



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO



(10) Identifikator
dokumenta:

HR P20040454 A2

HR P20040454 A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) Int. cl.⁷: A 01 N 43/56

(21) Broj prijave u HR: P20040454A

(22) Datum podnošenja prijave patenta u HR: 21.05.2004.

(43) Datum objave prijave patenta u HR: 30.04.2005.

(86) Broj međunarodne prijave: PCT/EP02/12673

Datum podnošenja međunarodne prijave 13.11.2002.

(87) Broj međunarodne objave: WO 03/043423

Datum međunarodne objave 30.05.2003.

(31) Broj prve prijave: 101 57 545.9 (32) Datum podnošenja prve prijave: 23.11.2001. (33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: DE

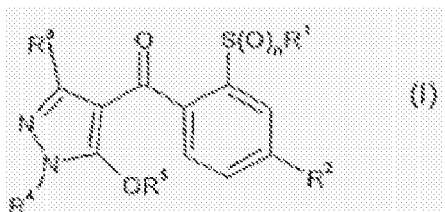
(71) Podnositelj prijave:

(72) Izumitelji:

Bayer CropScience GmbH, Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt, DE
Monika Schmitt, Bottenhorner Weg 9, 60489 Frankfurt am Main, DE
Lothar Willms, Königsteiner Strasse 50, 65719 Hofheim, DE
Frank Ziemer, Uhlandstrasse 2, 65830 Kriftel, DE
Christopher Rosinger, Am Hochfeld 33, 65719 Hofheim, DE
Hans Philipp Huff, Eberlestrasse 18, 65817 Eppstein, DE
Erwin Hacker, Margarethenstrasse 16, 65239 Hochheim, DE
(74) Punomoćnik: CPZ - CENTAR ZA PATENTE d.d., ZAGREB, HR

(54) Naziv izuma: HERBICIDNO SREDSTVO KOJE SADRŽI BENZOILPIRAZOL I ZAŠTITNO SREDSTVO

(57) Sažetak: Izum se odnosi na herbicidna sredstva koja sadrže herbicidne spojeve formule (I)



i spoj koji djeluje kao zaštitno sredstvo. U formuli (I) simboli R¹ do R⁴ predstavljaju vodik, halogen, alkil i halogen alkil.

HR P20040454 A2

OPIS IZUMA

Izum se odnosi na tehničko područje sredstava za zaštitu bilja, posebno na kombinacije herbicida i antidota (kombinacije aktivne tvari i zaštitnog sredstva), koje su prikladne za upotrebu protiv konkurentnih korova u kulturama korisnih biljaka.

Mnogobrojne herbicidne aktivne tvari poznate su kao inhibitori enzima p-hidroksifenil-piruvat-dioksigenaza (HPPD). U novije vrijeme opisane su takove daljnje aktivne tvari, na primjer u WO 99/58509 i DE 10016116.2.

Kao kod mnogih drugih herbicidno aktivnih tvari, niti ovi inhibitori HPPD-a se također uvijek dovoljno ne podnose (tj. nisu dovoljno selektivni) s nekim važnim biljkama kultura, kao što je kukuruz, riža ili žitarice, tako da su njihovoj upotrebi postavljene uske granice. Oni se stoga u mnogim kulturama ne mogu upotrijebiti ili se mogu upotrijebiti samo u tako malim primjenskim količinama da nije moguće željeno široko herbicidno djelovanje protiv korova. Posebno, mnogi navedeni herbicidi se ne mogu upotrijebiti potpuno selektivno protiv korova u kukuruzu, riži, šećernoj trski i nekim drugim kulturama.

Za prevladavanje tih nedostataka poznato je da se herbicidne aktivne tvari upotrebljavaju u kombinaciji s takozvanim zaštitnim sredstvom ili antidotom. Tako su, na primjer, u WO99/66795 i WO00/30447 opisane različite kombinacije mnogobrojnih inhibitora HPPD-a s velikim brojem zaštitnih sredstava. WO00/30447 opisuje, između ostalog, također i benzoilpirazol u kombinaciji s različitim zaštitnim sredstvima.

Pod zaštitnim sredstvom se podrazumijeva spoj koji poništava ili ograničava fitotoksična svojstva herbicida prema korisnim biljkama, a da time bitno ne smanjuje herbicidni učinak prema korovima.

Pronalaženje zaštitnih sredstava za određene skupine herbicida je kao i ranije težak zadatak, jer točni mehanizmi po kojima zaštitno sredstvo ograničava štetan učinak herbicida nisu poznati. Stoga činjenica da spoj u kombinaciji s određenim herbicidom djeluje kao zaštitno sredstvo, ne omogućuje nikakav zaključak o tome da li takav spoj ima učinak zaštitnog sredstva također i s drugim skupinama herbicida. Tako se je kod primjene zaštitnih sredstava za zaštitu korisnih biljaka od oštećenja s herbicidima pokazalo da zaštitno sredstvo u mnogim slučajevima može još uvijek imati određene nedostatke. U to se ubraja slijedeće:

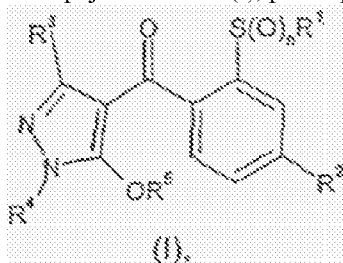
- zaštitno sredstvo ograničava učinak herbicida protiv korova,
- svojstva korisnih biljaka koje se žele zaštititi nisu dovoljna,
- u kombinaciji s datim herbicidom nije dovoljno velik spektar korisnih biljaka u kojima se treba upotrijebiti zaštitno sredstvo/herbicid,
- dato zaštitno sredstvo se ne može kombinirati s dovoljno velikim brojem herbicida.

Zadatak predloženog izuma bio je pripremiti daljnje kombinacije herbicida iz skupine HPPD inhibitora sa zaštitnim sredstvima, koje su prikladne za povećanje selektivnosti tih herbicida prema važnim biljkama kultura.

Sada su pronađene nove kombinacije određenih herbicida iz skupine HPPD inhibitora, posebno iz skupine benzoilpirazola, koji u položaj im 2 i 4 benzoilnog dijela nose odabrane supstituente, s nekoliko odabranih zaštitnih sredstava, koje povisuju selektivnost tih herbicida prema važnim biljkama kultura.

