o wzorze 4, NH—CO—CF₃, NH—COO—R¹, grupę kwasową o wzorze NH—COOH lub grupę soli tego kwasu, NH—CO—COO—R¹, NH—CO—COS—R¹, grupę o wzorze 5, grupę o wzorze 6, grupę —N=SO, grupę o wzorze 7, grupę —OCH₃, w których to wzorach R¹ oznacza rodnik alkilowy, zwłaszcza niższy rodnik alkilowy, taki jak rodnik metylo-
20
25
nylowy ewentualnie podstawiony przez chlorowec, zwłaszcza przez chlor lub brom, lub rodnik fenylowy podstawiony ewentualnie przez chlorowec, zwłaszcza chlor lub brom, przez rodnik alkilowy, zwłaszcza niższy rodnik alkilowy, taki jak rodnik metylo-
30
nylowy, rodnik chlorowcoalkilowy, zwłaszcza niższy rodnik alkilowy podstawiony przez chlor, lub brom, grupę alkoksylową zwłaszcza metoksylową lub etoksylową lub grupę nitrową.

Środek według wynalazku wykazuje wybitne działa-

nie chwastobójcze zwłaszcza w warunkach suchej pogody. Stosunek wagowy związków o wzorach 1 i 3 w mieszance może być bardzo różny. Wynosi od 10:1 do 1:10, zwłaszcza 1:1.

Związki o wzorze ogólnym 1 można wytwarzać na przykład według obydwu ogólnych schematów 1 i 2 reakcji, przy czym według schematu 1 reakcja przebiega w obojętnym rozpuszczalniku w temperaturze 80–160°C, a według schematu 2 — odszczepienie HX odbywa się zarówno bez wody jak i w obecności wody. W schematach tych znaczenia podstawników R, R', R'' i X są takie, jak podano wyżej.

Środki chwastobójcze według wynalazku zależnie od celu stosowania mogą być używane w postaci roztworów, emulsji, zawiesin lub środków do rozpylania. Jednak w każdym przypadku powinny one gwarantować dokładne rozprowadzenie substancji czynnej.

Do sporządzania roztworów do bezpośredniego rozpylania stosuje się frakcje olejów mineralnych o temperaturach wrzenia od średniej do wysokiej takie jak nafta świetlna lub olej Diesla, poza tym oleje ze smoły węglowej, jak również oleje pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, ponadto węglowodory cykliczne, jak czterodonoronaftalen i alkilowane naftaleny.

Wodne formy użytkowe mogą być przygotowywane z koncentratów emulsyjnych z past lub proszków zwilżalnych przez dodatek wody. Do wytwarzania emulsji może być użyta substancja czynna lub po rozproszeniu jej w rozpuszczalniku, homogenizowana w wodzie za pomocą środków zwilżających lub dyspergujących. Mogą być również wytwarzane koncentraty, składające się z substancji czynnej, środków emulgujących lub dyspergujących i ewentualnych rozpuszczalników, które się nadają do bezpośredniego rozcieńczania wodą. Można stosować środek według wynalazku w postaci granulatu.

Do środków według wynalazku można również dodawać nawozy lub inne znane substancje owadobójcze, grzybobójcze, bakteriobójcze i chwastobójcze. Stosowany jako produkt wyjściowy ester metylowy kwasu m-hydroksyfenylokarbaminowego może być wytwarzany z m-aminofenolu i chloromrówczanu metylu.

Środki do rozpylania mogą być wytwarzane przez mieszanie lub wspólne zmielenie substancji czynnych z konwencjonalnym nośnikiem obojętnym. Następujące przykłady wyjaśniają wytwarzanie substancji czynnej środka według wynalazku oraz działanie chwastobójcze tego środka.

Przykład I. Wytwarzanie 3-(3'-nitrofenylokarbamyl)-oksyfenylokarbaminianu metylu o wzorze 8.

W 600 częściach wagowych toluenu poddaje się ogrzewaniu do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 8 godzin 12,6 części wagowych estru metylowego kwasu m'-hydroksyfenylokarbaminowego z 12,5 częściami wagowymi izocyjanianu m-nitrofenylu oraz 0,5 częściami wagowymi trójetyloaminy. Wytrącony po upływie tego czasu 3-(3'-nitrofenylokarbamyl)-oksyfenylokarbaminian metylu odsącza się i przekształca w benzenu/acetone. Otrzymuje się 18 części wagowych związku o temperaturze topnienia 163–164°C.

