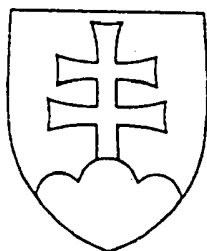


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) 4166-91

(13) A3

5(51) A 01 N 43/76, 39/04

(22) 30.12.91

(32) 04.11.82

(31) 32 40694

(33) DE

(40) 06.04.94

(71) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt am Main, DE;

(72) SCHUMACHER Hans Dr., Flörsheim am Main, DE; HEIN-
RICH Rudolf Dr., Kelkheim, DE; MARKS Hans
- Günter, Hattersheim am Main, DE;

(54) Herbicídne prostriedky

(57) Kombinácie herbicídov vzorca I, v ktorom R znamená
vodík, alkyl alebo ekvivalent katiónu, s herbicíd-
mi vzorca II, v ktorom X znamená Cl a Z znamená
alkyl, pričom v prípade, že X je Br, musí Y byť
Cl. Kombinácie herbicídov majú prekvapujúce syner-
getické vlastnosti pri ničení škodlivých burín.

Herbicidní prostředky

Oblast techniky

Vynález se týká herbicidních prostředků

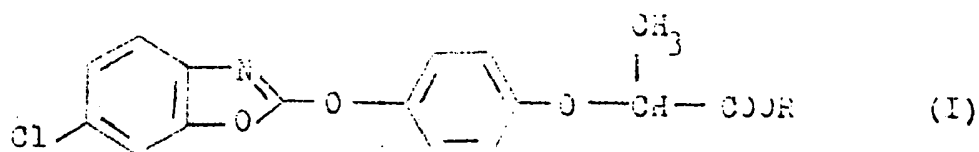
Dosavadní stav techniky

V DE-A-2640730 jsou popsány sloučeniny vzorce I uvedeného v popise a v DE-A-2223894 sloučeniny vzorce II rovněž uvedeného v popise. Sloučeniny obou vzorců I a II se hodí k ničení travin v dikotylních kulturách, například v kulturách fazolí a cukrovky a v kulturách obilnin.

Podstata vynálezu

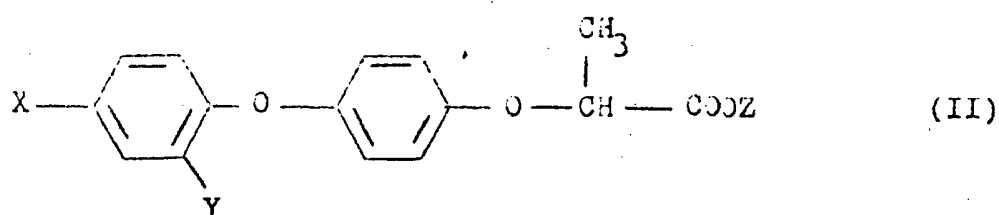
Při pokusech kombinovat obě účinné látky za účelem rozšíření spektra účinnosti se překvapivě ukázalo, že kombinace obou látek má nápadný synergistický účinek.

Předmětem vynálezu jsou tedy herbicidní prostředky spočívající v kombinaci sloučeniny vzorce I



ve kterém

R znamená vodík, (C₁-C₄)-alkyl nebo ekvivalent kationtu báze se sloučeninou vzorce II



ve kterém

X znamená Cl nebo Br

Y znamená H nebo Cl

Z znamená (C_1-C_4) -alkyl, přičemž
v případě, že X je Br, musí být Y Cl.

Ze sloučenin vzorce I jsou výhodné ty, ve kterých R je C_2H_5
a ze sloučenin vzorce II jsou výhodné ty, kde X a Y jsou Cl, a
Z je CH_3 .

Sloučeniny vzorců I a II mají asymetrické uhlovodíkové centrum
a mohou proto být jako čisté stereoisomery (enantiomery) nebo jako
směsi enantiomerů.

Jako kationtové ekvivalenty pro zbytky R vzorce I přicháze-
jí v úvahu zejména kationty alkalických kovů jako Na^+ , K^+ , kation-
ty alkalických zemin jako Mg^{2+} , Ca^{2+} nebo substituované iony amonia.

Sloučeniny vzorce I jsou při tom zvlášť silně účinné proti dru-
hům prosa, například *Setaria* sp., *Echinochloa* sp., *Sorghum* sp. a ji-
ným. Naproti tomu se nepoškozuji pastvinové traviny (*Lolium* sp.)