Predmet izuma je stoga herbicidno učinkovito sredstvo, koje sadrži

A) herbicidno učinkovitu količinu jednog ili više spojeva formule (I), prema potrebi također u obliku njihovih soli,



u kojoj formuli

R¹ je metil ili etil;

R² trifluormetil, fluor, klor ili brom;

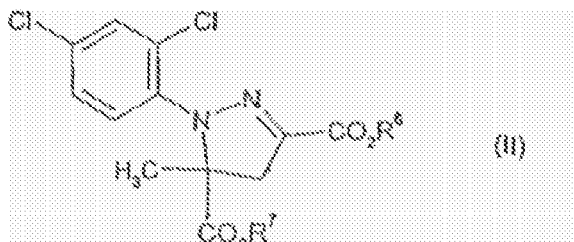
R³ vodik ili metil;

R⁴ metil ili etil;

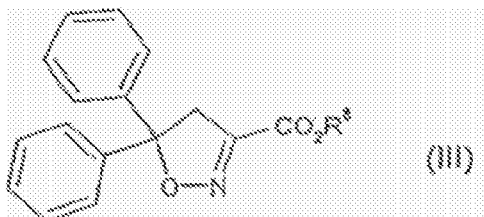
R⁵ je vodik, metilsulfonyl, etilsulfonyl, n-propil-sulfonyl, fenilsulfonyl, 4-metilfenilsulfonyl, benzil, benzoilmetil, nitrobenzoilmetil ili 4-fluorbenzoilmetil i

n je 0, 1, ili 2; i

- B) količinu najmanje jednog spoja koja djeluje kao antidot (komponenta B) iz skupina B1 do B6 koje čine:
B1: spojevi formule II,



u kojoj R^6 i R^7 međusobno neovisno predstavljaju vodik ili (C_1 - C_4)-alkil;
B2: spojevi formule III,



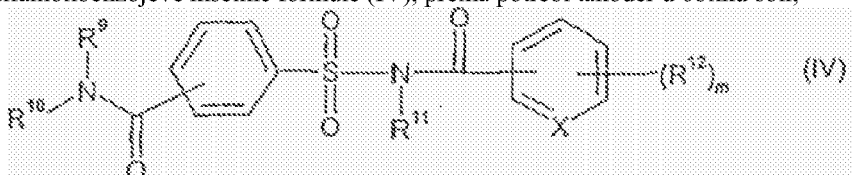
u kojoj R^8 predstavlja vodik ili (C_1 - C_4)-alkil;

B3: oksabetrinil, fluksofenim, fenklorim, flurazole, klokvintocet-mexsil, diklormid, benoksakor, furilazol, 4-dikloracetil-1-oksa-4-aza-spiro[4,5]dekan (AD-67);

B4: anhidrid 1,8-naftalne kiseline, metil-difenil-metoksiacetat, cijanometoksiimino(fenil)acetonitril (ciometrinil), 2-diklormetil-2-metil-1,3-dioksolan (MG-191), N-(4-metilfenil)-N'-(1-metil-1-feniletil)urea (dimron), 1-[4-(N-2-metoksibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea, 1-[4-(N-2-metoksibenzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetil-urea, 1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea, 1-[4-(N-naftoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea, 1-(etoksi karbonil)etil 3,6-diklor-2-metoksibenzoat (laktidiklor),

kao i njihove soli i esteri, ponajprije (C_1 - C_8), 3-dikloroacetil-2,2,5-trimetiloksazolidin, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-(1,3-dimetil-but-1-il)-ester, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-4-alil-oksi-butil ester, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-4-alil-oksi-prop-2-il ester, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-etil ester, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-metil ester, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-alil ester, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-2-(2-propiliden-iminoksi)-1-etil ester, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-2-okso-prop-1-il ester,

B5: amidi acilsulfamoilbenzojeve kiseline formule (IV), prema potrebi također u obliku soli,



u kojoj

X je CH ili N;

R^9 vodik, (C_1 - C_6)-alkil, (C_3 - C_6)-cikloalkil, (C_2 - C_6)-alkenil, (C_2 - C_6)-alkinil, pri čemu su posljednja četiri navedena radikala prema potrebi supstituirana s jednim ili više jednakih ili različitih supstituenata iz skupine koju čine halogen, (C_1 - C_6)-alkoksi, (C_1 - C_6)-haloalkoksi, (C_1 - C_2)-alkilsulfinil, (C_1 - C_2)-alkilsulfonyl, (C_3 - C_6)-cikloalkil, (C_1 - C_4)-alkoksikarbonil, (C_1 - C_4)-alkilkarbonil, a u slučaju cikličkog ostatka također i (C_1 - C_4)-alkil i (C_1 - C_4)-haloalkil;

R^{10} je vodik, (C_1 - C_6)-alkil, (C_2 - C_6)-alkenil, (C_2 - C_6)-alkinil, pri čemu su posljednja tri navedena radikala prema potrebi supstituirana s jednim ili više jednakih ili različitih supstituenata iz skupine koju čine halogen, (C_1 - C_4)-alkil, (C_1 - C_4)-alkoksi i (C_1 - C_4)-alkiltio, ili

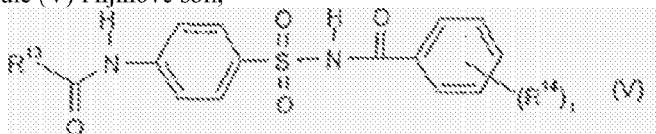
R^9 i R^{10} zajedno s dušikovim atomom koji ih nosi tvore piperidinilni ili piperidinilni ostatak;

R^{11} je vodik, (C_1 - C_4)-alkil, (C_2 - C_4)-alkenil ili (C_1 - C_4)-alkinil;

R^{12} su jednaki ili različiti i predstavljaju halogen, ni tro, (C_1 - C_4)-alkil, (C_1 - C_4)-haloalkil, (C_1 - C_4)-halo-alkoksi, (C_1 - C_4)-alkoksi, cijano, (C_1 - C_4)-alkiltio, (C_1 - C_4)-alkilsulfinil, (C_1 - C_4)-alkilsulfonyl,

m je 0, 1 ili 2;

B6: N-acilsulfonamidi formule (V) i njihove soli,



u kojoj

R^{13} je vodik, (C_1 - C_6)-alkil, (C_3 - C_6)-cikloalkil, pri čemu svaki od dva posljednja navedena radikala nije supstituiran ili je supstituiran s jednim ili više supstituenata iz skupine koju čine halogen, (C_1 - C_4)-alkoksi,

halogen-(C₁-C₆)-alkoksi i (C₁-C₄)-alkiltio, a u slučaju cikličkog ostatka također i (C₁-C₄)-alkil i (C₁-C₄)-haloalkil;

R¹⁴ je halogen, (C₁-C₄)-alkil, (C₁-C₄)-halogenalkil, kao trifluormetil, halogen-(C₁-C₄)-alkoksi, (C₁-C₄)-alkoksi ili (C₁-C₄)-alkiltio,

t je 1 ili 2,

uključiv njihove stereoisomere i njihove soli koje se mogu upotrijebiti u poljoprivredi.