Przez katalityczne uwodornienie wodorem w obecności palladu jako katalizatora otrzymuje się 3-(3'-amino-phenylokarbamyl)-oksyfenylokarbaminian metylu, o temperaturze topnienia 118–120°C.

Zastosowany jako produkt wyjściowy ester metylowy kwasu m-hydroksyfenylokarbaminowego może być wytwarzany z m-aminofenolu i chloromrówczanu metylu.

W niżej podanej tablicy wymienione są związki o wzorze ogólnym 1, których podstawniki mają następujące znaczenie:

R	R'	R''	Temperatura topnienia w °C
wzór 9	CH ₃	H	193–194
wzór 10	CH ₃	H	156–158
wzór 11	CH ₃	H	153–154
wzór 12	CH ₃	H	154–155
wzór 13	CH ₃	H	99–101
wzór 14	CH ₃	H	163–164
wzór 15	CH ₃	H	118–120
wzór 16	CH ₃	H	153–155
wzór 17	CH ₃	H	144–145
wzór 18	CH ₃	H	146–147
wzór 19	CH ₃	H	154–156
wzór 20	CH ₃	H	177–178
wzór 21	CH ₃	H	166–167
wzór 22	CH ₃	H	170–171
wzór 23	CH ₃	H	156–157
wzór 24	CH ₃	H	149–150
wzór 25	CH ₃	H	159–160
wzór 26	CH ₃	H	181–183
wzór 27	CH ₃	H	115–116
wzór 28	CH ₃	H	159–161
wzór 29	CH ₃	H	182–183
wzór 30	CH ₃	H	104–105
wzór 31	CH ₃	H	157–158
wzór 32	CH ₃	H	133–134
wzór 33	CH ₃	H	114–115
wzór 34	CH ₃	H	184–186
wzór 35	CH ₃	H	171,5–172,5
wzór 36	CH ₃	H	177–178
wzór 37	CH ₃	H	rozkład
wzór 38	CH ₃	H	189–191
wzór 39	CH ₃	H	170–171
wzór 40	CH ₃	H	162–163
wzór 41	CH ₃	H	132–133
wzór 42	CH ₃	H	156–157
wzór 43	CH ₃	H	121–122
wzór 44	CH ₃	H	99–100
wzór 45	CH ₃	H	221–224
wzór 46	CH ₃	H	133–134
wzór 47	CH ₃	H	141,5–142,5
wzór 48	CH ₃	H	158–159
wzór 49	CH ₃	H	115–116
wzór 50	CH ₃	H	trudno krystalizujący olej
wzór 51	CH ₃	H	134–135
wzór 52	CH ₃	H	166–167
wzór 53	CH ₃	H	183–184
wzór 54	CH ₃	H	trudno krystalizujący olej
wzór 55	CH ₃	H	trudno krystalizujący olej
wzór 56	CH ₃	H	135–138
wzór 57	CH ₃	H	153–154
wzór 40	wzór 58	H	162–163
wzór 41	wzór 58	H	134,5–137

R	R'	R''	Temperatura topnienia w °C
wzór 32	wzór 58	H	136-138
wzór 56	wzór 58	H	48-50
wzór 50	wzór 58	H	166-168
wzór 40	wzór 59	H	158-160
wzór 32	wzór 59	H	137-138
wzór 51	wzór 59	H	116-118
wzór 18	CH ₃	CH ₃	125-126
wzór 51	wzór 58	H	141-142

