



(19) **UA** (11) **81 267** (13) **C2**
 (51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
 УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
 ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: а200503739, 01.10.2003

(24) Дата начала действия патента: 25.12.2007

(30) Приоритет: 19.10.2002 EP 02023436.5

(46) Дата публикации: 25.12.2008A01N 43/56
 20060101AFI20070115BMUA A01N
 39/00 20060101CLI20070411RHUA
 C07D 231/06
 20060101ALI20070411BHUA C07C
 69/74 20060101ALI20070411BHUA

(86) Заявка PCT:
 PCT/EP2003/010898, 20031001

(72) Изобретатель:

Хакер Ервин, DE,
 Байрингер Германн, DE,
 Хуфф Ганс Филипп, DE,
 Виллмс Лотар, DE

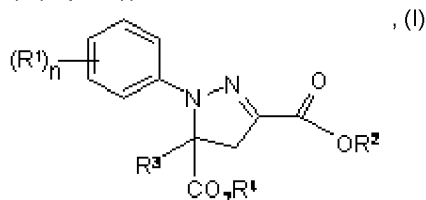
(73) Патентовладелец:

БАЙЕР КРОПСАЙЕНС ГМБХ, DE

(54) ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНИЛПИРАЗОЛИНКАРБОКСИЛАТОВ ДЛЯ УСИЛЕНИЯ ДЕЙСТВИЯ
 АРИЛОКСИФЕНОКСИПРОПИОНАТНЫХ ГЕРБИЦИДОВ ПРИ БОРЬБЕ С СОРНЯКАМИ

(57) Реферат:

Применение фенилпиразолинкарбоксилатов
 формулы (I) или их солей:



где

где R¹, R², R³, R⁴ и n определен в описании, и
 одного или нескольких
 арилоксифеноксипропионатных гербицидов или их
 солей, приемлемых для использования в сельском
 хозяйстве, для усиления борьбы с сорняками.

Официальный бюлетень "Промышленная
 собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные
 модели, топографии интегральных микросхем",
 2008, N 21, 25.12.2008. Государственный
 департамент интеллектуальной собственности
 Министерства образования и науки Украины.

UA 81267 C2

UA 81267 C2



(19) **UA** (11) **81 267** (13) **C2**
(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: a200503739, 01.10.2003

(24) Effective date for property rights: 25.12.2007

(30) Priority: 19.10.2002 EP 02023436.5

(46) Publication date: 25.12.2008A01N 43/56
20060101AFI20070115RMUA A01N
39/00 20060101CLI20070411RHUA
C07D 231/06
20060101ALI20070411BHUA C07C
69/74 20060101ALI20070411BHUA

(86) PCT application:

PCT/EP2003/010898, 20031001

(72) Inventor:

Hacker Erwin, DE,
Beiringer Hermann, DE,
Huff Hans Philipp, DE,
Willms Lothar, DE

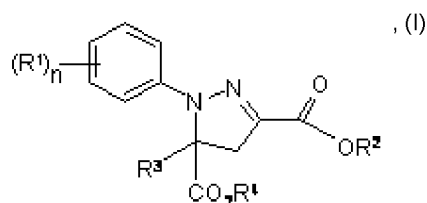
(73) Proprietor:

BAYER CROPSCIENCE GMBH, DE

(54) **USE OF PHENYL-PYRAZOLINECARBOXYLATES FOR ENHANCING EFFECT OF
ARYLOXYPHENOXYPROPIONATE HERBICIDES WHILE CONTROLLING WEEDS**

(57) Abstract:

Combinations of a compound of formula (I) or a salt thereof. In which R¹, R², R³, R⁴ and n are as defined in the description, and one or more aryloxyphenoxypropionate herbicides or agriculturally acceptable salts thereof are useful for increasing weed control.



Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2008, N 21, 25.12.2008. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **81 267** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
а200503739, 01.10.2003

(24) Дата набуття чинності: 25.12.2007

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 19.10.2002 EP 02023436.5

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 25.12.2008A01N 43/56 20060101ALI20070115RMUA A01N 39/00 20060101CLI20070411RHUA C07D 231/06 20060101ALI20070411BHUA C07C 69/74 20060101ALI20070411BHUA

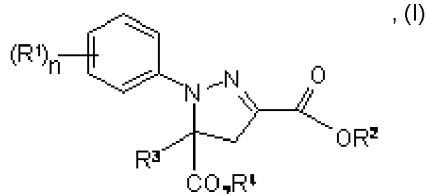
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
PCT/EP2003/010898, 20031001

(72) Винахідник(и):
Хакер Ервін, DE,
Баїрінгер Германн, DE,
Хуфф Ганс Філіпп, DE,
Віллмс Лотар, DE

(73) Власник(и):
БАЙЕР КРОПСАЄНС ГМБХ, DE

(54) ЗАСТОСУВАННЯ ФЕНІЛПІРАЗОЛІНКАРБОКСИЛАТІВ ДЛЯ ПОСИЛЕННЯ ДІЇ АРИЛОКСИФЕНОКСИПРОПІОНАТНИХ ГЕРБІЦИДІВ ПРИ БОРОТЬБІ З БУР'ЯНАМИ

(57) Реферат:
Застосування фенілпіразолінкарбоксилатів формули (I) або їх солей:



де
де R¹, R², R³, R⁴ та n визначено в описі, і одного або декількох арилоксифеноксипропіонатних гербіцидів або їх солей, прийнятних для використання у сільському господарстві, для посилення боротьби з бур'янами.

UA 81267 C2

UA 81267 C2

Опис винаходу

Винахід належить до технічної галузі застосування у поєднанні гербіцидів і сафенерів для захисту врожаю, зокрема, комбінації арилоксифеноксипропіонатних гербіцидів та специфічних сафенерів, що є особливо прийнятними для селективного контролю шкідливих рослин в посівах сільськогосподарських культур.

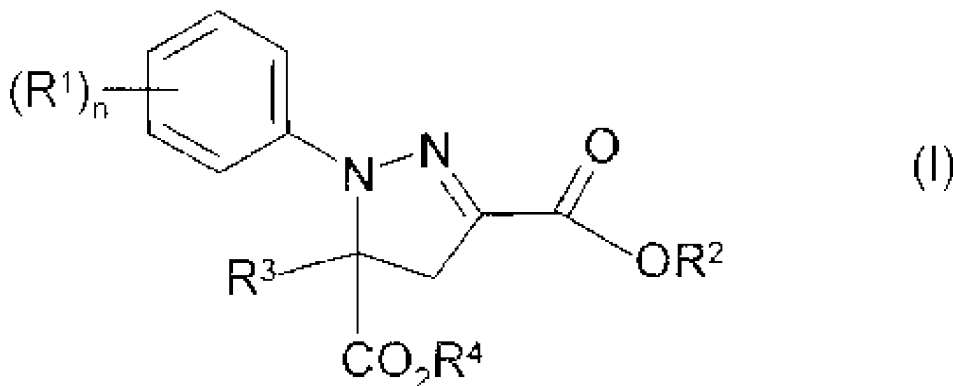
Арилоксифеноксипропіонатні гербіциди - це клас сполук, що, як відомо, прийнятні для використання з різними гербіцидними цілями. Ці гербіциди включають, наприклад, гербіциди, такі як клодінафоп-пропаргіл, цигалофоп-бутил, диклофоп, диклофоп-метил, феноксапроп-Р-етил, флуазіфоп, флуазіфоп-бутил, флуазіфоп-Р-бутил, галоксіфоп, галоксіфоп-етотил, галоксіфоп-Р-метил, пропаквізафоп, квізалофоп, квізалофоп-етил, квізалофоп-Р, квізалофоп-Р-етил і квізалофоп-Р-тефурил, кожен з яких відомий, [наприклад, з Pesticide Manual 12th edition (British Crop Protection Council), 2000; cf. EP 0083556, US 4713109, US 4894085, US 4897481, EP 302203, DE 2136828, DE 2223894, EP 0635996, GB 1599121, EP 52798, US 4545807 і GB 2042539].