Herbicidno učinkovita količina u smislu izuma znači količinu jednog ili više herbicida, koja je prikladna za negativno utjecanje na rast biljaka.

Antidot učinkovita količina u smislu izuma znači količinu jednog ili više zaštitnih sredstava koja je prikladna da djeluje barem djelomično suprotno fitotoksičnom djelovanju herbicida ili mješavine herbicida na korisne biljke.

Ako u pojedinostima nije definirano drugačije, za ostatke u formuli (I) vrijede općenito slijedeće date definicije.

Alkil, također u svoj im složenim značenjima, kao što su alkoksi ili haloalkoksi znači, na primjer, metil, etil, n-ili i-propil, n-, i-, t- ili 2-butil, n-pentil i n-heksil. Analogno se podrazumijevaju i značenja alkenila i alkinila.

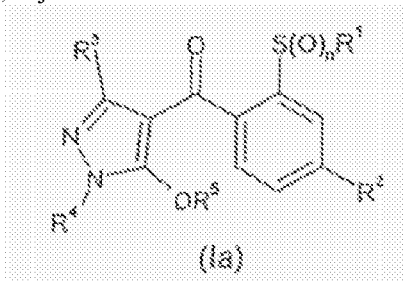
U spojevima formula (I) do (V) su također obuhvaćeni svi stereoisomeri, koji imaju jednaka mjesta povezivanja atoma, i njihove smjese. Takovi spojevi imaju jedan ili više asimetričnih C atoma i/ili dvostruke veze. Mogući enantiomeri i/ili diastereomeri, definirani s njihovim specifičnim prostornim oblikom, mogu se dobiti uobičajenim metodama iz smjese stereoisomera ili se također mogu proizvesti stereoselektivnim reakcijama u kombinaciji s upotrebom stereokeinijski čistih polaznih tvari.

Kao herbicidno aktivne tvari prema izumu su prikladni takovi spojevi opće formule (I), koji se ne mogu upotrijebiti sami, ili se ne mogu upotrijebiti optimalno u kulturama korisnih biljaka kao što su kulture žitarica, riže ili kukuruza, jer one prejako oštećuju biljke kulture. Herbicidi opće formule (I) poznati su npr., iz DE 10016116.2. Spojevi skupine B1 poznati su iz US 5,703,008 i US 5,700,758. Spojevi skupine B2 poznati su iz WO 95/07897 i iz tamo citirane literature.

Kemijske strukture s njihovim općim nazivima navedenih aktivnih tvari iz skupine B3 poznate su, na primjer, iz "The Pesticide Manual" 12. izdanje, 2000, British Crop Protection Council. Spojevi skupine B4 poznati su, na primjer, iz EP-A-0 086 750, EP-A-0 94349 (US 4,902, 340), EP-A-0 191736 (US 4,881, 966) i EP-A-0 492 366 i iz tamo citirane literature. Spojevi skupine B5 opisani su u WO-A-97/45016, koja opisuje skupinu B6 iz njemačke patentne prijave 197 42 951.3. Gore navedene publikacije sadrže iscrpne podatke o postupcima za proizvodnju i o polaznim materijalima. Ove publikacije se ovdje izričito uzimaju u obzir i njihovim citiranjem smatraju se sastavnim dijelom ovog opisa.

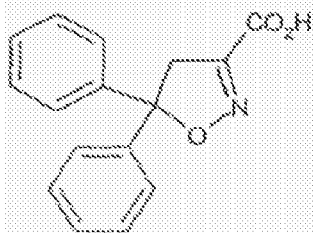
U okvirima predložene patentne prijave, smatra se da pojmovi "herbicidno sredstvo" i "kombinacija herbicida i zaštitnog sredstva" imaju jednako značenje.

Prednost se daje herbicidnim sredstvima, koja kao herbicidnu aktivnu tvar formule (Ia) sadrže spojeve A1, A2, A3 i A4:

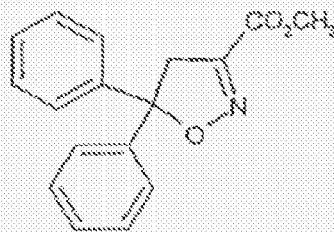


Broj	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	n
(A1)	CH ₃	CF ₃	H	CH ₃	H	2
(A2)	CH ₃	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H	2
(A3)	CH ₃	CF ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	2
(A4)	CH ₃	CF ₃	H	CH ₂ CH ₃	H	2

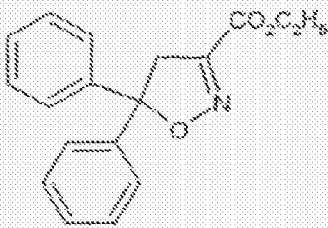
Prednost se također daje herbicidnom sredstvu koje kao zaštitno sredstvo sadrži jedan ili više spojevi iz skupine koja obuhvaća spojeve mefenpir-dietil (B1.1), oksabetrinil (B3.1), fluskofenim (B3.2), fenklorim (B3.3), flurazol (B3.4), klokvintocet-meksil (B3.5), diklorid (B3.6), benoksakor (B3.7), furilazol (B3.8) i spojeve B2.1, B2.2, B2.3, B5.1, B5.2, B5.3, B5.4, B5.5, B5.6 i B5.7:



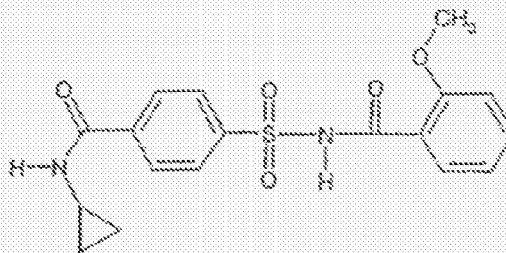
(B2.1)



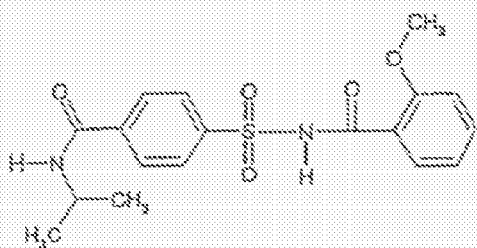
(B2.2)



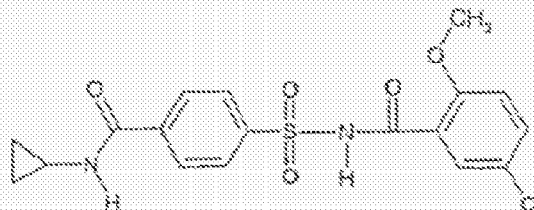
(B2.3)