Przykład II. W cieplarni, rośliny jęczmienia (*Hordeum vulgare*), pszenicy (*Triticum sativum*), kukurydzy (*Zea mays*), ryżu (*Oryza sativa*), gorczycy polnej (*Sinapis arvensis*), pokrzywy żegawki (*Urtica urena*), gwiazdnicy pospolitej (*Stellaria media*), komosy białej (*Chenopodium album*), rumianku pospolitego (*Matricaria chamomilla*), wyki (*Vicia tuberosum*), szarłat (*Amarantus retroflexus*), wiechliny rocznej (*Poa annua*), wyczyńca polnego (*Alopecurus myosuroides*) i chwastnicy jednostronnej (*Panicum crus galli*), przy wysokości wzrostu 3—15 centymetrów, poddano działaniu 1,2 i 2,4 kg/hektar substancji biologicznie czynnej estru metylowego kwasu N-[4-(1-fenilo-5-bromopirydazon-6-yl)oksaminowego (I), 1,2 i 2,4 kg/hektar substancji biologicznie czynnej 3-[N-(2'-metylonorbornylo)karbamyl]oksyfenylokarbaminianu metylu (II) i mieszanki składającej się z 1,2 kg/hektar substancji biologicznie czynnej estru metylowego kwasu N-[4-(1-fenilo-5-bromopirydazon-6-yl)oksaminowego i 1,2 kg/hektar substancji biologicznie czynnej 3-[N-(2'-metylonorbornylo)karbamyl]oksyfenylokarbaminianu metylu (III) każdorazowo zdyspergowanych w 600 litrach wody/hektar i doświadczenie utrzymywano w stanie prawie suchym. Po 3—4 dniach działanie mieszanki (III) było wyraźnie szybsze i silniejsze niż substancji czynnej (I). Substancja czynna (II) wykazała słabsze działanie niż mieszanka (III), jednakże było ono silniejsze niż substancji (I). Wartości liczbowe w załączonej tablicy odtwarzają działanie poszczególnych komponentów.

Roślina	Ilość substancji czynnej w kg/ha (Substancja biologicznie czynna I, II i III)				
	I		II		III 1,2 I +1,2 II
	1,2	2,4	1,2	2,4	
jęczmień	10-20	30	10	10-20	10-20
pszenica	10-20	30	10	10-20	10-20
ryż	10	30-40	0-10	10-20	10-20
kukurydza	0-10	10	0	10	10
gorczyca polna	70-80	90	70	80-90	100
pokrzywa żegawka	70-80	90	80	80-90	100
gwiazdnica pospolita	70-80	80-90	70	80	100
komosa biała	80	90	70	60	100
rumianek pospolity	80	90	50	70	100
wyka	70-80	90	20	40	90-100
szarłat	70-80	80-90	0	30-40	90-100
wiechlina roczna	70-80	90	0	10	90-100
wyczyńca polny	70-80	80-90	0	10	90-100
chwaśnica jednostronna	80	90	40	50	90-100

0 — brak działania
100 — całkowite działanie

Substancję czynną II stanowi związek o wzorze 60. Równie skuteczne jak mieszanka III są następujące mieszanki w których składniki substancji czynnej są w stosunkach wagowych od 10:1 do 1:10. 1-fenilo-4-alfa, alfa-dwuchloropropionyloamino-5-bromopirydazon-6 i 3-(cyklooktylokarbamyl)oksyfenylokarbaminian metylu;
1-Fenilo-4-amino-5-bromopirydazon-6 i 3-/3' lub 4'-trójcyklo [3,2,1,0] decylokarbamyl/ oksyfenylokarbaminian metylu);

Ester etylowy kwasu N-[4-/1-fenilo-5-bromopirydazon-6-yl]oksyaminowego i 3-[N-/2'-metylonorbornylo]karbamyl/oksyfenylokarbaminian metylu;

N-[4-/1-fenilo-5-bromopirydazon-6-yl] dwumetyloformamidyna i 3-/N-metylo-N-fenyllokarbamyl/oksyfenylokarbaminian metylu;

Imid kwasu N-[4-/1-fenilo-5-bromopirydazon-6-yl]maleinowego i 3-/3,4-trójcyklo[3,2,1,0]-decenylokarbamyl/oksyfenylokarbaminian metylu;

Ester etylowy kwasu N-[4-/1-fenilo-5-bromopirydazon-6-yl]beta-hydroksykarbaminowego i 3-/dwucyklo[3,3,0]oktylokarbamyl/oksyfenylokarbaminian metylu.