Сполуки арилоксифеноксипропіонатного типу, що мають гербіцидну активність, як правило, використовуються після появи сходів для контролю злакових бур'янів в посівах зернових культур, таких як рис, пшениця і ячмінь, або для різних широколистяних сільськогосподарських культур, і можуть бути застосовані у відносно низьких концентраціях. Однак, ці сполуки не завжди повністю сумісні з деякими важливими сільськогосподарськими рослинами і в деяких випадках ушкодження, яких гербіциди завдають сільськогосподарським рослинам при застосуванні їх в концентраціях, необхідних для контролю росту бур'янів, роблять цей гербіцид неприйнятним для контролю цілої низки видів бур'янів, що зустрічаються в певних сільськогосподарських культурах. Зменшення ушкоджень, які викликають гербіциди у сільськогосподарських культур, без відчутного зменшення гербіцидної активності можна досягти, застосовуючи захисні засоби, відомі як "сафенери" (пом'якшувачі), їх також інколи називають "антидоти" або "антагоністи".

Відомо, що сполуки типу арилоксифеноксипропіонатів, які мають гербіцидну активність, можуть бути застосовані у поєднанні з сафенерами, наприклад, як описано в EP 0635996 (US-5700758), яка розкриває, що фітотоксичні впливи гербіцидів, включаючи арилоксифеноксипропіонати, можуть бути пом'якшені за рахунок використання похідних 4,5-піразолін-3-карбонних складних ефірів, і, зокрема, особливо згадується поєднання феноксапроп-Р-етилену і мефенпір-діетилену.

Наразі ми показали, що, крім відомого захисного ефекту на сільськогосподарські культури, несподівано, застосування специфічних "антидотів" призвело до зростання рівня контролю певних важливих видів бур'янів (зокрема, наприклад, для *Alopecurus myosuroides*) шляхом використання арилоксифеноксипропіонатних гербіцидів. Цей ефект було також виявлено при поєднанні феноксапроп-Р-етилену і мефенпір-діетилену, поєднання яких не є новим, оскільки воно використовується комерційно. Такий вплив, однак, не був відомий до цих пір.

Відповідно, даний винахід забезпечує використання сполуки формули (I) або її солі (сполуки (B)):



в яких

(R¹)_n являє собою n радикалів R¹, де R¹ є однаковими або різними і являють собою галоген або (C₁-C₄)-галоалкіл, n є ціле число від 1 до 3,

R² є водень, (C₁-C₆)-алкіл, (C₁-C₄)-алкокси-(C₁-C₄)-алкіл, (C₃-C₆)-циклоалкіл, три-(C₁-C₄)-алкіл-силіл або три-(C₁-C₄)-алкіл-силілметил,

R³ - є водень, (C₁-C₆)-алкіл, (C₁-C₆)-галоалкіл, (C₂-C₆)-алкеніл, (C₂-C₆)-алкініл або (C₃-C₆)-циклоалкіл, і

R⁴ являє собою водень або (C₁-C₁₂)-алкіл,

для підвищення контролю бур'янів одним або кількома арилоксифеноксипропіонатними гербіцидами (A) або їх солями, прийнятними для використання в сільському господарстві.

Термін "арилоксифеноксипропіонатний гербіцид", як правило, використовують для того, щоб описати гербіциди з класу інгібіторів синтезу жирних кислот, зокрема, інгібіторів фермента ацетил-CoA карбоксилази (АССази) у рослин, і які також мають структурні особливості феноксипропіонату, заміщеного в фенільному кільці феноксигрупою або функціонально подібними арилокси- або гетероарилоксигрупами. Альтернативне визначення - це "(гетеро)арилоксифеноксипропіонатний гербіцид", включаючи складні ефіри і солі основних кислот. Кращими є кислоти, їх солі та їх складні ефіри, такі як (C₁-C₈)алкілестери, заміщені (C₁-C₈)алкілестери,

(C₁-C₈)алкенілестери або (C₂-C₈)алкінілестери, зокрема, (C₁-C₄)алкіл естери, (C₁-C₄)алкілестери, які заміщені одним або кількома радикалами, обраними з групи, що складається з галогену і (C₁-C₄)алкокси, або (C₂-C₄)алкеніл естерів або (C₂-C₄)алкініл естерів.

- 5 Переважно для використання в даному винаході арилоксифеноксипропіонатний гербіцид (A) обирається з групи, до складу якої входять:
- (A1) клодінафоп-пропаргіл(проп-2-ініл(R)-2-[4-(5-хлоро-3-флуоропіридин-2-ілокси)фенокси]пропіонат), або його солі,
- (A2) цигалофоп-бутил(бутил(R)-2-[4-(4-ціано-2-флуорофенокси)фенокси]пропіонат),
- 10 (A3) диклофоп ((RS)-[4-(2,4-дихлорофенокси)фенокси]пропіонова кислота), або її сіль,
- (A4) диклофоп-метил (метил (RS)-2-[4-(2,4-дихлорофенокси)фенокси]пропіонат),
- (A5) феноксапроп-Р-етил(етил(R)-2-[4-(6-хлоро-1,3-бензоксазол-2-ілокси)фенокси]пропіонат),
- (A6) феноксапроп-Р((P)-2-[4-(6-хлоро-1,3-бензоксазол-2-ілокси)фенокси]пропіонова кислота) або її солі,
- (A7) феноксапроп-етил(етил(RS)-2-[4-(6-хлоро-1,3-бензоксазол-2-ілокси)фенокси]пропіонат),
- 15 (A8) феноксапроп((RS)-2-[4-(6-хлоро-1,3-бензоксазол-2-ілокси)фенокси]пропіонова кислота) або її сіль,
- (A9) флуазіфоп ((RS)-2-[4-(5-трифлуорометил-2-піридилокси)фенокси]пропіонова кислота), або її сіль,
- (A10) флуазіфоп-бутил(бутил(RS)-2-[4-(5-трифлуорометил-2-піридилокси)фенокси]пропіонат),
- (A11) флуазіфоп-Р-бутил(бутил(R)-2-[4-(5-трифлуорометил-2-піридилокси)фенокси]пропіонат),
- (A12) галоксіфоп((RS)-2-[4-(3-хлоро-5-трифлуорометил-2-піридилокси)фенокси]пропіонова кислота), або її
- 20 сіль,
- (A13) галоксіфоп-Р((R)-2-[4-(3-хлоро-5-трифлуорометил-2-піридилокси)фенокси]пропіонова кислота), або її сіль,
- (A14) галоксіфоп-етотил (етоксиетил (RS)-2-[4-(3-хлоро-5-трифлуорометил-2-піридилокси)фенокси]пропаноат),
- 25 (A15) галоксіфоп-Р-метил(метил(R)-2-[4-(3-хлоро-5-трифлуорометил-2-піридилокси)фенокси]пропаноат),
- (A16) пропаквізафоп(2-ізопропіліденаміно-оксіетил(R)-2-[4-(6-хлорхіноксалін-2-ілокси)фенокси]пропіонат) або його сіль,
- (A17) квізалофоп((RS)-2-[4-(6-хлорхіноксалін-2-ілокси)фенокси]пропіонова кислота), або її сіль,
- (A18) квізалофоп-етил(етил(RS)-2-[4-(6-хлорхіноксалін-2-ілокси)фенокси]пропіонат),
- 30 (A19) квізалофоп-Р ((P)-2-[4-(6-хлорхіноксалін-2-ілокси)фенокси]пропіонова кислота), або її сіль,
- (A20) квізалофоп-Р-етил(етил(R)-2-[4-(6-хлорхіноксалін-2-ілокси)фенокси]пропіонат), і
- (A21) квізалофоп-Р-тефурил ((±)-тетрагідрофурфурил(R)-2-[4-(6-хлорхіноксалін-2-ілокси)фенокси]пропіонат).
- Бажаними арилоксифеноксипропіонатними гербіцидами є:
- (A1), (A2), (A4), (A5), (A10), (A11), (A14), (A15), (A16), (A18), (A20) і (A21).
- 35 Найбільш бажаними є арилоксифеноксипропіонатний гербіцид (A5).
- Далі наводяться визначення в формулі (I) для використання сполуки (B) у винаході:
- Переважно (R¹)_n являє собою п радикалів R¹, де R¹ однакові або різні, і кожен являє собою F, Cl, Br або CF₃.
- Переважно n становить 2 або 3.
- 40 Переважно R² є водень, або (C₁-C₄)-алкіл.
- Переважно R³ є водень, (C₁-C₄)-алкіл, (C₂-C₄)-алкеніл або (C₂-C₄)-алкініл.
- Переважно R⁴ є водень, або (C₁-C₈)-алкіл.
- Більш бажано, щоб (R¹)_n обирався з групи, що складається з 2,4-Cl₂, 2,4-Br₂, 2-CF₃-4-Cl та 2-Cl-4-CF₃.
- 45 Більш бажано, якщо R² є водень, або (C₁-C₄)-алкіл.
- Більш бажано, якщо R³ є водень, або (C₁-C₄)-алкіл.
- Більш бажано, якщо R⁴ є водень, або (C₁-C₄)-алкіл.
- Кращим є клас сполук (B) формули (I), де:
- (R¹)_n є п радикалів R¹, де R¹ однакові, або різні і кожен являє собою F, Cl, Br або CF₃,
- 50 п являє собою 2 або 3,
- R² є водень, або (C₁-C₄)-алкіл,
- R³ є водень, (C₁-C₄)-алкіл, (C₂-C₄)-алкеніл або (C₂-C₄)-алкініл, а
- R⁴ є водень, або (C₁-C₈)-алкіл.
- Ще кращий клас сполуки (B) формули (I), де:
- 55 (R¹)_n обирається з групи, що складається з 2,4-Cl₂, 2,4-Br₂, 2-CF₃-4-Cl і 2-Cl-4-CF₃,
- R² являє собою водень, або (C₁-C₄)-алкіл,
- R³ являє собою водень, або (C₁-C₄)-алкіл, і
- R⁴ являє собою водень, або (C₁-C₄)-алкіл.
- 60 Специфічні сполуки (B) формули (I), яким слід надати перевагу, наведено нижче в Таблиці 1:

Таблиця 1				
Сполука №	(R ¹) _n	R ²	R ³	R ⁴
(B1)	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
(B2)	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃

65

(B3)	2-CF ₃ -4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
(B4)	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₄ H ₉
(B5)	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	i-C ₄ H ₉
(B6)	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
(B7)	2-Cl-4-CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
(B8)	2-CF ₃ -4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
(B9)	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
(B10)	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH ₃
(B11)	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₄ H ₉
(B12)	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	i-C ₄ H ₉

Найкращою сполукою (B) є етил 1-(2,4-дихлорофеніл)-5-(етоксикарбоніл)-5-метил-2-піразолін-3-карбоксилат (B1) ["Мефенпір-діетил", див. "The Pesticide Manual", 12th edition 2000, pp.594-595), як описано в заявці WO 91/07874]. Процеси для приготування мефенпір-діетилу та інших сполук формули (I) також наведено тут.

Відповідно до винаходу, перевагу слід надати застосуванню комбінації, обраної з:

(B1)+(A1), (B1)+(A2), (B1)+(A4), (B1)+(A5), (B1)+(A10), (B1)+(A11),
 (B1)+(A14), (B1)+(A15), (B1)+(A16), (B1)+(A18), (B1)+(A20), (B1)+(A21) і
 (B1)+(A5)+(A4). Зокрема, найбільш бажаним є використання (B1)+(A5).

Сполуки (A) і (B), які використовуються згідно методу даного винаходу, всі охоплюють стереоізомери або їх суміші, а також їх солі.

Активність досліджуваних гербіцидно активних сполук проти шкідливих рослин є значно вищою у порівнянні з активністю гербіциду (A), застосованого окремо, тобто є синергічною. Вища ефективність дозволяє здійснювати контроль видів, які до цього ще не були контрольованими ("прогалина"), розширити період застосування і/або зменшити кількість необхідних обробок, і, як наслідок для користувача, системи контролю бур'янів мають цілу низку економічних та екологічних переваг.

Даний винахід відрізняється тим, що, відповідно, забезпечує метод для посилення контролю за допомогою одного або кількох арилоксифеноксипропіонатних гербіцидів (A) або їх солей, прийнятних для застосування у сільському господарстві, який полягає у використанні синергічної гербіцидно активної кількості однієї або кількох сполук формули (I) або її солі (сполуки (B)) у поєднанні з одним або кількома гербіцидами (A).

Ще одна особливість даного винаходу полягає в тому, що він забезпечує метод, в якому сполуки (A) і (B) застосовуються одночасно або окремо (разом або послідовно одна за одною) щодо рослин, частин рослин, насіння рослин, або щодо площі, на якій рослини зростають або будуть зростати.

Гербіцид (A) і сполука (B), як правило, застосовуються одночасно або через короткий проміжок часу. Гербіцидні комбінації (A)+(B) також зменшують або елімінують фітотоксичний ефект у корисних рослин, який може спостерігатись у випадку, коли гербіцидно активні сполуки застосовуються поодиночі.

Арилоксифеноксипропіонатні гербіциди загальновідомі, і їх приготування описується, наприклад, у згаданих вище публікаціях, або може бути виконано, наприклад, за допомогою методів, які аналогічні тим, що описані у цих публікаціях.

Для зазначених сполук, їх приготування і загальні умови для їх застосування і, особливо, для специфічних сполук, зроблено посилання на згадані публікації, де зроблено описи, і ці описи також є частиною винаходу.

Деякі арилоксифеноксипропіонатні гербіциди (A) можуть утворювати солі шляхом додавання прийнятної неорганічної або органічної кислоти, такої як, наприклад, HCl, HBr, H₂SO₄ або HNO₃, а також щавлевої кислоти або сульфенової кислоти, до основної групи, як правило, N атома піридинового кільця. Прийнятні замісники, які присутні у депротонованому вигляді, такі як карбонові кислоти, можуть утворювати солі шляхом заміщення водню прийнятного замісника, як правило, карбонових кислот, прийнятними для сільського господарства катіонами. Цими солями є, наприклад, солі металів, зокрема, солі лужних або лужноземельних металів, зокрема, солі натрію і калію, або також солі амонію, солі з органічними амінами або четвертинні солі амонію.

Сполуки формули (I) можуть утворювати солі шляхом додавання прийнятної неорганічної або органічної кислоти, такої як, наприклад, HCl, HBr, H₂SO₄ або HNO₃, або моно- чи біфункціональної карбонової кислоти або сульфенової кислоти, до основної групи, такої як, наприклад, "аміно" або "алкіламіно" функціональна група піразольного кільця. Прийнятні замісники, які присутні у депротонованому вигляді, такі як, наприклад, карбонові кислоти, можуть утворювати внутрішні солі з групами, які самі по собі містять протони, такими як аміногрупи.

Подібним чином і, як правило, частіше у даному випадку, солі можуть утворюватись шляхом заміщення водню у прийнятних замісників, таких як карбонові кислоти, на катіони, які придатні для використання у сільському господарстві. Цими солями є, наприклад, солі металів, зокрема, солі лужних або лужноземельних металів, зокрема, солі натрію або солі калію, чи солі амонію, солі з органічними амінами, або четвертинні солі амонію.