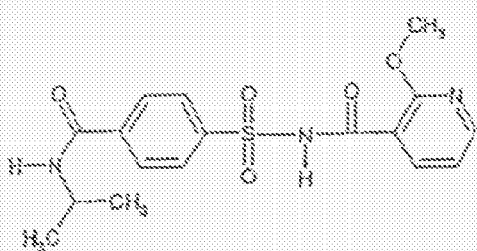
(B5.1)



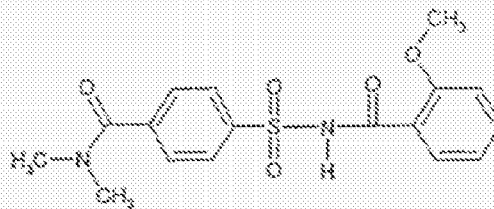
(B5.2)



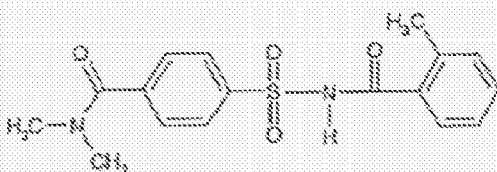
(B5.3)



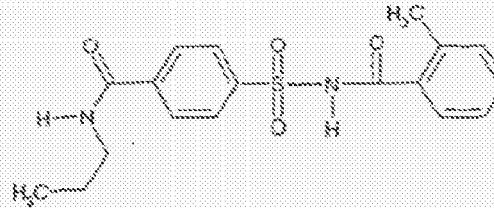
(B5.4)



(B5.5)



(B5.6)



(B5.7)

Posebnu prednost daje se herbicidnim sredstvima koja sadrže slijedeće kombinacije dvaju spojeva (A)+(B):

(A1)+(B1.1), (A1)+(B2.1), (A1)+(B2.2), (A1)+(B2.3), (A1)+(B3.1), (A1)+(B3.2), (A1)+(B3.3), (A1)+(B3.4),
 (A1)+(B3.5), (A1)+(B3.6), (A1)+(B3.7), (A1)+(B3.8), (A1)+(B5.1), (A1)+(B5.2), (A1)+(B5.3), (A1)+(B5.4),
 (A1)+(B5.5), (A1)+(B5.6), (A1)+(B5.7);

(A2)+(B1.1), (A2)+(B2.1), (A2)+(B2.2), (A2)+(B2.3), (A2)+(B3.1), (A2)+(B3.2), (A2)+(B3.3), (A2)+(B3.4),
 (A2)+(B3.5), (A2)+(B3.6), (A2)+(B3.7), (A2)+(B3.8), (A2)+(B5.1), (A2)+(B5.2), (A2)+(B5.3), (A2)+(B5.4),
 (A2)+(B5.5), (A2)+(B5.6), (A2)+(B5.7);

(A3)+(B1.1), (A3)+(B2.1), (A3)+(B2.2), (A3)+(B2.3), (A3)+(B3.1), (A3)+(B3.2), (A3)+(B3.3), (A3)+(B3.4),
 (A3)+(B3.5), (A3)+(B3.6), (A3)+(B3.7), (A3)+(B3.8), (A3)+(B5.1), (A3)+(B5.2), (A3)+(B5.3), (A3)+(B5.4),
 (A3)+(B5.5), (A3)+(B5.6), (A3)+(B5.7);

(A4)+(B1.1), (A4)+(B2.1), (A4)+(B2.2), (A4)+(B2.3), (A4)+(B3.1), (A4)+(B3.2), (A4)+(B3.3), (A4)+(B3.4),
 (A4)+(B3.5), (A4)+(B3.6), (A4)+(B3.7), (A4)+(B3.8), (A4)+(B5.1), (A4)+(B5.2), (A4)+(B5.3), (A4)+(B5.4),
 (A4)+(B5.5), (A4)+(B5.6), (A4)+(B5.7).

Spojevi, koji su ovdje navedeni kao zaštitna sredstva (antidot), smanjuju ili potiskuju fitotoksične učinke koji se mogu pojaviti kod upotrebe herbicidnih aktivnih tvari formule (I) u kulturama korisnih biljaka, a da pri tome bitno ne štete učinkovitosti tih herbicidnih aktivnih tvari protiv korova. Time se može vrlo značajno proširiti područje upotrebe sadašnjih sredstava za zaštitu bilja i to npr. na kulture kao što su pšenica, ječam, riža i kukuruz, u kojima do sada upotreba herbicida nije bila moguća ili je bila samo ograničena, to jest s nižim doziranjima i s uskim opsegom djelovanja.

Herbicidne aktivne tvari i spomenuta zaštitna sredstva mogu se aplicirati zajedno (kao gotova formulacija ili postupkom miješanja u spremniku) ili bilo kojim uzastopnim redoslijedom. Maseni omjer zaštitnog sredstva prema herbicidnoj aktivnoj tvari može se mijenjati unutar širokih granica i on je ponajprije u području od 1:100 do 100:1, naročito od 1:10 do 10:1. U svakom slučaju optimalne količine herbicidne aktivne tvari i zaštitnog sredstva ovise o tipu upotrijebljene herbicidne aktivne tvari ili o upotrijebljenom zaštitnom sredstvu, kao i o vrsti biljke koju se želi obraditi i od slučaja do slučaja se može utvrditi jednostavnim, rutinskim prethodnim pokusima.

Kombinacije prema izumu upotrebljavaju se ponajprije za suzbijanje neželjenog korova u kulturama kukuruza i žitarica, npr. pšenice, raži, ječma, zobi, riže, sirka, te pamuka, šećerne repe, šećerne trske i soje, ponajprije žitarica, riže i kukuruza.

Zaštitna sredstva upotrijebljena prema izumu mogu se, ovisno o njihovim svojstvima, upotrijebiti za prethodnu obradu sjemena biljaka kultura (namakanje sjemena) ili se prije sadnje stavljaju u brazde za sadnju ili se apliciraju zajedno s herbicidom prije ili nakon izbijanja biljaka.

Obrada prije izbijanja uključuje kako obradu oranice prije sadnje, tako također i obradu zasijanc, ali još neobraštene oranice. Prednost se daje zajedničkoj aplikaciji s herbicidom. U tu svrhu se mogu upotrijebiti mješavine u spremniku ili gotove formulacije.

Potrebne primjenske količine zaštitnog sredstva mogu se, ovisno o indikacijama i o upotrijebljenoj herbicidnoj aktivnoj tvari, kretati u širokim granicama i one su u pravilu u području od 0,001 do 5 kg, ponajprije od 0,005 do 0,5 kg aktivne tvari po hektaru.

Predmet predloženog izuma stoga također i postupak za zaštitu biljaka kulture od fitotoksičnih sporednih učinaka herbicida formule (I), koji je karakteriziran time da se kao antidot učinkovitu količinu jednog ili više spojeva komponente B aplicira prije, nakon ili istovremeno s herbicidnom aktivnom tvari A formule (I) na biljke, na sjeme biljaka ili na oranicu.