Sól sodowa kwasu N-[4-/1-fenilo-5-bromopirydazon-6-yl]oksaminowego i 3-/dwucyklo[3,3,0]oktylokarbamyl/oksyfenylokarbaminian metylu;

1-Fenilo-4-aminoizobutyrylo-5-bromopirydazon-6 i 3-/3,4-trójcyklo[3,2,1,0]- decenylokarbamyl/oksyfenylokarbaminian metylu;

1-Fenilo-4-alfa-hydroksy-beta, beta, beta-trójchloroetyloamino-5-jodopirydazon-6 i 3-fenyllokarbamyl-oksifenyllokarbaminian metylu;

1-Fenilo-4-amino-5-jodopirydazon-6 i 3-(3'- lub 4'-trójcyklo[3,2,1,0]decylokarbamyl/oksyfenylokarbaminian [3-buten-1-ylu];

1-Fenilo-4-metoksy-5-bromopirydazon-6 i 3-/3,4-trójcyklo[3,2,1,0] decenylokarbamyl/oksyfenylokarbamyl/oksyfenylokarbaminian metylu;

Ester metylowy kwasu N-[4-/1-fenilo-5-bromopirydazon-6-yl]oksaminowego i 3-/3'-aminofenyllokarbamyl/oksyfenylokarbaminian metylu

Przykład III. W cieplarni rośliny buraków paszowych (*Beta vulgaris*), buraków cukrowych (*Beta vulgaris* var. *rapa*), gorczycy polnej (*Sinapis arvensis*), jasnoty (*Lamium amplexicaule*), przytulicy czepnej (*Salium aparine*), rdestu ptasiego (*Stellaria media*), rumianku pospolitego (*Matricaria chamomilla*), wyki (*Vicia tuberosum*), szarłat (*Amarantus retroflexus*), wiechliny rocznej (*Poa annua*), wyczyńca polnego (*Alopecurus myosuroides*) i chwastnicy jednostronnej (*Panicum crus galli*) o wysokości 3—15 centymetrów poddano działaniu 1,1 i 2,2 kg/hektar substancji czynnej 1-fenilo-4(alfa-hydroksy-beta, beta, beta-trójchloroetyloamino-5-bromopirydazonu-6 (I), 1,1 i 2,2 kg/hektar substancji czynnej 3-/3,4-trójcyklo [3,2,1,0] decenylokarbamyl/oksyfenylokarbaminianu metylu (II) i substancji czynnej, stanowiącej mieszaninę składającą się z 1,1 kg/hektar 1-fenilo-4-alfa-hydroksy-beta, beta, beta-trójchloroetyloamino-5-bromopirydazonu-6, 1,1 kg/hektar 3-/3,4-trójcyklo[3,2,1,0]decenylokarbamyl/oksyfenylokarbaminianu metylu (III). Doświadczenie utrzymywano w stanie prawie suchym.

Po upływie 2—3 dni skutek działania mieszanki (III) był wyraźniej szybszy i silniejszy niż substancji I. Substancja II wykazała słabsze działanie niż mieszanka III, jednakże było ono trochę silniejsze niż działanie substancji I. Wartości liczbowe w załączonej tablicy odtwarzają działanie poszczególnych komponentów po upływie 3—4 tygodni.

Roślina	Ilość substancji czynnej w kg/hektar				
	I		II		III
	1,1	2,2	1,1	2,2	1,1 + 1,1
buraki paszowe	0	10	0	10	0-10
buraki cukrowe	0	10	0	10	0-10
buraki czerwone	0-10	10-20	0-10	10-20	10
gorczyca polna	70	80-90	60-70	80	100
jasnota	70	80-90	60-70	80	90-100
przytulia czepna	60-70	80	70-80	80-90	90
gwiazdnica posp.	70	80	60-70	70-80	90-100
rumianek posp.	70-80	80-90	40-50	60	90-100
wyka	70	80-90	10	30-40	90-100
szarłat	70	80	0	30	90-100
wiechlina roczna	70	80-90	0	0-10	90-100
wyczyniec polny	70	80	0	0-10	90
chwastnica jednostronna	70-80	80-90	20-30	40	90-100

0 — brak oddziaływania

100 — całkowite oddziaływanie

Substancję czynną II stanowi związek o wzorze 61. Również skuteczne jak mieszanka (III) są następujące mieszanki, w których składniki substancji czynnej występują w stosunkach wagowych od 10:1 do 1:10.