В формулі (I) радикали алкіл, алкокси, галоалкіл і відповідні ненасичені радикали можуть у кожному випадку мати прямий або розгалужений вуглецевий ланцюг. Якщо не вказано щось інше, краще надати перевагу радикалам з меншою кількістю атомів вуглецю, наприклад, з атомами вуглецю від 1 до 6 або у випадку ненасичених груп - від 2 до 6 атомів вуглецю. Алкіл радикали, також і в узагальненому значенні, такі як алкокси, галоалкіл, і тому подібні, являють собою, наприклад, метил, етил, n- або ізопропіл, n-, i-, t- або 2-бутил, пентили, гексили, такі як n-гексил, ізогексил і 1,3-диметилбутил, гептили, такі як n-гептил,

1-метилгексил і 1,4-диметилпентил; алкеніл і алкніл радикали мають значення можливих ненасичених радикалів, що відповідають алкіл радикалам; алкеніл є, наприклад, аліл, 1-метилпроп-2-ен-1-іл, 2-метилпроп-2-ен-1-іл, бут-2-ен-1-іл, бут-3-ен-1-іл, 1-метил-бут-3-ен-1-іл і 1-метил-бут-2-ен-1-іл; алкніл являє собою, наприклад, пропаргіл, бут-2-ін-1-іл, бут-3-ін-1-іл, 1-метилбут-3-ін-1-іл.

Циклоалкіл являє собою циклічну кільцеву систему, насичену атомами вуглецю, що включає переважно 3-8 атомів вуглецю, наприклад циклопропіл, циклобутил, циклопентил або циклогексил.

Галоген являє собою, наприклад, фтор, хлор, бром або йод. Галоалкіл являє собою алкіл, який частково або повністю заміщений галогеном, переважно фтором, хлором і/або бромом, особливо, фтором або хлором, наприклад, моногалоалкіл, пергалоалкіл, CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl.

Сполуки (А) або їх солі і синергічні сполуки (В) або їх солі можуть бути застосовані в способі даного винаходу, наприклад, самі по собі або у вигляді їх складів (композицій), поєднаних з іншими активними речовинами, що мають пестицидну активність, такими, наприклад, як інсектициди, акарициди, нематодциди, гербіциди, фунгіциди, сафенери, добрива і/або регулятори росту, наприклад, у вигляді готового продукту або сумішей, які перемішують в резервуарах. Бажаними додатковими активними сполуками є гербіциди. Ще одна особливість даного винаходу забезпечує гербіцидну комбінацію, наприклад, у вигляді препаратів для використання як гербіцидні композиції, які включають:

(А) один або кілька арилоксифеноксипропіонатних гербіцидів (А) або їх солі,

(В) прийнятні для використання в сільському господарстві і

(С) одну або кілька сполук формули (I) і її сіль, прийнятну для використання в сільському господарстві, за винятком комбінації, що містить феноксапроп-Р-етил (А5) і мефенпір-діетил (В1) як активні інгредієнти.

Вищезазначені комбінації є новими і можуть бути застосовані як гербіцидні композиції, що являють собою комбінації і необов'язково інші активні інгредієнти і/або допоміжні речовини.

Гербіцидні композиції, що являють собою комбінації феноксапроп-Р-етилу і мефенпір-діетилу вже відомі, [див., наприклад "The Pesticide Manual" 12th edition (British Crop Protection Council), 2000, page 393-394].

Переважно гербіцид (А), що входить до складу гербіцидної комбінації, обирається з групи, що складається з: клодінафоп-пропаргілу, цигалофоп-бутилу, диклофопу, диклофоп-метилу, феноксапроп-Р-етилу, феноксапроп-Р, феноксапроп-етилу, феноксапропу, флуазіфопу, флуазіфоп-бутилу, флуазіфоп-Р-бутилу, галоксіфопу, галоксіфоп-етотилу, галоксіфоп-Р-метилу, пропаквізафопу, квізалофопу, квізалофоп-етилу, квізалофоп-Р, квізалофоп-Р-етилу, і квізалофоп-Р-тефурилу, або прийнятної до застосування в сільському господарстві солі вищезгаданої кислотної сполуки.

Ще бажаніше гербіцид (А), який входить до складу гербіцидної композиції, обирати з групи, до якої входять:

(А1), (А2), (А4), (А5), (А10), (А11), (А14), (А15), (А16), (А18), (А20) і (А21). Прийнятними активними сполуками (С), які можуть бути поєднані зі сполуками (А) і (В), відповідно до даного винаходу, у змішаних композиціях, або можуть бути перемішані в резервуарі, є, наприклад, відомі активні сполуки, переважно гербіциди, [як описано, наприклад, в "The Pesticide Manual", 12th edition, The British Crop Protection Council 2000 або в "The Compendium of Pesticide Common Names"] (досяжний з Інтернет), і з літератури, наведеної тут. Наприклад, наступні активні сполуки можуть бути відомі як гербіциди або регулятори росту рослин, і які можуть бути поєднані зі сполуками формули (А) і (В); нижче наведені або загальноприйнятні назви сполук (в більшості випадків в англійській вимові) відповідно до правил Міжнародної Організації Стандартизації (МОС), або їх хімічні назви, якщо наявний, то й разом із звичайним номером коду:

ацетохлор; аціфлуорфен(-натрію); аклоніфен; АКН 7088, тобто

[[[1-[5-[2-хлоро-4-(трифлуорометил)фенокси]-2-нітрофеніл]-2-метоксиетиліден]аміно]окси]оцтова кислота і її метилестер; алахлор; алоксидим(-натрію); аметрин; амікарбазон, амідохлор, амідосульфурон; амітрол; AMS, тобто сульфамат амонію; анілофос; асилам; атразин; азафенідин; азімсульфурон (DPX-A8947); азіпротрин; барбан; BAS516H, тобто, 5-флуоро-2-феніл-4Н-3,1-бензоксазин-4-он; бєфлубутамід; беназолін(-етил); бенфлуралін; бенфуресат; бенсульфурон(-метил); бенсулід; бентазон(-натрію); бензобіциклон; бензофенап; бензофлуор; бензоілпроп(-етил); бензтіазурон; біалафос (біланафос); біфенокс; біспірібак(-натрію); бромацил; бромобутид; бромофеноксим; бромоксиніл; бромурон; бумінафос; бусоксінон; бутахлор; бутафенацил; бутаміфос; бутенахлор; бутидазол; бутралін; бутроксидим; бутилат; кафенстрол (CH-900); карбетамід; карфентразон(-етил); калоксидим, CDAA, тобто 2-оспоро-N,N-ди-2-пропенілацетамід; CDEC, тобто 2-хлороаліл діетилдитіокарбамат; хлорметоксифен; хлорамбен; хлоразифоп-бутил; хлорбромурон; хлорбуфам; хлорфенак; хлорфлуренол-метил; хлоридазон; хлоримурон(-етил); хлорнітрофен; хлоротолурон; хлороксирон; хлорпрофам; хлорсульфурон; хлортал-диметил; хлортіамід; хлортолурон, цинідон(-метил одер -етил), цинметилін; циносульфурон; клетодим; клефоксидим, клодінафоп і і їх похідні складні ефіри (наприклад, клодінафоп-пропаргіл); кломазон; кломероп; клопроксидим; клопіралід; клопірасульфурон(-метил); клорансулам(-метил); кумілурун (JC 940); ціаназин; циклоат; циклосульфамурон (AC 104); циклоксидим; циклурун; цигалофоп і похідні його складних ефірів (наприклад бутил-естер, DEH-112); циперкват; ципразин; ципразол; даймурун; 2,4-D; 2,4-DB; далапон; дазомет, десмедіфам; десметрин; диалат; дикамба; дихлобеніл; дихлорпроп(-Р); диклофоп і його естери, такі як диклофоп-метил; диклозулам, діеталіл(-етил); дифеноксурон; дифензокват; дифлуфенікан; дифлуфензолпір; димефурон; димепіперат; диметахлор; диметаметрин; диметенамід (SAN-582H); диметенамід(-Р); диметазон, диметипін; димексифлам, диметрасульфурон, динатрамін; диносеб; динотерб; дифенамід; дипропетрин; дикват; дитіопір; діурон; DNOC; егліназін-етил; EL 77, тобто 5-ціано-1-(1,1-диметилетил)-N-метил-1Н-піразол-4-карбоксамід; ендотал; епопродан, ЕРТС; еспрокарб; еталфлуралін; етаметсульфурон-метил; етідимурон; етіозин; етофумесат; етоксифен і його естери (наприклад етил естер, HC-252), етоксисульфурон, етобензанід (HW 52); F5231, тобто