Kombinacija herbicida i zaštitnog sredstva prema izumu može se također upotrijebiti za suzbijanje korova u kulturama poznatih biljaka koje su promijenjene genskom tehnikom ili koje će se još razviti tom tehnikom. Transgene biljke odlikuju se u pravilu s posebno povoljnim svojstvima, na primjer s otpornošću prema određenim sredstvima za zaštitu bilja, otpornošću prema biljnim bolestima ili uzročnicima biljnih bolesti, kao što su određeni insekti ili mikroorganizmi kao gljivice, bakterije ili virusi. Druga posebna svojstva odnose se npr. na kvalitetu uroda u pogledu količine, kvalitete, sposobnosti za skladištenje, sastava i posebnih sastojaka. Tako su poznate transgene biljke s povišenim sadržajem škroba ili s promijenjenom kvalitetom škroba ili takove koje imaju drugačiji sastav masnih kiselina uroda.

Kombinacije prema izumu primjenjuju se ponajprije u gospodarski važnim kulturama transgenih korisnih biljaka, npr. žitarica kao što su pšenica, ječam, raž, zob, proso, riža, manioka i kukuruz, ili također u kulturama šećerne repe, šećerne trske, pamuka, soje, repice, krumpira, rajčice, graška i drugih vrsta povrća.

5 Kod primjene kombinacije prema izumu u transgenim kulturama, osim učinaka koji se mogu opaziti i u drugim kulturama protiv korova, često se pojavljuju učinci koji su specifični za aplikaciju u dotičnoj transgenoj kulturi, na primjer promijenjen ili posebno proširen spektar korova koji se može suzbiti, promijenjene primjenske količine koje se mogu upotrijebiti za aplikaciju/ ponajprije dobra mogućnost kombiniranja s herbicidima protiv kojih je transgena kultura rezistentna, kao i utjecaj na rast i prinos transgene biljne kulture.

10 Predmet izum je stoga također i upotreba kombinacije prema izumu za suzbijanje korova u transgenim biljnim kulturama.

15 Zaštitno sredstvo komponente B i njegove kombinacije s jednim ili više navedenih herbicidno aktivnih tvari formule (I) mogu se formulirati na različite načine ovisno o zadanim biološkim i/ili kemijsko/fizičkim parametrima. Kao mogućnosti formuliranja u obzir dolaze na primjer: prah za prskanje (WP), emulzijski koncentrat (EC), prah topiv u vodi (SP), koncentrat topiv u vodi (SL), koncentrirane emulzije (BW), kao emulzije ulja u vodi i emulzije vode u ulju, otopine ili emulzije za prskanje, suspenzije kapsula (CS), disperzije na osnovi ulja ili vode (SC), suspo-emulzije, suspenzijski koncentri, praškasta sredstva (DP), otopine koje se miješaju s uljem (OL), sredstva za namakanje, 20 granulati (GR) u obliku mikrogranulata, granulata za prskanje, prevučeni granulata i apsorpcijskih granulata, granulati za aplikaciju u tlu, odnosno za aplikaciju posipavanjem, granulati topivi u vodi (SG), granulati koji se mogu dispergirati u vodi (WG), ULV formulacije, mikrokapsule i voskovi.

25 Ti pojedinačni tipovi formulacija su načelno poznati i opisani su na primjer u: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", svezak 7, C. Hauser Verlag München, 4. izdanje, 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N. Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3. izdanje, 1979, G. Goodwin Ltd. London.

30 Prema potrebi potrebna pomoćna sredstva za formulacije, kao što su inertni materijali, tenzidi, otapala i daljnji dodaci, su također poznati i opisani su npr. u: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2. izdanje, Darland Books, Caldwell N. J., H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2. izdanje, J. Wiley & Sons, N. Y. ; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2. izdanje, Interscience, N. Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Hood, "Enciklopedija of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schonfeldt, "Grenzflächenaktive Athilenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", svezak 7, C. Hauser Verlag München, 4. izdanje, 1986.

35 Na osnovi ovih formulacija mogu se također proizvesti i kombinacije s drugim tvarima koje su učinkovite kao zaštitna sredstva za biljke, kao što su insekticidi, akaricidi, herbicidi, fungicidi, kao i sa zaštitnim sredstvima, gnojivima i/ili sredstvima za regulaciju rasta, npr. u obliku gotove formulacije ili kao mješavine za spremnik.

40 Prahovi za prskanje su pripravnici koji se mogu jednoliko dispergirati u vodi, koji pored aktivne tvari i osim sredstva za razrjeđivanje ili inertnog materijala, sadrže još i tenzide ionske i/ili neionske vrste (sredstvo za kvašenje, sredstvo za dispergiranje), npr. poli-oksetilirane alkilfenole, poliooksetilirane masne alkohole, poliooksetilirane masne amine, poliglikol eter sulfate masnih alkohola, alkansulfonate, alkilbenzolsulfonate, lignin-sulfonsku kiselinu natrij, 2,2'-dinaftilmelan-6,6'-disulfonsku kiselinu natrij, dibutil-naftalin-sulfonsku kiselinu natrij ili također oleoil 45 -metiltaurinsku kiselinu natrij. Za proizvodnju praha za prskanje herbicidno aktivne tvari se, na primjer, fino usitne u uobičajenim uređajima, kao što su mlinovi čekićari, mlinovi s puhanjem ili s mlazom zraka i pomiješaju se istovremeno ili kasnije s pomoćnim sredstvima za formulacije.

50 Emulzijski koncentri se mogu proizvesti npr. otapanjem aktivne tvari u organskom otapalu kao što je butanol, cikloheksanon, dimetilformamid, ksilol ili također ugljikovodici višeg vrelišta kao što su zasićeni ili nezasićeni alifati ili alicikli, aromati ili mješavine organskih otapala s dodatkom jednog ili više tenzida ionske ili neionske naravi (emulgatori). Kao emulgatori se mogu upotrijebiti na primjer: kalcijeve soli alkilaril-sulfonske kiseline, kao Ca-dodecilbenzolsulfonat, ili neionski emulgatori, kao poliglikol esteri masnih kiselina, alkil-arilpoliglikol eter, poliglikol eteri masnih alkohola, kondenzacijski proizvodi propilenoksid-etilen-oksida, alkilpolieter, sorbitan ester, kao 55 sorbitan ester masne kiseline ili polioksietilensorbitan ester, kao polioksi-etilensorbitan ester masne kiseline.

Praškasta sredstva dobiju se općenito mljevenjem aktivne tvari s vrlo usitnjenim krutim tvarima, kao što je npr. talk, prirodne gline, kao kaolin, bentonit i pirofilit, ili dijatomejska zemlja.