1-Fenilo-4-acetamino-5-bromopirydazon-6 i 3-[N-2'-metylonorbornylo]karbamamilo] oksyfenylokarbaminian metylu; 1-fenilo- 4-izobutyryloamino-5-bromopirydazon-6 i 3-/3'- lub 4'-trójcyklo [3,2,1,0]- decylokarbamilo/oksyfenylokarbaminian metylu;

1-Fenilo-4-alfa, alfa-dwuchlorobutyryloamino-5-bromopirydazon-6 i 3-/3,4-trójcyklo[3,2,1,0]decenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminian metylu;

Kwas N-[4-/1-fenilo-5-bromopirydazon-6/ylo] oksaminy i 3-/3,4-trójcyklo[3,2,1,0]decenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminian metylu;

Tioloester fenylowy kwasu N-[4-/1-fenilo-5-bromopirydazon-6/ylo]oksaminowego i 3-/3,4-trójcyklo[3,2,1,0]decenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminian metylu;

1-Fenilo-4-/alfa-hydroksy-beta, beta, beta-trójchloroetylo/amino-5-bromopirydazon-6 i 3-/3' lub 4'-trójcyklo[3,2,1,0]decenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminian metylu;

1-Fenilo-4-acetyloamino-5-jodopirydazon-6 i 3-/3,4-trójcyklo [3,2,1,0] decenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminian metylu;

1-Fenilo-4-amino-5-bromopirydazon-6 i 3[N-2'-metylonorbornylo]karbamamilo/oksyfenylokarbaminian metylu;

1-Fenilo-4-amino-5-chloropirydazon-6 i 3-/3'-metylofenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminian metylu;

Sól sodowa kwasu N-[4-/1-fenilo-5-bromopirydazon-6/ylo]oksaminowego i 3-/3' lub 4'-trójcyklo[3,2,1,0]decenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminian[3-/buten-1/ylo];

Ester beta-hydroksyetylowy kwasu N-[4-/1-fenilo-5-bromopirydazon-6/ylo]karbaminowego i 3-/2'-izopropylfenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminian metylu.

Przykład IV. W polu wiosną, podczas normalnego wysiewu buraków, działki o powierzchni 2 m² poddano działaniu następujących substancji czynnych.

Substancja czynna	Ilość
1-Fenilo-4-amino-5-chloropirydazon-6 (I)	3 kg/hektar
3-/3'-metylofenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminian metylu (II)	3 kg/hektar
Mieszanka III składająca się z 2 kg 1-Fenilo-4-amino-5-chloropirydazonu-6 (I) + 1 kg	
3-/3'-metylofenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminianu metylu (II)	3 kg/hektar

W okresie spryskiwania rośliny traktowane znajdowały się w następujących fazach rozwojowych: chwasty jednoliścienne o 2—6 liściach, chwasty dwuliścienne o 1—3 liściach; buraki — 2—4 liściach. Po upływie 6—8 dni od momentu zabiegu okazało się, że skutki działania 3-/3'-metylofenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminianu metylu (II), zwłaszcza po napromieniowaniu słonecznym występują przed skutkami działania mieszanką III składającą się z 2 kg 1-fenilo-4-amino-5-chloropirydazonu-6 oraz z 1 kg 3-/3'-metylofenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminianu metylu, która w tym okresie działała nieco słabiej. Najlepsze działanie wykazywał 1-fenilo-4-amino-5-chloropirydazon-6 (I). Po upływie następnych 5 tygodni przeliczono chwasty dwu- i trójliścienne, przy czym okazało się, że mieszanka III z 1-fenilo-4-amino-5-chloropirydazonu-6 i 3-/3'-metylofenylokarbamilo/oksyfenylokarbaminianu metylu wykazała najlepsze działanie całkowite, niszcząc wszystkie rodzaje niepożądanych roślin w takim samym stopniu, podczas gdy poszczególne substancje czynne niszczą tylko niektóre rodzaje niepożądanych roślin, pozostawiając inne nie uszkodzone. Ponadto mieszanka wykazywała najlepsze działanie następne w glebie.

Rośliny	Ilość rośliny uprawnej i chwastów na poletkach doświadczalnych*)			
	Kontrola	I	II	III
buraki	84	82	80	86
komosa biała	126	49	20	8
rumianek pospolity	64	29	26	2
gwiazdnica pospolita	138	39	18	0
gorczyca polna	43	21	8	2
złocien polny	21	15	11	3
szarłat	62	11	58	6
Trawy jednoroczne	129	35	106	15
rdest ptasi	32	16	21	4

*) Wszystkie poletka są takiej samej wielkości.