Sloučeniny vzorce II vedle účinku proti druhům prosa ukazují
vysokou účinnost proti *Lolium* sp. a proti *Avena* sp.

Kombinace účinných látek podle vynálezu se mohou nasazovat k
nišení nežádoucích travin jako například *Avena* sp., *Setaria* sp.,
Alopecurus myosuroides, *Brachiaria* sp., *Digitaria* sp., *Echinochloa*
sp., *Lleusine indica*, *Lolium* sp., *Panicum* sp., *Zea* mais, *Sorghum*
sp. v kulturách jako například pšenici, řepě, řepce, lnu, slunečni-
ci, cibuli, bramborách, fačlích, hrachu, vojtěšce a jiných luštěni-
cích.

V kombinacích podle vynálezu mohou hmotnostní poměry komponent
I a II kolísat v širokých hranicích, přičemž poměr I : II se může
měnit v rozsahu 15 : 1 až 1 : 15; leží zejména v rozsahu 5 : 1 až
1 : 10, zvlášť výhodně v rozsahu 1 : 2 až 1 : 10.

Kombinace podle vynálezu se mohou používat buď jako tankové
směsi, u kterých se jednotlivé komponenty účinných látek spolu mí-
sí teprve bezprostředně před aplikací, nebo jako hotové přípravky

Jako hotové směsi mohou být například ve formě smáčitelných prášků, emulgovatelných koncentrátů, roztoků, dispersí, popraší nebo granulátů a obsahují pak popřípadě obvyklé pomocné formulační prostředky, jako smáčecí, prostředky, prostředky zvyšující přilnavost, emulgační a dispergační prostředky, pevné nebo kapalné inertní látky, mlecí pomocné prostředky a rozpouštědla.

Smáčitelné prášky jsou ve vodě stejnoměrně dispergovatelné přípravky, které vedle účinné látky mohou obsahovat kromě zředěvacích, popřípadě inertních látek ještě smáčecí prostředky, například polyoxyetylované alkylfenoly, polyoxyetylované oleylaminy nebo stearylaminy, alkylsulfonáty nebo alkylfenylsulfonáty a dispergační prostředky, například ligninsulfonát sodný, sodnou sůl kyseliny 2,2'-dinaftyl-methan-6,6'-disulfonové, sodnou sůl dibutyl-naftalensulfonové, nebo také sodnou sůl kyseliny oleylmethyltaurinové.

Emulgovatelné koncentráty se mohou připravovat například rozpouštěním účinné látky v organickém rozpouštědle, například v butanolu, cyklohexanonu, dimethylformamidu, xylenu, isoforonu nebo také ve vysokovroucích aronátech za přídavku jednoho nebo několika emulgátorů. Jako emulgátory se mohou používat například vápenaté sole kyselin alkylarylsulfonových, polyglykolestery mastných kyselin, alkylarylpolyglykolethery, polyglykolethery mastných alkoholů, polyoxyetylované oleylaminy nebo stearylaminy, kondenzační produkty propylenoxidu s ethylenoxidem, alkylpolyethery, sorbitan-estery mastných kyselin, kondenzační produkty alkylaryl-propylenoxid-ethylenoxid a jiné.

Popraše se získají mletím účinné látky s jemně rozptýlenými pevnými látkami, například s mastkem, přírodními zemínami jako je kaolin, bentonit, pyrofillit nebo křemelina.

Granuláty se mohou vyrábět buď rozprašováním roztoku účinné látky na odsorpcí schopný, granulovaný inertní materiál, nebo nánášením koncentrátů účinných látek pomocí pojídla, například poly-

vinylalkoholu, solné sole kyseliny polyakrylové, methylhydroxyethylcelulosa nebo také minerálních olejů na povrch nosných látek, jako písku, kaolinitu nebo granulovaného inertního materiálu. Také se vhodné přípravky účinných látek způsobem obvyklým pro výrobu granulátů hnojiv popřípadě vyrábět ve směsi s hnojivy.

Synergistické směsi účinných látek ze sloučenin vzorců I a II podle vynálezu se mohou formulovat ve formě obvyklých přípravků, zejména jako smáčitelné prášky, emulgovatelné koncentráty, roztoky, disperse, popraše nebo granuláty. Obsah účinných látek obchodních přípravků obnáší pak ca. 2 až 95 % hmot., zejména 10 až 70 % hmot., přičemž zbytek do 100 % hmot. sestává z obvyklých formulačních pomocných prostředků, jako prostředků pro zvýšení přilnavosti, prostředků smáčecích, emulgačních, dispergačních, plnicích, rozpouštěcích a z nosných látek.