60 Suspenzijski koncentri mogu biti na osnovi vode ili na osnovi ulja. Oni se mogu proizvesti, na primjer, mokrim mljevenjem pomoću uobičajenih kugličnih mlinova i prema potrebi s dodatkom tenzida, kao što su npr. oni koji su već navedeni kod drugih tipova formulacija.

Emulzije, npr. emulzije ulja u vodi (EW), mogu se proizvesti, na primjer, pomoću mješalice, koloidnog mlina ili statičke mješalice uz upotrebu vodenih organskih otapala i prema potrebi tenzida, kao što su npr. oni koji su već navedeni kod drugih tipova formulacija.

5 Granulati se mogu proizvesti propuštanjem aktivne tvari na granuliranom apsorpcijskom inertnom materijalu kroz mlaznicu ili nanošenjem koncentrata aktivne tvari pomoću ljepila, npr. polivinilalkohola, poliakrilne kiseline natrija ili također mineralnih ulja na površinu nosača kao što je pijesak, kaolinit ili granulirani inertni materijal. Po želji, prikladne aktivne tvari mogu se također granulirati u uređajima za granuliranje koji su uobičajeni za proizvodnju gnojiva u mješavinama s gnojivima.

10 Granulati koji se mogu dispergirati u vodi proizvode se u pravilu uobičajenim postupcima, kao što je sušenje raspršivanjem, granuliranje u vibracijskim slojevima, granuliranje u tanjurastim uređajima, miješanje u mješalicama velike brzine i ekstrudiranje bez krutog inertnog materijala.

15 Za proizvodnju granulata u tanjurastim uređajima, protočnim slojevima, ekstrudiranjem i raspršivanjem vidi npr. u "Spray-Drying Handbook", 3. izd., 1979, G. Goodwin Ltd., London; J. E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, str. 147 i dalje; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5. izd., McGraw-Hill, New York 1973, str. 8-57.

20 Za daljnje pojedinosti o formuliranju zaštitnih sredstava za biljke vidi npr. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, str. 81-96 i J.D. Frey, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5. izd., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, str. 101-103.

25 Agrokemijske formulacije sadrže u pravilu 0,1 do 99 mas. %, naročito 0,1 do 95 mas. % aktivne tvari iz skupine B ili mješavine herbicid/antidota i aktivne tvari (I)/B i 1 do 99,9 mas. %, naročito 5 do 99,8 mas. % krutog ili tekućeg dodatka i 0 do 25 mas. %, naročito 0,1 do 25 mas. % tenzida.

30 U prahovima za prskanje koncentracija aktivne tvari iznosi npr. pribl. 10 do 90 mas. %, a ostatak do 100 mas. % se sastoji iz uobičajenih sastojaka formulacije. Kod emulzijskih koncentrata koncentracija aktivne tvari iznosi pribl. 1 do 80 mas. %, Praskaste formulacije sadrže pribl. 1 do 20 mas. % aktivne tvari, a otopine za prskanje sadrže pribl. 0,2 do 20 mas. % aktivne tvari. Kod granulata, kao što su granulati koji se mogu dispergirati u vodi, sadržaj aktivne tvari djelomično ovisi o tome je li aktivan spoj prisutan u tekućem ili krutom obliku. U pravilu, kod granulata koji se mogu dispergirati u vodi sadržaj aktivne tvari je između 10 i 90 mas. %.

35 Osim toga navedene formulacije aktivne tvari sadrže prema potrebi u svakom slučaju uobičajena sredstva za prijanjanje, kvašenje, dispergiranje, emulgiranje, penetraciju, konzerviranje, sredstva za zaštitu od smrzavanja, otapala, punila, nosače i bojila, sredstva protiv stvaranja pjene, inhibitore hlapljenja i sredstva za regulaciju pH vrijednosti i podešavanje viskoznosti.

40 S vanjskim uvjetima kao što su, između ostalog, temperatura, vlaga, vrsta upotrijebljenog herbicida, mijenja se potrebna primjenska količina herbicida formule (I). Ona se može mijenjati u širokim granicama, npr. između 0,001 i 10,0 kg/ha ili više aktivne tvari, međutim ona je ponajprije između 0,005 i 5 kg/ha.

Slijedeći primjeri služe za objašnjenje izuma:

45

A. Primjeri formulacija

a) Praskaste sredstvo se dobije tako da se 10 mas. dijelova spoja iz skupine B ili mješavine aktivnih tvari iz herbicidne aktivne tvari formule (I) i spoja skupine B pomiješa s 90 mas. dijelova talka kao inertnog materijala i usitni se u udarnom mlinu.

50 b) Prah koji se može lako dispergirati u vodi, odnosno o vlazi vi prah dobije se tako da se 25 mas. dijelova spoj a iz skupine B ili mješavine aktivnih tvari iz herbicidne aktivne tvari formule (I) i spoja skupine B pomiješa sa 64 masena dijela kvarca koji sadrži kaolin kao inertnim materijalom, 10 masenih dijelova lignin-sulfonske kiseline kalija i 1 mas. dijelom oleoilmetiltaurinske kiseline natrija kao sredstva za kvašenje i dispergiranje i samelje se u palčastom mlinu.

55 c) Koncentrat koji se može lako dispergirati ili suspendirati u vodi dobije se tako da se 20 masenih dijelova dijelova spoja iz skupine B ili mješavine aktivnih tvari iz herbicidne aktivne tvari formule (I) i spoja skupine pomiješa sa 6 mas. dijelova alkil-fenolpoliglikol etera ([®]Triton X 207), 3 mas. dijela izo-tridekanol-poliglikol etera (8 EO) i 71 mas. dijelova parafinskog mineralnog ulja (s područjem vrelišta npr. pri pribl. 255 pa sve do iznad 277°C) i smelje se u tarnom kugličnom mlinu do veličine čestica ispod 5 mikrona.