N-[2-хлоро-4-флуоро-5-[4-(3-флуоропропіл)-4,5-дигідро-5-оксо-1Н-тетразол-1-іл]-феніл]етансульфонамід; фенпроп; феноксан, феноксапроп і феноксапроп-Р та їх естери, наприклад, феноксапроп-Р-етил і феноксапроп-етил; феноксидим; фентразамід; фенурон; флампроп(-метил або -ізопропіл або -ізопропіл-L); флазасульфурон; флорасулам; флуазіфоп і флуазіфоп-Р та їх естери, наприклад флуазіфоп-бутил і флуазіфоп-Р-бутил; флуазолат, флукарбазон(-натрію); флухлоралін; флуфенацет (FOE 5043), флуфенпір, флуметсулам; флуметурун; флуміклолак(-пентил); флуміоксазин (S-482); флуміпропіл; флуометурун; флуорохлоридон, флуородифен; флуороглікофен(-етил); флупоксам (KNW-739); флупропацил (UBIC-4243); флупроанат, флупірсульфурон(-метил, або -натрій); флуренол(-бутил); флуридон; флуорохлоридон; флуороксипір(-метил); флупримідол, флутрамон; флутіацет(-метил); флутіамід (флуфенацет); фомесафен; форамсульфурон; фосамін; фурилазол (MON 13900), фурилоксифен; глюфосинат(-амонію); гліфосат(-ізопропіламоній); галосафен; галосульфурон(-метил) і їх естери (наприклад, метил естер, NC-319); галоксіфоп і його естери; галоксіфоп-Р (=R-галоксіфоп) і його естери; HC-252 (дифенілетер), гексазинон; імазаметабенз(-метил); імазаметапір; імазамокс; імазапік, імазапір; імазахін і солі, такі як солі амонію; імазетаметапір; імазетапір, імазосульфурон; інданофан; йодосульфурон(-метил)(натрію), іоксиніл; ізокарбамід; ізопропалін; ізопротурон; ізоурон; ізоксабен; ізоксабен; ізоксахлортол; ізоксафлутол; ізоксапірифоп; карбутилат; лактофен; ленацил; лінурон; МСРА; МСРВ; мекопроп; мейфенацет; мейфлуїдид; мезосульфурон(-метил); мезотріон; метам, метаміфоп, метамітрон; метазахлор; метабензтіазурон; метазол; метоксифенон; метилдімрон; метобензурун, метобромурун; (S-)метолахлор; метозулам (XRD 511); метоксурон; метрибузин; метсульфурон-метил; МК-616; молінат; моналід; монокарбамід дигідрогенсульфат; монолінурун; монурон; МТ 128, тобто 6-хлоро-N-(3-хлоро-2-пропеніл)-5-метил-1М-феніл-3-піридазинамін; МТ5950, тобто N-[3-хлоро-4-(1-метилетил)-феніл]-2-метилпентанамід; напроанлід; напропамід; напталам; NC 310, тобто 4-(2,4-дихлоробензоїл)-1-метил-5-бензилоксипіразол; небурон; нікосульфурон; ніпіраклофен; нітралін; нітрофен; нітрофлуофен; норфлуразон; орбенкарб; орізалін; оксадіагріл (RP-020630); оксадіазон; оксасульфурон; оксазикломефон; оксифлуорфен; паракват; пебулат; пеларгонова кислота; пендиметалін; пеноксилам; пентанохлор, пентоксазон; перфлуїдон; петоксамід, фенізофам; фенмедіфам; піклорам; піколінафен; піперофос; пірибутикарб; пірифенон-бутил; претилахлор; примісульфурон(-метил); прокарбазон(-натрію); проціазин; продіамін; профлуазол, профлуралін; прогліназин(-етил); прометон; прометрин; пропахлор; пропаніл; пропаквізафоп; пропазин; профам; пропізохлор; пропоксикарбазон(-натрію), пропізамід; просульфалін; просульфокарб; просульфурон (CGA-152005); прінахлор; піраклоніл, пірафлуфен(-етил); піразолінат; піразон; піразосульфурон(-етил); піразоксифен; пірибензоксим; пірибутикарб; піридафол; піридат; пірифталід, піримідобак(-метил); піритіобак(-натрію) (KIN-2031); піроксофоп і їх естери (наприклад пропаргіл естер); хінклолак; хінмерак; хінокламін, хінофоп і похідні їх естерів, квізалофоп і квізалофоп-Р та похідні їх естерів, наприклад, квізалофоп-етил; квізалофоп-Р-тефурил і -етил; ренридурун; римсульфурон (DPX-E 9636); S 275, тобто 2-[4-хлоро-2-флуоро-5-(2-пропінілокси)феніл]-4,5,6,7-тетрагідро-2Н-індазол; секбуметон; сетоксидим; сидурон; симазин; симетрин; SN 106279, тобто, 2-[[7-[2-хлоро-4-(трифлуорометил)фенокси]-2-нафталеніл]окси]-пропіонова кислота і їх метил естер; сулькотріон; сульфентразон (FMC-97285, F-6285); сульфазурон; сульфометурун(-метил); сульфосат (ICI-A0224); сульфосульфурон; ТСА; тебутам (GCP-5544); тебутіурон; тепралоксидим; тербацил; тербукарб; тербухлор; тербуметон; тербутілазин; тербутрин; TFH 450, тобто N,N-диетил-3-[(2-етил-6-метилфеніл)сульфоніл]-1Н-1,2,4-тріазол-1-карбоксамід; тенілхлор (NSK-850); тіафлуамід; тіазафлурун; тіазопір (Mon-13200); тідіазимін (SN-24085); тифенсульфурон(-метил); тіобенкарб; тіокарбазил; тралкоксидим; три-алат; тріасульфурон; тріазифлам; тріазофенамід; трибенурун(-метил); 2,3,6-трихлорбензойна кислота (2,3,6-ТВА), триклопір; тридифан; триетазин; трифлюксосульфурон(-натрію), трифлуралін; трифлусульфурон і естери (тобто метил естер, DPX-66037); триметурун; тритосульфурон; цитодеф; вернолат; WL 110547, тобто 5-фенокси-1-[3-(трифлуорометил)феніл]-1Н-тетразол; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; NC-324; NC-330; KH-218; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; KIN-9201; ET-751; KIN-6127; KIN-2023 і KIN5996.

В окремих випадках, кращі результати може давати поєднання однієї сполуки (А) з певною кількістю сполук (В).

Концентрація застосування гербіцидів (А) може варіювати в широких межах, оптимальна кількість залежить від досліджуваного гербіциду, спектру шкідливих рослин і сільськогосподарських культур. Загалом, доза витрати (А) знаходиться в межах від 1г до 2кг, переважно від 5г до 1.5кг, краще від 10г до 150г, найбільш бажано від 15г до 75г активної сполуки (а.і.) на гектар.

Винахід більш детально стосується способу для підвищення ефективності контролю бур'янів за допомогою одного або кількох арилоксифеноксипропіонатних гербіцидів (А) або їх солей, які прийнятні для застосування в сільському господарстві, що включає використання синергічної гербіцидно активної кількості однієї або кількох сполук формули (I) або їх солі (сполуки (В)) у поєднанні з однією або кількома гербіцидними сполуками (А), де комбінація сполук (А) і (В) визначається вище.

Більш бажаним є вищезазначений метод, де сполуки (А) і (В) застосовуються одночасно або окремо щодо рослин, частин рослин, насіння рослин, або площі, на якій рослини вирощуються або будуть вирощуватись.