Ve smáčitelných prášcích se celková koncentrace účinných látek mění v rozsahu asi 10 až 70 % hmot., přičemž koncentrace jednotlivých komponent I popřípadě II mohou být, vždy podle poměru komponent I a II mezi 3 a 50 % hmot. Zbytek do 100 % hmot. jsou obvyklé formulační pomocné prostředky. U emulgovatelných koncentrátů je celková koncentrace účinných látek v rozsahu asi 10 až 70 % hmot., přičemž vždy podle poměru komponent I a II se koncentrace komponenty I může pohybovat mezi 3 a 30 % hmot. a koncentrace komponenty II mezi 3 a 40 % hmot.. U granulátů činí asi 2 až 10 % hmot. Práškové přípravky obsahují asi 5 až 20 % hmot. směsi účinných látek.

Předmětem vynálezu jsou tedy také herbicidní prostředky s obsahem 2 až 95 % hmot., zejména 10 až 70 % hmot. kombinace účinných látek ze sloučenin vzorců I a II, přičemž zbytek do 100 % hmot. sestává z obvyklých pomocných formulačních prostředků.

K použití se jmenované koncentráty, například smáčitelné prášky, emulgovatelné koncentráty a disperse popřípadě obvyklým způsobem ředí vodou. Práškové a granulované přípravky jakož i stříkatelné roztoky se před použitím obvykle již dalšími inertními látkami neředí. S vnějšími podmínkami, jako teplotou, vlhkostí a jinými se

také mění potřebné množství prostředků podle vynálezu. Může se pohybovat v širokých hranicích a činí obecně mezi 0,2 a 10 kg/ha kombinace účinných látek, výhodně 0,3 až 1,5 kg/ha.

Vynález se blíže vysvětluje následujícími příklady.

Příklady formulační

Příklad 1 až 6 : Vyroba emulgovatelných koncentrátů

Obecný předpis:

Komponenta I se při 60 až 70 °C rozpustí v příslušné směsi rozpouštědel a potom se přidá roztavená komponenta II. Za dobrého míchání se přidají jednotlivé emulgátorové komponenty a nechá se ochladit. Emulgovatelné koncentráty jsou mírně až středně hnědě zbarvené.

Po tomto postupu se navzájem smísí komponenty uvedené v příkladech 1 - 6 následující tabulky a pomocné formulační prostředky. Číselné údaje v tabulce odpovídají hmotnostním dílům.

Příklad 1 - 6	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Poměr : I ku II	1:1	1:2	1:5	1:10	2:1	5:1
Komponenta I	120	100	50	25	160	200
Komponenta II	120	200	250	250	80	40
Xylen	420	500	500	500	400	300
Isoforon	200	110	-	100	-	-
Cyklohexanon	-	-	100	-	-	-
Dimethylformamid	-	-	-	-	200	350
Vápenatá sůl kyseliny dodecylbenzensulfonové	40	50	50	40	60	40
Ethoxylovaný ricinový olej (40 AeO)	70	-	-	60	50	40
Ethoxylovaný nonylfenol(10AeO)-	-	40	-	-	-	-

Tabulka pokračování	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Ethoxylovaný tributyl- fenol (12 AeO)	-	-	20	-	-	30
Ethoxylovaný oleylalkohol (15 AeO)	30	-	-	25	50	-

Příklady 7 a 8 : Vyroba směšitelných prášků

Příklad 7

Komponenta I a komponenta II (1 : 2)

Ve vodě snadno dispergovatelný, směšitelný prášek se získá tím, že se v bubnovém mísiči dobře smíchá

100 dílů hmot. komponenty I

200 dílů hmot. komponenty II

500 dílů hmot. basického aluminiumsilikátu (kaolinitu)

80 dílů hmot. draselné sole kyseliny ligninsulfonové

40 dílů hmot. sodné sole kyseliny oleylmethyltaurinové

a potom se v hřebavém mlýně rozdrtí při 3000 upm. Při tom vzniklé nalivo se znovu promíchá a mele se při 12000 upm.