60

- d) Emulzijski koncentrat se dobije iz 15 masenih dijelova spoja iz skupine B ili mješavine aktivnih tvari iz herbicidne aktivne tvari formule (I) i spoja skupine B, 75 mas. dijelova cikloheksanona kao otapala i 10 mas. dijelova oksetiliranog nonilfenola kao emulgatora.
- e) Granulat koji se može dispergirati u vodi dobije se tako da se 75 masenih dijelova spoja iz skupine B ili mješavine aktivnih tvari iz herbicidne aktivne tvari formule (I) i spoja skupine B pomiješa s 10 mas. dijelova lingninsulfonske kiseline kalcija, 5 mas. dijelova natrijevog lauril sulfata, 3 mas. dijela polivinilalkohola i 7 mas. dijelova kaolina, samelje se u palčastom mlinu i prah se granulira u oscilatoru prskanjem vode kao tekućine za granuliranje.
- f) Granulat koji se može dispergirati u vodi dobije se također i tako da se 25 masenih dijelova spoja iz skupine B ili mješavine aktivnih tvari iz herbicidne aktivne tvari formule (I) i spoja skupine B, 5 mas. dijelova 2,2'-dinaftilmetan -6,6'-disulfonska kiselina natrija, 2 mas. dijela oleilmetiltaurinska kiselina natrija, 1 mas. dio polivinilalkohola, 17 mas. dijelova kalcijevog karbonata i 50 mas. dijelova vode homogenizira u mlinu za koloidne i prethodno usitni, zatim se samelje u kugličnom mlinu i tako dobivenu suspenziju se usitni u tornju za prskanje pomoću mlaznice za jednu tvar i osuši.

15 B. Biološki primjeri

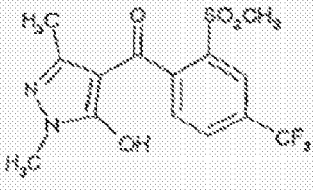
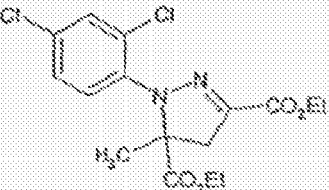
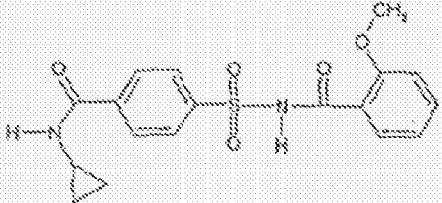
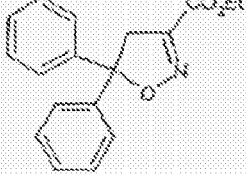
Pokus nakon izbijanja

Sjemenke korisnih biljaka stavljene su u zemlju na otvorenom i pokrivene sa zemljom. U stadiju od tri lista, to jest otprilike tri tjedna nakon početka izbijanja, biljke su obrađene s herbicidima i zaštitnim sredstvom formuliranim kao emulzijski koncentrat ili kao prah za posipavanje u obliku vodene disperzije ili suspenzije, odnosno emulzije s primjenskom količinom vode preračunatom tako da je dobiveno 300 do 800 l/ha u različitim doziranjima na zelenc dijelove biljaka.

Očno ocjenjivanje oštećenja korisnih biljaka izvršeno je 14 dana nakon obrade. Rezultati pokazuju da se s upotrebom sredstva prema izumu, koje sadrži herbicid i zaštitno sredstvo, oštećenje korisnih biljaka može značajno smanjiti u usporedbi s upotrebom samog herbicida. Ovisno o primijenjenoj količini, vrsti korisnih biljaka i o vrsti sredstva prema izumu, oštećenja se mogu smanjiti sve do 100% u usporedbi s upotrebom samog herbicida.

U slijedećim tablicama prikazani su rezultati pokusa provedenih s herbicidnim sredstvom prema izumu koje sadrži herbicid i zaštitno sredstvo. Tablica 2 pokazuje smanjenje oštećenja biljaka kulture pšenice pri upotrebi sredstva prema izumu u usporedbi s upotrebom samog herbicida. Tablica 3 pokazuje smanjenje oštećenja biljaka kulture različitih sorti kukuruza pri upotrebi sredstva prema izumu u usporedbi s upotrebom samog herbicida.

Tablica 1

<p>Struktura</p>  <p>Herbicid A2</p>	<p>Struktura</p>  <p>Zaštitno sredstvo B.1.1</p>
 <p>Zaštitno sredstvo B.5.1</p>	 <p>Zaštitno sredstvo B.2.3</p>

Tablica 2

Spoj	Doziranje [g ai/ha]	Smanjenje oštećenja na pšenici
A2 + B1.1	75+15	-56%

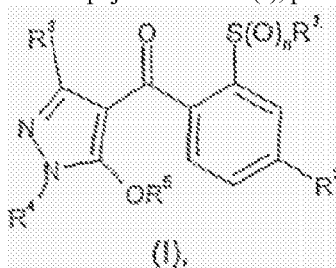
Tablica 3

Spoj	Doziranje [g ai/ha]	Smanjenje oštećenja na pšenici
A2 + B5.1	200+100	-100% (sorta "DEA")
A2 + B2.3	150+150	-100% (sorta "HELIX")

5 PATENTNI ZAHTJEVI

1. Herbicidno sredstvo, **naznačeno time**, da ono sadrži

A) herbicidno učinkovitu količinu jednog ili više spojeva formule (I), prema potrebi također u obliku njihovih soli,



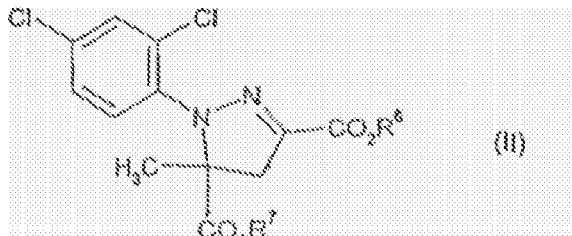
u kojoj formuli

R¹ je metil ili etil;R² trifluorometil, fluor, klor ili brom;R³ vodik ili metil;R⁴ metil ili etil;R⁵ je vodik, metilsulfonyl, etilsulfonyl, n-propil-sulfonyl, fenilsulfonyl, 4-metil fenilsulfonyl, benzil, benzoilmetil, nitrobenzoilmetil ili 4-fluorbenzoilmetil i

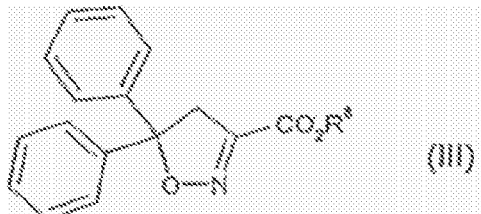
n je 0, 1, ili 2; i

B) količinu najmanje jednog spoja koja djeluje kao antidot (komponenta B) iz skupina B1 do B6 koje čine:

B1: spojevi formule II,

u kojoj R⁶ i R⁷ međusobno neovisno predstavljaju vodik ili (C₁-C₄)-alkil;

B2: spojevi formule III,

u kojoj R⁸ predstavlja vodik ili (C₁-C₄)-alkil;

B3: oksabetrinil, fluksofenim, fenklorim, flurazole, klokvintocet-meksil, diklormid, benoksakor, furilazol, 4-dikloroacetil-1-oksa-4-aza-spiro[4,5]dekan (AD-67);