Гербіцидно активні сполуки і сполуки (В) можуть застосовуватись разом (як готовий продукт або такий, що отримують внаслідок перемішування в резервуарі) або послідовно в будь-якому порядку. Вагове співвідношення гербіцид (А) : Сполука (В) може варіювати в широких межах і знаходиться, наприклад, в інтервалі від 1:10 до 100:1, переважно від 1:2 до 20:1, особливо, від 1:1 до 15:1, найкраще від 2:1 до 5:1. Кількості гербіцидно активної сполуки і сполуки (В), які є оптимальними у кожному випадку, залежать від активності сполуки (А) і

сполуки (В), які досліджуються, і типу сільськогосподарських рослин, а також бур'янів, проти яких вони застосовуються, і вони можуть бути визначені у кожному випадку шляхом попередніх експериментів.

Залежно від їх властивостей, сполуки (В) можуть застосовуватись для попередньої обробки насіння сільськогосподарських рослин (обробка насіння) або сійців, або можуть бути внесені в борідки перед висівом насіння. При попередній обробці сійців можливо, наприклад, обприскати корені або повністю сійці розчином сполуки (В) або занурити їх в такий розчин. Використання одного або кількох гербіцидів може бути здійснене до появи сходів або після їх появи.

Альтернативно, можливо застосовувати сполуки (В) разом з гербіцидами до або після появи сходів рослин. Попередня обробка включає як обробку площі, зайняту під культивування, перед висівом, так і обробку площі культивування, де сільськогосподарські культури вже висіяно, але вони ще не зійшли. Можливе також застосування методики послідовної обробки, коли спочатку здійснюється обробка сполукою (В), а потім виконують, краще через незначний проміжок часу, застосування гербіциду. В окремих випадках, доцільно застосовувати сполуку (В) після застосування гербіциду.

Загалом, одночасне застосування сполуки (В) і гербіциду у вигляді суміші, що змішується в резервуарі, або готового препарату, є більш бажаним. Концентрація, в якій застосовується сполука (В), може також варіювати в широких межах, однак надзвичайно цікавою особливістю винаходу є те, що лише незначна кількість сполуки (В) потрібна для того, щоб забезпечити значне зростання рівня контролю бур'янів у порівнянні з використанням (А) і (В) поодиночі (тобто спостерігається синергічний ефект). Кількість сполуки (В), що застосовується, змінюється відповідно до цілої низки факторів, включаючи певну сполуку (В), яка використовується, сільськогосподарську культуру, що потребує захисту, кількість і норму витрати гербіциду, який застосовують, типу ґрунту і кліматичних умов, що переважають. Відбір специфічної сполуки (В) для використання в методі винаходу, спосіб її застосування і визначення активності, що не є фітотоксичною, можуть легко бути здійснені, виходячи з загального досвіду в цій галузі. Концентрація сполуки (В) для застосування може варіювати в широких межах, і, як правило, знаходиться в межах від 1г до 500г, переважно від 2г до 250г, більш прийнятно від 5г до 100г, ще більш прийнятно від 5г до 20г сполуки (В) (a.i.) на гектар.

Гербіцидні комбінації (А) + (В) відповідно до даного винаходу, наприклад, у вигляді співкомпозиції або суміші, яку отримують у резервуарі, має відмінну гербіцидну активність щодо широкого спектру економічно важливих однодольних і дводольних видів шкідливих рослин. Ці комбінації також діють ефективно на багаторічні бур'яни, які утворюють пагони від кореневищ, кореневі паростки або інші багаторічні органи, які важко контролювати. Гербіцидний ефект цих комбінацій переважає дію гербіцидів (А), які застосовуються окремо, хоча композиції застосовуються в концентраціях, які відповідають концентраціям гербіциду (А).

Як приклад видів бур'янів, які можна контролювати за допомогою гербіцидних комбінацій (А)+(В), можна навести види однодольних бур'янів - *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Brachicaria*, *Bromus*, *Dactyloctenium*, *Digitaria*, *Echinochloa*, *Eleocharis*, *Eleusine*, *Festuca*, *Fimbristylis*, *Ischaemum*, *Lolium*, *Monochoria*, *Panicum*, *Paspalum*, *Phalaris*, *Phleum*, *Poa*, *Sagittaria*, *Scirpus*, *Setaria*, *Sphenoclea* і *Cyperus*, що належать до групи однорічних видів рослин, серед багаторічних видів - *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* і *Sorghum*, а також багаторічні види *Cyperus*, окремо слід назвати *Alopecurus myosuroides*.

Якщо комбінації відповідно до даного винаходу застосовуються на поверхні ґрунту перед проростанням, тоді це або повністю перешкоджає появі сходів бур'янів, або бур'яни розвиваються лише до стадії появи сім'ядольних листків, після чого їх ріст зупиняється, і, врешті решт, через 3-4 тижні вони повністю відмирають. Якщо комбінації застосовуються після появи сходів до зелених частин рослин, ріст рослин різко припиняється через дуже короткий час після застосування, і бур'яни залишаються на тій стадії розвитку, в якій вони перебували під час обробки, так що внаслідок конкуренції між бур'янами і сільськогосподарськими рослинами, бур'яни елімінують на самому початку свого розвитку і на тривалий час.

Активні сполуки комбінації (А)+(В) прийнятні для контролю бур'янів цілої низки сільськогосподарських культур, наприклад, у економічно важливих зернових культур, таких як пшениця, ячмінь, рис, кукурудза і сорго, або дводольних культур, таких як соя, соняшник або цукрова тростина (включаючи ©Liberty link corn і ©Round-up Ready corn or soybean). Особливий інтерес становить застосування щодо зернових, таких як пшениця (включаючи тверду пшеницю) і ячмінь, особливо на пшениці. Метод згідно цього винаходу може бути використаний для контролю шкідливих рослин вже відомих сільськогосподарських культур, або таких культур, що щойно отримані методами генної інженерії. Трансгенні рослини, як правило, мають цілу низку переваг, наприклад, стійкість до певних пестицидів, перш за все, до певних гербіцидів, стійкість до хвороб рослин або до організмів, що є збудниками хвороб рослин, таких як певні комахи або мікроорганізми, такі як гриби, бактерії або віруси. Інші особливі властивості пов'язані, наприклад, з кількістю, якістю, стійкістю до зберігання, складом і специфічними інгредієнтами зібраного продукту. Таким чином, відомі трансгенні рослини, що мають підвищений вміст крохмалю або більш якісний крохмаль, чи різний склад жирних кислот зібраного врожаю.

Метод згідно даного винаходу може бути використаний щодо економічно важливих трансгенних культур корисних і декоративних рослин, наприклад зернових, таких як пшениця, ячмінь, жито, овес, просо, рис, маніок і кукурудза або також щодо цукрового буряка, бавовнику, сої, насіння олійної редьки, картоплі, помідорів, гороху та інших видів овочів.

Активні сполуки комбінації відповідно до даного винаходу можуть являти собою як змішані композиції двох компонентів, якщо визначено, з іншими активними сполуками, добавками і/або звичними добавками композицій, які потім застосовують у звичайний спосіб, розводячи водою, або вони можуть бути приготовлені у вигляді так званих "резервуарних сумішей", шляхом одночасного розчинення у воді.

Сполуки (А) і (В) або їх комбінації можуть готуватись різними шляхами залежно від домінуючих біологічних і/або фізико-хімічних чинників. Прикладами прийнятних характерних особливостей для композицій є: порошок, здатний до змочування (ВП), концентрати, здатні до емульгування (ЕК), водні розчини (ВР), емульсії (ВЕ), такі як емульсії олія-в-воді і воді-в-олії, розчини, здатні до розприскування або емульсії, дисперсії на основі олії або води, суспоемульсії, пудри (П), композиції для обробки насіння, гранули для розсівання і обробки ґрунту, або водорозчинні гранули (ВГ), ULV-композиції, мікрокапсули або воски.