Na poletku poddanemu działaniu 3-/3'-metylofenylokarbamyl/oksyfenylokarbaminianem metylu (II) po początkowo dobrym skutku działania, ponownie porastały szczególnie liczne chwasty jedno- i dwuliścienne. Po tym okresie nie stwierdzono w poszczególnych półkach żadnego szkodliwego działania na buraki.

Przykład V. Poletka na których wiosną uprawiane były buraki cukrowe, poddane działaniu następujących substancji czynnych:

Substancja czynna	Ilość
1-Fenylo-4-/alfa-hydroksy-beta, beta, beta-trójkloroetylo/amino-5-chloropirydazon-6 (I)	3 kg/hektar
3-/3'-metylofenylokarbamyl/oksyfenylokarbaminian metylu (II)	3 kg/hektar
Mieszan- ka III składająca się z 2 kg/ hektar 1-fenylo-4-/alfa-hydroksy-beta, beta, beta-trójkloroetylo/amino-5-chloropirydazonu-6 oraz 1 kg/hektar 3-/3'- metylofenylokarbamyl/oksyfenylokarbaminianu-metylu	3 kg/hektar

Rośliny w następujących fazach rozwoju: chwasty jednoliścienne mające już 2—6 liści, chwasty dwuliścienne o 1—3 liściach i buraki o 2—4 liściach spryskano substancją czynną w postaci zawiesiny wodnej zawierającej 600 litrów wody/hektar.

Rośliny badane	Ilość roślin na poletkach doświadczalnych			
	Kontrola (nie-traktowane rośliny)	Po traktowaniu substancją czynną		
		I	II	Mieszanka III
buraki cukrowe	83	84	81	85
komosa biała	131	85	19	12
rumianek pospolity	70	37	25	4
gwiazdnica pospolita	110	34	17	3
gorczyca polna	51	26	9	4
złocien polny	18	13	8	3
szarłat	58	31	48	7
rdest ptasi	34	21	18	5
trawy jednoroczne	115	44	95	20

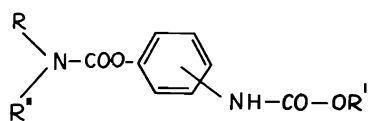
Po upływie 6—8 dni od chwili zabiegu substancja czynna II wykazała, zwłaszcza po napromieniowaniu słonecznym, najszybsze działanie wyprzedzając mieszan-
kę III, która w tym okresie nieco słabiej działała niż
5 substancja czynna II. Najsłabsze działanie wykazała w tym okresie substancja czynna I. Po następnych 5 tygodniach przeliczono buraki i chwasty jednoliścienne oraz dwuliścienne i okazało się, że mieszan-
ka III wykazała najlepsze całkowite działanie, niszcząc wszelkiego
10 rodzaju niepożądane rośliny oraz doskonałe działanie następne w glebie.

Zastrzeżenia patentowe

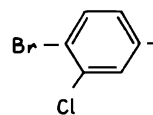
1. Środek chwastobójczy zawierający jako substancję czynną mieszaninę pochodnych pirydazonu z karbaminianem, znamienny tym, że zawiera związek o wzorze ogólnym 1, w którym R' oznacza rodnik alkilowy, alkeny-
15 nylowy lub alkinyłowy o 1—4 atomach węgla, R'' oznacza wodór lub ewentualnie podstawiony niższy rodnik alkilowy, R oznacza rodnik cykloalifatyczny o 6—12 atomach węgla w pierścieniu, ewentualnie podstawiony przez chlorowec lub niższy rodnik alkilowy, lub rodnik policykliczny zawierający 10—15 atomów węgla, lub
20 rodnik o wzorze 2, w którym R''' oznacza chlorowec, rodnik chlorowcoalkilowy, niższy rodnik alkilowy, grupę alkoksylową, metylosulfonyłową, nitrową, aminową, dwualkiloaminową, cyjanową, karboksylalkoksylową lub karbamidową a n oznacza 0—3, przy czym rodniki R''' mogą być jednakowe lub różne, oraz związek o wzorze ogólnym 3, w którym X oznacza chlorowec, Y oznacza
30 wodór, chlorowec, rodnik alkilowy lub rodnik chlorowcoalkilowy, a R oznacza grupę aminową, lub jedną z grup takich jak —NH—CHOH—CCl₃; —NH—CO—CCl₃, —NH—CO—CCl₂—CH₃, —NH—CO—CCl₂—CH₂—CH₃, —NH—CO—CH₃, grupę o wzorze 4, —NH—CO—CF₃, —NH—COO—R¹, grupę kwasową o wzorze NH—COOH lub grupę soli tego kwasu, —NH—CO—COO—R¹, —NH—CO—COS—R¹, grupę o wzorze 5, grupę o wzorze 6, grupę —N=SO, grupę o wzorze 7, grupę —OCH₃, w których to wzorach R¹ oznacza rodnik alkilowy, ewentualnie podstawiony grupą wodorotlenową lub chlorowcem, lub rodnik fenyłowy, ewentualnie podstawiony przez chlorowec, rodnik alkilowy,
45 chlorowcoalkilowy, grupę alkoksylową lub grupę nitrową.

2. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera mieszaninę 1-fenylo-4-amino-5-chloropirydazonu-6 z 3-/3'-metylofenylokarbamyl/oksyfenylokarbaminianem metylu w stosunkach wagowych od 10 : 1 do 1 : 10.

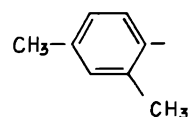
3. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancję czynną zawiera mieszaninę 1-fenylo-4-/alfa-hydroksy-beta, beta, beta-trójkloroetylo/amino-5-chloropirydazonu-6 z 3-/3'-metylofenylokarbamyl/oksyfenylokarbaminianem metylu w stosunkach wagowych od 10 : 1 do 1 : 10.



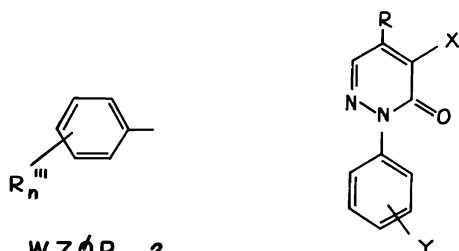
WZÓR 1



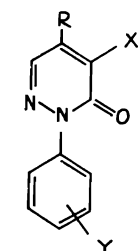
WZÓR 9



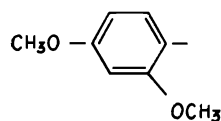
WZÓR 10



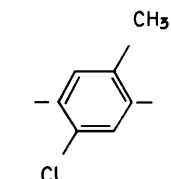
WZÓR 2



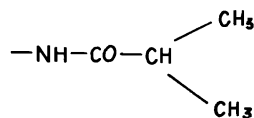
WZÓR 3



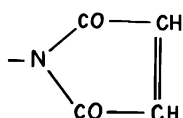
WZÓR 11



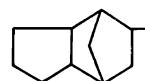
WZÓR 12



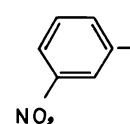
WZÓR 4



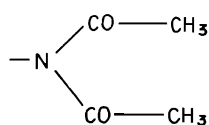
WZÓR 5



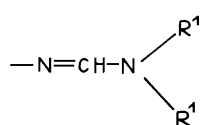
WZÓR 13



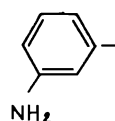
WZÓR 14



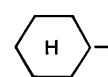
WZÓR 6



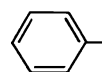
WZÓR 7



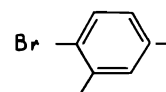
WZÓR 15



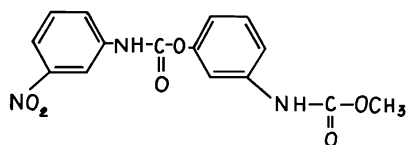
WZÓR 16



WZÓR 17



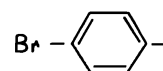
WZÓR 18



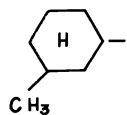
WZÓR 8



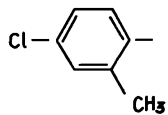
WZÓR 19



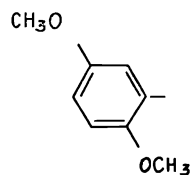
WZÓR 20



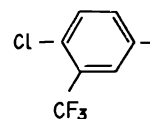
WZÓR 21



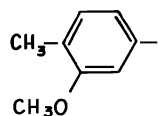
WZÓR 22



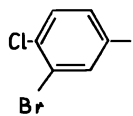
WZÓR 33



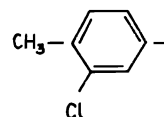
WZÓR 34



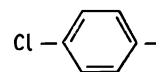