Příklad 8

Komponenta I a komponenta II (1 : 5)

Ve vodě snadno dispergovatelný, směšitelný prášek se získá z:

50 dílů hmot. komponenty I

250 dílů hmot. komponenty II

350 dílů hmot. syntetické kyseliny křemičité

80 dílů hmot. draselné sole kyseliny ligninsulfonové

50 dílů hmot. polyarylsulfonátu (Na-síl)

50 dílů hmot. sodné sole kyseliny oleylmethyltaurinové

40 dílů hmot. polyvinylalkoholu

130 dílů hmot. basického aluminiumsilikátu

Roztavená účinná látka komponenty II se v bubnovém mísiči adsorbuje na syntetické kyselině křemičité, potom se dobře smíchá

s ostatními součástmi, potom se rozemle v hřebové mlýně jednou při 3000 upm a potom jednou při 12000 upm.

Biologické příklady

V následujících biologických příkladech se k posouzení synergistického účinku rozlišuje mezi aditivním stupněm účinnosti z účinků jednotlivého použití komponent účinné látky a experimentálně zjištěným stupněm účinnosti kombinace účinných látek.

Výpočet aditivního stupně účinnosti se provádí podle vzorce S.R. Colbyho (srovn. Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations in weeds, 15, 1967, str. 20-22).

Tento vzorec zní:

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

přičemž

X = % poškození herbicidem I při X kg/ha použitého množství

Y = % poškození herbicidem II při Y kg/ha použitého množství

E = očekávané poškození herbicidy I a II při X + Y kg/ha použitého množství.

Je-li skutečné poškození větší než výpočtené, tak je účinek kombinace více než aditivní, t.j. existuje synergistický efekt.

Biologických výsledků bylo dosaženo s travinami *Avena fatua*, *Lolium multiflorum*, *Alopecurus myosuroides* a *Setaria lutescens* a s kulturními rostlinami *Vicia faba* a *Triticum aestivum*.

Rostliny byly v Leubauerových miskách naplněných zemí umístěné ve skleníku a ve stadiu 3-4 listů byly postříkány jednotlivými účinnými látkami jakož i kombinací účinných látek podle vynálezu ve 300 litrech vody na ha. Vyhodnocení bylo provedeno po 4 týdnech a poškození (účinek) bylo vyjádřeno v % ve srovnání s neošetřenou kontrolou.

V následujících tabulkách I - III jsou uvedené výsledky, přičemž hodnoty očekávané podle Colbyho vzorce jsou v ().

Jak ukazují biologické výsledky v tabulkách I - III, účinky kombinací podle vynálezu značně předstihují herbicidní účinky vypočtené podle Colbyho, přičemž kulturní rostliny zůstávají nepoškozené.

Tabulka I

Poškození v % (účinek)

Sloučenina vzorce I	Dávka účinné látky g/ha	Avena fatua	Lolium multi- florum	Alopecu- rus myo- suroides	Setaria lutes- cens
A	10	0	6	7	15
	15	6	9	7	44
	20	11	9	10	63
	30	19	12	13	67
	50	32	13	15	89
	60	38	22	20	93
	75	52	26	21	93
	100	60	26	27	93
	120	67	27	31	96
	150	70	27	37	98

A = ethylester kyseliny 2-/4-(6-chlor-benzoxazol-2-ylloxy)fenoxy-7-propionové

Tabulka II

Poškození v % (účinek)

Sloučenina vzorce II	Dávka účinné látky g/ha	Avena fatua	Lolium multi- florum	Alopecurus myosuroides	Setaria lutes- cens
B	10	0	21	2	7

Tabulka II - pokračování

Sloučenina vzorce II	Dávka účinné látky g/ha	Avena fatua	Lolium multi- florum	Alopecu- rus myo- suroides	Setaria lutes- cens
B	15	0	23	7	9
	20	0	27	8	13
	30	7	28	8	19
	50	7	50	8	53
	60	9	52	11	59
	100	9	64	15	66
	150	13	70	20	70

B = Methylster kyseliny 2- $\sqrt{4-(2,4\text{-dichlor-fenoxy})\text{-fenoxy}}\sqrt{7}$ -propionové.