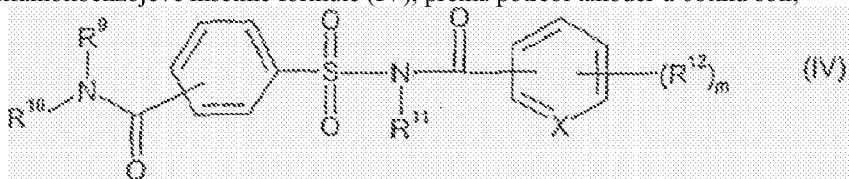
B4: anhidrid 1,8-naftalne kiseline, metil-difenil-metoksiacetat, cijanometoksiimino(fenil)acetonitril (ciometrinil), 2-diklorometil-2-metil-1,3-dioksolan (MG-191), N-(4-metilfenil)-N'-(1-metil-1-feniletil)urea (dimron),

1-[4-(N-2-metoksibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea, 1-[4-(N-2-metoksibenzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetil-urea,

1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea, 1-[4-(N-naftoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea, 1-(etoksi karbonil)etil 3,6-diklor-2-metoksibenzoat (laktidiklor),

kao i njihove soli i esteri, ponajprije (C₁-C₈), 3-dikloroacetil-2,2,5-trimetiloksazolidin, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-(1,3-dimetil-but-1-il)-ester, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-4-alil-oksi-butil ester, (5-klor-8-kino

linoksi)octena kiselina-4-alil-oksi-prop-2-il ester, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-etil ester, (5-klor-8-kino linoksi)octena kiselina-metil ester, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-alil ester, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-2-(2-propiliden-iminoksi)-1-etil ester, (5-klor-8-kinolinoksi)octena kiselina-2-okso-prop-1-il ester, B5: amidi acilsulfamoilbenzojeve kiseline formule (IV), prema potrebi također u obliku soli,



u kojoj

X je CH ili N;

R⁹ vodik, (C₁-C₆)-alkil, (C₃-C₆)-cikloalkil, (C₂-C₆)-alkenil, (C₂-C₆)-alkinil, pri čemu su posljednja četiri navedena radikala prema potrebi supstituirana s jednim ili više jednakih ili različitih supstituenata iz skupine koju čine halogen, (C₁-C₆)-alkoksi, (C₁-C₆)-haloalkoksi, (C₁-C₂)-alkilsulfimil, (C₁-C₂)-alkilsulfonil, (C₃-C₆)-cikloalkil, (C₁-C₄)-alkoksikarbonil, (C₁-C₄)-alkilkarbonil, a u slučaju cikličkog ostatka također i (C₁-C₄)-alkil i (C₁-C₄)-haloalkil;

R¹⁰ je vodik, (C₁-C₆)-alkil, (C₂-C₆)-alkenil, (C₂-C₆)-alkinil, pri čemu su posljednja tri navedena radikala prema potrebi supstituirana s jednim ili više jednakih ili različitih supstituenata iz skupine koju čine halogen, (C₁-C₄)-alkil, (C₁-C₄)-alkoksi i (C₁-C₄)-alkiltio, ili

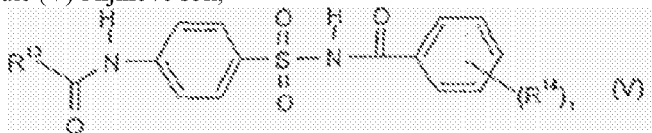
R⁹ i R¹⁰ zajedno s dušikovim atomom koji ih nosi tvore piroolidinilni ili piperidinilni ostatak;

R¹¹ je vodik, (C₁-C₄)-alkil, (C₂-C₄)-alkenil ili (C₁-C₄)-alkinil;

R¹² su jednaki ili različiti i predstavljaju halogen, ni tro, (C₁-C₄)-alkil, (C₁-C₄)-haloalkil, (C₁-C₄)-halo-alkoksi, (C₁-C₄)-alkoksi, cijano, (C₁-C₄)-alkiltio, (C₁-C₄)-alkilsulfimil, (C₁-C₄)-alkilsulfonil,

m je 0, 1 ili 2;

B6: N-acilsulfonamidi formule (V) i njihove soli,



u kojoj

R¹³ je vodik, (C₁-C₆)-alkil, (C₃-C₆)-cikloalkil, pri čemu svaki od dva posljednja navedena radikala nije supstituiran ili je supstituiran s jednim ili više supstituenata iz skupine koju čine halogen, (C₁-C₄)-alkoksi, halogen-(C₁-C₆)-alkoksi i (C₁-C₄)-alkiltio, a u slučaju cikličkog ostatka također i (C₁-C₄)-alkil i (C₁-C₄)-haloalkil;

R¹⁴ je halogen, (C₁-C₄)-alkil, (C₁-C₄)-halogenalkil, kao trifluormetil, halogen-(C₁-C₄)-alkoksi, (C₁-C₄)-alkoksi ili (C₁-C₄)-alkiltio,

t je 1 ili 2,

uključiv njihove stereoisomere i njihove soli koje se mogu upotrijebiti u poljoprivredi.

2. Herbicidno sredstvo prema zahtjevu 1, **naznačeno time**, da

R¹ je metil;

R² je trifluormetil;

R³ je vodik ili metil;

R⁴ je metil ili etil;

R⁵ je vodik i

n je 2.

3. Herbicidno sredstvo prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačeno time**, da maseni omjer između herbicida i zaštitnog sredstva iznosi 1:100 do 100:1.

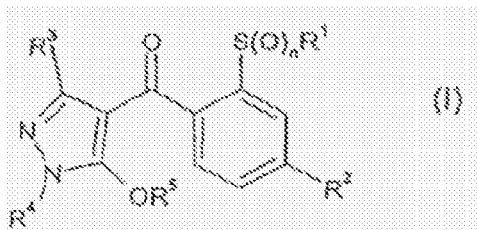
4. Postupak za suzbijanje korova u kulturama korisnih biljaka, **naznačen time**, da se herbicidno učinkovitu količinu kombinacije herbicida i zaštitnog sredstva prema jednom ili više zahtjeva 1 do 3 aplicira na biljke korova, na biljke, na sjeme biljaka ili na površinu na kojoj rastu biljke.

5. Postupak prema zahtjevu 4, **naznačen time**, da su biljke iz skupine koju čine kukuruz, pšenica, raž, ječam, zob, riža, sirak, pamuk, šećerna trska i soja.

6. Postupak prema zahtjevu 4 ili 5, **naznačen time**, da su biljke genetski promijenjene.

SAŽETAK

Izum se odnosi na herbicidna sredstva koja sadrže herbicidne spojeve formule (I)



5

i spoj koji djeluje kao zaštitno sredstvo. U formuli (I) simboli R^1 do R^4 predstavljaju vodik, halogen, alkil i halogen alkil.