Окремі типи композицій загалом відомі і описані, наприклад, в Winnacker-Kuchler, "Chemische Technologie" [Chemical Technology], Volume 7, C Hauser Verlag Munich, 4th. Edition 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London. Необхідні добавки до композицій, такі як інертні матеріали, поверхнево-активні речовини, розчинники або інші добавки, відомі і описані, наприклад, в Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olfen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schonfeldt, "Grenzflächenaktive Athylenoxidaddukte" [поверхнево-активні етилен оксидні добавки], Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Kuchler, "Chemische Technologie" [Chemical Technology], Volume 7, C Hauser Verlag Munich, 4th Edition 1986.

Основою цих композицій, можна також утворювати комбінації і з іншими речовинами, що мають пестицидну активність, такими як інші гербіциди, фунгіциди або інсектициди, а також з сафенерами, добривами і/або регуляторами росту, наприклад, у вигляді готової суміші або "резервуарної" суміші.

Порошки, здатні до змочування, являють собою композиції, які однорідно розпилені у воді і які містять, крім активної сполуки, розріджувач або інертну речовину, поверхнево-активні речовини іонного або неіонного типу (змочуючі засоби, диспергатори), наприклад поліетоксильовані алкіл феноли, поліетоксильовані жирні спирти, поліетоксильовані жирні аміни, алкансульфонати, алкілбензолсульфонати, лігнінсульфонат натрію, 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфат натрію, дибутилнафтален-сульфонат натрію або олеоїлметилтауринат натрію.

Концентрати, здатні до емульгування, готують шляхом розчинення активної сполуки в органічному розчиннику, наприклад, бутанолі, циклогексаноні, диметилформаміді, ксилолі або інших ароматичних сполуках з відносно високою температурою кипіння або вуглеводнях з додаванням однієї або кількох поверхнево-активних речовин іонного або неіонного типу (емульгаторів). Прикладами емульгаторів, які можуть бути використані, є алкіларилсульфонат кальцію, такий як Са додецилбензолсульфонат або неіонний емульгатор, такий як полігліколеві естери жирних кислот, алкіларилполігліколь етери, поліглікольетери жирних спиртів, продукти конденсації пропілен оксиду-етилен оксиду, алкілполіетери, естери сорбітової жирної кислоти, естери поліоксидетилен сорбітової жирної кислоти або поліоксидетиленсорбітан естери.

Порошки отримують шляхом розтирання активної сполуки з подрібненими твердими речовинами, такими, наприклад, як тальк, природні глини, такі як каолін, бентоніт і пірофіліт, або діатомова земля.

Гранули можуть бути виготовлені або шляхом напилювання активних сполук на адсорбуючу, гранульовану інертну речовину, або шляхом нанесення концентратів, що містять активні сполуки, на поверхню носіїв, таких як пісок, каолініти або гранульовані інертні матеріали за допомогою адгезивних зв'язуючих речовин, наприклад, полівінілового спирту, поліакрилату натрію або інших мінеральних мастил. Прийнятні активні сполуки можуть також бути гранульовані способом, який є загальноприйнятий у виготовленні гранульованих добрив, якщо необхідно, у суміші з добривами. Водорозчинні гранули, як правило, виробляють з використанням процесів, таких як розпилювання-висушування, грануляція псевдорозрідженого матеріалу, дискова грануляція, перемішування за допомогою високошвидкісних перемішувачів, і екструзії без використання твердої інертної речовини.

Агрохімічні композиції, як правило, включають від 0.1 до 99% від ваги, зокрема, від 2 до 95% від ваги, активних сполук типів (А) і/або (В), наступні концентрації є загальноприйнятими, залежно від типу композиції:

Концентрація активних сполук в здатних до змочування порошках становить, наприклад, від, приблизно до 95% від ваги, решту ваги до 100% становлять звичайні складові частини композиції. В композиціях концентратів, здатних до емульгування, концентрація активних сполук може становити, наприклад, від 5 до 80% від ваги. Композиції у вигляді порошоків, як правило, включають від 5 до 20% від ваги активної сполуки, в той час як розчини для розприскування містять від, приблизно, 0.2 до 25% від ваги активної сполуки. У випадку використання гранул, таких як дисперсні гранули, вміст активної сполуки залежить, частково, від того в якому стані, рідкому чи твердому, знаходяться активні сполуки і від того, які допоміжні речовини та наповнювачі були використані в процесі грануляції. У гранулах, здатних до диспергування в воді, вміст, як правило, становить від 10 до 90% від ваги. Крім того, зазначені композиції активних сполук можуть включати речовини для підвищення клейкості, змочуючі засоби, диспергатори, емульгатори, консерванти, антифризи і розчинники, наповнювачі, барвники і носії, протипінні засоби, інгібітори випаровування, регулятори рН і в'язкості, згущувачі і/або добрива, які є загальножививними в такому випадку. Для використання композиції, які є в комерційно доступній формі, якщо потрібно, розчиняються загальноприйнятим способом, наприклад, з використанням води у випадку, коли використовуються порошки, які здатні до змочування, концентрати, здатні до емульгування, дисперсії або воднодисперсні гранули. Комбінації у формі порошоків, ґрунтових гранул, гранул для розсіювання і розчинів для розприскування взагалі не розводять будь-якими інертними речовинами перед використанням. Комбінації гербіцидних сполук можуть застосовуватись до рослин, частин рослин, насіння

рослин, або на площі культивування (на зораному ґрунті), переважно до зелених рослин або частин рослин і, якщо потрібно, додатково по зораному ґрунту. Можливим є поєднане застосування активних сполук, які містяться в формі "резервуарних" сумішей, де концентровані комбінації окремих активних речовин, у вигляді їх оптимальних комбінацій, змішуються разом з водою в резервуарі, після чого застосовується отримана суміш. Сумісні гербіцидні склади композиції, відповідно до даного винаходу, активних сполук (А) і (В) мають перевагу, тому що їх можна застосовувати простіше, тому що вміст компонентів вже підібраний у правильному співвідношенні. Незважаючи на це, допоміжні речовини комбінації можуть бути підібрані одна до одної найкращим чином, однак при приготуванні "резервуарної" суміші різні їх комбінації можуть призвести до небажаних поєднань цих допоміжних речовин.

Приклади загальної композиції:

а) Порошок отриманий за рахунок змішування 10 вагових частин активної сполуки/суміші активних сполук і 90 вагових частин тальку як інертної речовини і подрібнення суміші в молотковому млинку.

б) Пудру, здатну до змочування, яка легко диспергується у воді, отримують шляхом змішування 25 вагових частин активної сполуки/суміші активних сполук, 64 вагових частин кварцу, що містить каолін, як інертну речовину, 10 вагових частин лігносульфонату калію і 1 вагової частини олеїл-метилтауринату натрію, як змочуючого засобу і диспергатора, і перетираючи суміш у млинку з голчастими дисками.

в) Концентрат дисперсії, яка легко диспергується у воді, отримують перемішуванням 20 вагових частин активної сполуки/суміші активних сполук з 6 ваговими частинами алкілфенол полігліколь етеру (©Trpton X 207), 3 ваговими частинами ізотридеканол полігліколь етеру (8 EO) і 71 вагової частини парафінового мінерального мастила (температура кипіння в межах, наприклад, приблизно від 255 до 277 °С), і перетираючи цю суміш в кульовому млинку до ступеня подрібнення менше 5 мікронів.

г) Концентрат, здатний до емульгування, отримують з 15 вагових частин активної сполуки/суміші активних сполук, 75 вагових частин циклогексану як розчинника і 10 вагових частин етоксильованого нонілфенолу як емульгатора.

д) Вододисперсні гранули отримують, перемішуючи 75 вагових частин активної сполуки/суміші активних сполук, 10 вагових частин лігносульфонату кальцію, 5 вагових частин лаурилсульфату натрію, 3 вагових частин полівінілового спирту і 7 вагових частин каоліну, перетираючи суміш в млинку з голчастими дисками і грануючи порошок з псевдорозрідженого матеріалу шляхом розприскування у воді як рідині, що використовується для грануляції.