WZÓR 23



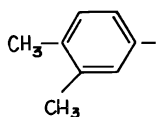
WZÓR 24



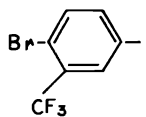
WZÓR 35



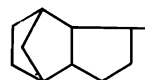
WZÓR 36



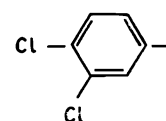
WZÓR 25



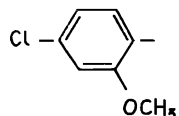
WZÓR 26



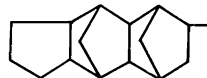
WZÓR 37



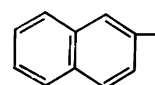
WZÓR 38



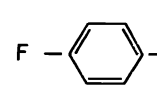
WZÓR 27



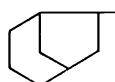
WZÓR 28



WZÓR 39



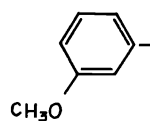
WZÓR 40



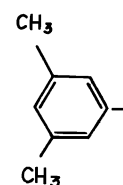
WZÓR 29



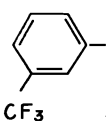
WZÓR 30



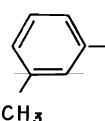
WZÓR 41



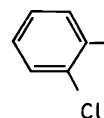
WZÓR 42



WZÓR 31



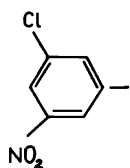
WZÓR 32



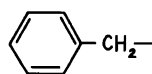
WZÓR 43



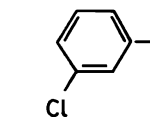
WZÓR 44



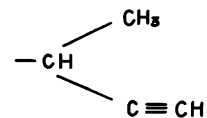
WZÓR 45



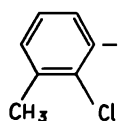
WZÓR 46



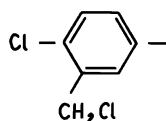
WZÓR 57



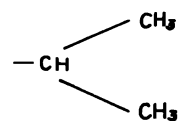
WZÓR 58



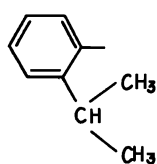
WZÓR 47



WZÓR 48



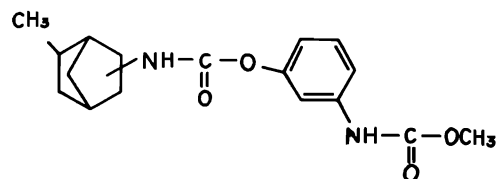
WZÓR 59



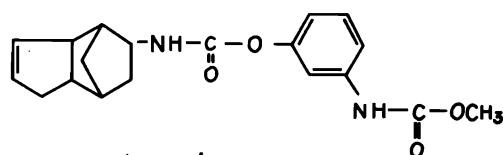
WZÓR 49



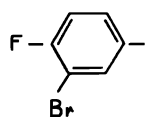
WZÓR 50



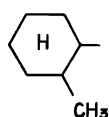
WZÓR 60



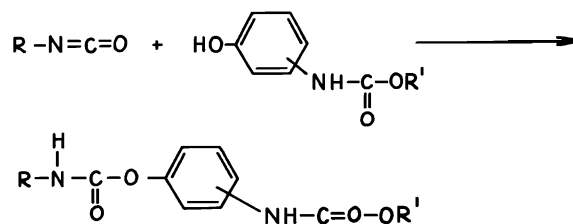
WZÓR 61



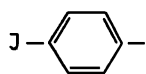
WZÓR 51



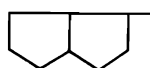
WZÓR 52



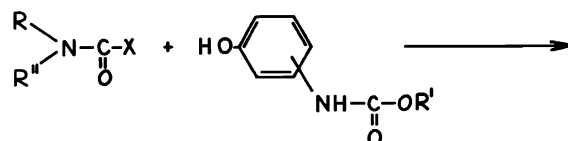
SCHEMAT 1



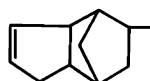
WZÓR 53



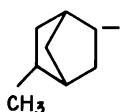
WZÓR 54



SCHEMAT 2



WZÓR 55



WZÓR 56