Tabulka III

Poškození v % (účinek

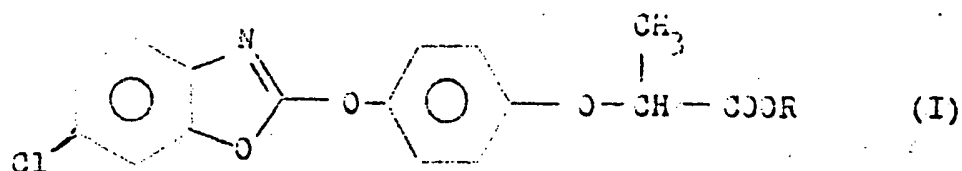
Sloučeniny vzorců I a II	Dávka účinné látky g/ha	Avena fatua	Lolium multi- florum	Alopecu- rus myo- suroides	Setaria lutes- cens	Vicia faba	Triti- cum aesti- vum
A + B	20+20	-	-	-	87(66)	0	0
hmot. poměr	30+30	-	-	-	91(74)	0	0
1:1	50+50	68(37)	65(57)	62(22)	-	0	0
	100+100	76(64)	84(74)	68(38)	-	0	0
	150+150	95(74)	99(79)	83(50)	-	0	0
A + B	15+30	-	-	-	91(55)	0	0
hmot. poměr	30+60	63(27)	67(58)	51(23)	97(77)	0	0
1:2	50+100	68(39)	79(69)	68(28)	-	0	0
	75+150	90(59)	96(73)	87(37)	-	0	0
A + B	10+50	-	-	-	87(61)	0	0
hmot. poměr	20+100	52(20)	75(68)	61(24)	92(88)	0	0
1:5	30+150	62(30)	80(74)	73(31)	-	0	0

Tabulka III - pokračování
Poškození v % (účinek)

Sloučeniny vzorů I a II	Dávka účinné látky g/ha	Avena fatua	Lolium multi- florum	Alopecu- rus myo- suroides	Setaria lutes- cens	Vicia faba	Triti- cum aesti- vum
A + B	10+10	-	-	-	84(72)	0	0
hmot. poměr 1:10	15+150	65(19)	80(73)	67(26)	97(26)	0	0
A + B	20+10	-	-	-	93(66)	0	0
hmot. poměr 2:1	30+15	-	-	-	95(70)	0	0
	60+30	72(43)	53(44)	61(27)	-	0	0
	120+60	95(70)	86(65)	82(39)	-	0	0
A + B	50+10	-	-	-	98(90)	0	0
hmot. poměr 5:1	75+15	-	-	-	100(94)	0	0
	100+20	73(60)	50(46)	54(33)	-	0	3
	150+30	90(73)	76(48)	85(43)	-	0	6

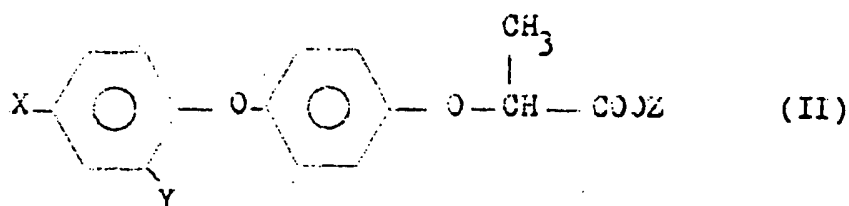
P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Herbicidní prostředky, vyznačené obsahem sloučeniny vzorce I



ve kterém R znamená vodík, (C₁-C₄)-alkyl nebo ekvivalent kationtu,

v kombinaci se sloučeninou vzorce II



ve kterém znamená

X Cl nebo Br

Y vodík nebo Cl

Z (C₁-C₄)-alkyl

příčemž v případě, že X je Br musí Y být Cl.

2. Herbicidní prostředky podle nároku 1, vyznačené tím, že R ve vzorci I značí ethyl a ve vzorci II X a Y jsou Cl a Z je metnyl

3. Herbicidní prostředky podle nároků 1 a 2, vyznačené tím, že směsný poměr sloučeniny vzorce I ke sloučenině vzorce II je v rozsahu mezi 15:1 a 1:15.

4. Herbicidní prostředky podle nároků 1 až 3, vyznačené tím, že směsný poměr sloučeniny vzorce I ke sloučenině vzorce II je v rozsahu mezi 5:1 a 1:10.

5. Herbicidní prostředky podle nároků 1 až 4, vyznačené tím, že směsný poměr sloučeniny vzorce I ke sloučenině vzorce II je v rozsahu mezi 1:2 a 1:10.

6. Použití prostředků podle nároků 1 až 5 k ničení nežádoucích rostlin v kulturách užitkových rostlin.

7. Způsob ničení škodlivých rostlin v kulturách rostlin užitkových, vyznačený tím, že se na tyto popřípadě na osevní plochy nanese prostředek podle nároku 1 až 5.