е) Вододисперсні гранули також отримують шляхом гомогенізації і попереднього розпилення, в колоїдному млинку, 25 вагових частин активної сполуки/суміші активних сполук, 5 вагових частин 2,2'-динафтилметан-6,6'-дисульфату натрію, 2 вагових частин олеїлметилтауринату натрію,

1 вагової частини полівінілового спирту, 17 вагових частин карбонату кальцію і 50 вагових частин води, після перетирання суміші в млинку за допомогою пухирців повітря, отримана суспензія пульверизується і висушується в колоні з розпилювачем за допомогою однотрубною форсунки для речовини.

Наступні необмежені приклади далі ілюструють цей винахід.

Біологічні приклади

Приклад 1: Вплив на бур'яни і вибірковість після появи сходів озимої пшениці (польові досліді)

Озиму пшеницю вирощували на ділянках в природних умовах, насіння типових шкідливих рослин було підсіяно. Обробка сумішшю феноксапроп-Р-етилу (37.3г а.і./га) і мефенпір-діетилу (10г а.і./га) з використанням стандартних композицій активних інгредієнтів при нормі застосування 300л води на гектар була зроблена після появи сходів шкідливих рослин, а озима пшениця знаходилась на стадії розвитку між 3-5 листками. Оцінку впливу композиції було зроблено через 112 днів після обробки, шляхом візуального підрахунку у порівнянні з необробленими контрольними ділянками. Результати наведено в Таблиці 2, яка свідчить про посилення контролю за бур'яном *Alopecurus myosuroides*, крім того, що було виявлено "пом'якшуючий" ефект на озиму пшеницю.

Таблица 2			
Сполука №	Норма витрати (г а.і./га)	Контроль бур'янів (%) щодо ALOMY	Фітотоксичність (%) щодо TRZAW
(A5)	37.3	69	10
(B1)	10	0	0
(A5)+(B1)	37.3+10	90	0

Скорочення, які використовуються в Таблиці 2:

г а.і./га = грами активного інгредієнта (= Сполуки) на гектар

TRZAW = *Triticum aestivum* (озима пшениця)

ALOMY = *Alopecurus myosuroides*

(A5) = Феноксапроп-Р-етил

(B1) = Мефенпір-діетил

Числа в двох колонках, розташованих в правій частині Таблиці 2, відображують у відсотках контроль бур'янів і збитки врожаю, відповідно.

Приклади 2 і 3: Вплив на бур'яни і вибірковість після появи сходів ярої пшениці (польові досліди)

Яру пшеницю вирощували на ділянках в природних умовах, насіння типових шкідливих рослин було підсіяно. Обробка сумішшю (гетеро)арилоксифеноксипропіонатних гербіцидів і антидоту мефенпір-діетилу, з використанням стандартних композицій активних інгредієнтів при нормі витрат 300 л води на гектар було зроблено після появи шкідливих рослин, сіянці ярої пшениці знаходились на стадії розвитку між 3 і 5 листками.

Оцінка впливу композиції була здійснена через 4 тижні після обробки, шляхом візуального порівняння з необробленими контрольними ділянками. Результати наведено в Таблиці 3, яка показує підвищення контролю за бур'янами, крім "пом'якшуючого" впливу на яру пшеницю.

Сполука №	Норма витрати (г а.і./га)	Контроль бур'янів (%) щодо SETLU	Фітотоксичний ефект (%) щодо TRZAS
(A1)	112	68	20
(B1)	28	0	0
(A1)+(B1)	112+28	98	10
(A3)	1680	45	12
(B1)	28	0	0
(A3)+(B1)	1680+28	68	3

Скорочення, використані в Таблиці 2:

г а.і./га = грами активного інгредієнта (= Сполука) на гектар

TRZAS = Triticum aestivum (яра пшениця)

SETLU = Setaria lutescens

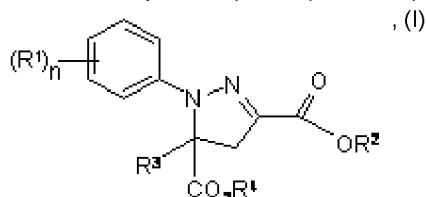
(A1) = Клодінафоп-пропаргіл

(A3) = Диклофоп-метил

(B1) = Мефенпір-діетил

Формула винаходу

1. Застосування фенілпіразолінкарбоксилатів формули (I) або їх солей (сполуки (B)):



де

$(R^1)_n$ є n радикалів R^1 , де R^1 є однакові або різні і кожен з яких є галоген або (C_1-C_4) -галоалкіл, n являє собою ціле число від 1 до 3,

R^2 є водень, (C_1-C_6) -алкіл, (C_1-C_4) -алкокси- (C_1-C_4) -алкіл, (C_3-C_6) -циклоалкіл, три- (C_1-C_4) -алкіл-силіл або три- (C_1-C_4) -алкіл-силілметил,

R^3 є водень, (C_1-C_6) -алкіл, (C_1-C_6) -галоалкіл, (C_2-C_6) -алкеніл, (C_2-C_6) -алкініл або (C_3-C_6) -циклоалкіл, і

R^4 є водень або (C_1-C_{12}) -алкіл,

для посилення боротьби з бур'янами за допомогою одного або кількох арилоксифеноксипропіонатних гербіцидів (A) або їх солей, які є прийнятними для застосування в сільському господарстві.

2. Застосування сполуки за п. 1, яке відрізняється тим, що одна або кілька сполук (A) вибрані з групи, що складається з:

клодінафоп-пропаргілу, цигалофоп-бутил диклофопу, диклофоп-метилу, феноксапроп-Р-етилу, феноксапроп-Р, феноксапроп-етилу, феноксапропу, флуазифопу, флуазифоп-бутилу, флуазифоп-Р-бутилу, галоксифопу, галоксифоп-етотилу, галоксифоп-Р-метилу, пропаквізафопу, квізалофопу, квізалофоп-етилу, квізалофопу-Р, квізалофоп-Р-етилу і квізалофоп-Р-тефурилу або солей вищезазначених кислих сполук, прийнятих для використання у сільському господарстві.

3. Застосування сполуки за п. 1 або 2, яке відрізняється тим, що сполука (A) є феноксапроп-Р-етилом.

4. Застосування сполуки за будь-яким з пп. 1-3, яке відрізняється тим, що:

$(R^1)_n$ є n радикалів R^1 , де R^1 однакові або різні і кожен з яких являє собою F, Cl, Br або CF_3 , n є 2 або 3,

R^2 є водень або (C_1-C_4) -алкіл,

R^3 є водень, (C_1-C_4) -алкіл, (C_2-C_4) -алкеніл або (C_2-C_4) -алкініл, і

R^4 є водень або (C_1-C_8) -алкіл.

5. Застосування сполуки за будь-яким з пп. 1-4, яке відрізняється тим, що сполука (B) є етил 1-(2,4-дихлорофеніл)-5-(етоксикарбоніл)-5-метил-2-піразолін-3-карбоксилатом.

6. Застосування сполуки за будь-яким з пп. 1-5, яке відрізняється тим, що містить активні сполуки (А) і (В) у ваговому співвідношенні від 1:10 до 100:1.

5 7. Застосування сполуки за будь-яким з пп. 1-6, яке відрізняється тим, що вона призначена для контролю бур'янів у посівах сільськогосподарських культур.

8. Застосування сполуки за будь-яким з пп. 1 та 4-7, яке відрізняється тим, що сполука (А) є клодинафоп-пропаргілом.

9. Застосування сполуки за будь-яким з пп. 1 та 4-7, яке відрізняється тим, що сполука (А) є диклофоп-метилом.

10 Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2008, N 21, 25.12.2008. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

U A 8 1 2 6 7 C 2

U A 8 1 2 6 7 C 2