



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8901385**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Onkruidverdelgingsmiddel.**

⑤1 Int.Cl.: A01N 25/32, A01N 37/22, A01N 37/18, A01N 47/10.

⑦1 Aanvrager: Eszakmagyarorszag Vegyiművek te Sajobabony, Hongarije.

⑦4 Gem.: Drs. A. Kupecz c.s.
Octroobureau Los en Stigter B.V.
Postbus 20052
1000 HB Amsterdam.

②1 Aanvraag Nr. 8901385.

②2 Ingediend 31 mei 1989.

③2 Voorrang vanaf 31 mei 1988.

③3 Land van voorrang: Hongarije (HU).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 275688 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 18 december 1989.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Onkruidverdelgingsmiddel

De uitvinding heeft betrekking op herbicide werkzame chlooraceetanilidederivaten en als antidotum een mengsel van antidota en thiolcarbamaatverbindingen bevattende selectieve onkruidverdelgingsmiddelen alsmede
5 een mengsel uit thiocarbamaatverbindingen en bekende antidota bevattende antidotum-preparaten.

Een van de belangrijkste vereisten, die aan de onkruidverdelgingsmiddelen worden gesteld, is de selectiviteit. Het middel dient bij de voedingsgewas-culturen
10 het onkruid effectief te bestrijden, en daarbij echter de ontwikkeling van voedingsgewassen echter niet te remmen respectievelijk deze slechts zo min mogelijk te beïnvloeden. Talrijke herbicide werkzame stoffen verdelgen echter niet alleen het onkruid, doch beschadigen ook de
15 voedingsgewassen. Dergelijke herbicide werkzame stoffen zijn bijvoorbeeld de chlooraceetanilidederivaten.

Chlooraceetanilidederivaten bevattende herbicide preparaten worden bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften nrs. 3 442 945 en 3 547 620. Een belang-
20 rijke vertegenwoordiger hiervan, die gunstig bleek te zijn, is het preparaat, dat als werkzame stof 2-ethyl-6-methyl-N-(ethoxymethyl)-chlooraceetanilid (acetochloor) bevat.

De deze genoemde werkzame stof bevattende preparaten hebben een uitstekende herbicide werking bij
25 eenkiembladige planten, ze kunnen echter bij voedingsgewassen - bijvoorbeeld in maisvelden - ook de voedingsgewassen beschadigen.

De selectieve herbicide werking kan onder andere in de praktijk benut worden, waarbij men aan de herbicide
30 werkzame stof respectievelijk aan het herbicide preparaat een verbinding, die de voedingsgewassen beschadigende werking antagoniseert, een zogenaamde antidotum, bijmengt respectievelijk het herbicide preparaat in combinatie met een antidotum bevattend preparaat gebruikt. Daarbij kan
35 worden bereikt dat het onkruid vernietigd wordt en tegelijkertijd de voedingsgewassen geen schade wordt toegebracht. Antidota, die worden gebruikt tegen de voedingsge-

wassen, in het bijzonder mais, beschadigende werking van chlooraceetanilidederivaten bevattende herbicide preparaten zijn beschreven in de Belgische octrooischriften nrs.

782 120 en 806 03, in de Amerikaanse octrooischriften nrs. 5 3 893 838 en 3 931 313, in de Britse octrooischriften nrs. 1 420 685 en 1 512 540 alsmede in het Hongaarse octrooischriften nrs. 165 736, 168 977, 173 775, 174 487 en 178 284.

Van de bekende antidota werd in de landbouw op 10 uitgebreide schaal gebruik gemaakt van N,N-diallyl-di-chlooracetamide (R-25788) (Hongaarse octrooischrift nrs. 165 736).

Ondanks de in het antidotumonderzoek verkregen resultaten bestaat ook verder de behoefte de selectiviteit, 15 de werkingsgraad en het werkingsspectrum van de antidota bevattende preparaten te verhogen en de keuze der preparaten, die werkzamer zijn dan de bekende, te vergroten. In voortgaande uitgevoerde eigen onderzoekingen kwam men tot de ontdekking, dat het mengsel uit bekende antidota met 20 algemene formule (2) van het formuleblad en bekende thiolcarbamaten met algemene formule (3) van het formuleblad respectievelijk de antidota met algemene formule 2 van het formuleblad en de thiolcarbamaten met algemene formule 3 van het formuleblad bevattende preparaten uitstekend 25 geschikt zijn als antogonisten bij de werking van herbicide werkzame stoffen respectievelijk van herbicide preparaten, in het bijzonder van chlooraceteenanilide derivaten met algemene formule 1 van het formuleblad bevattende preparaten, dat wil zeggen als antogonisten voor de ontwikkeling 30 van de voedingsgewassen - schadelijk - beïnvloedende werking (voor vermindering respectievelijk elimineren van deze werking) zonder dat daarbij de herbicide werking afneemt.

Waargenomen werd verder, dat de toevoeging van 35 thiolcarbamaat in de dosering van de uitvinding aan de chlooraceetanilide herbicide de herbicide werking daarvan niet verhoogt, in tegendeel de voedingsgewassen worden minder beschadigd. Dit betekent, dat het thiolcarbamaat in deze concentratie de functie van een beschermingsmiddel

had. Door deze constatering dient de uitvinding van andere bekende gelijktijdig chlooraceetanilide herbicide en thiolcarbamaat herbicide alsmede antidota bevattende preparaten beschrijvende uitvindingen afgebakend te worden.

5 Het gaat hierbij ook om een verrassende ontdekking, dat de thiolcarbamaatderivaten met algemene formule 3 van het formuleblad als ruime toepassing vindende herbicide werkzame stoffen bekend zijn. Preparaten, die deze thiolcarbamaatderivaten bevatten worden bijvoorbeeld beschreven
10 in Amerikaanse octrooischriften nrs. 2 913 327 en 3 175 897. Vroegere literatuurplaatsen laten zien, dat wanneer men in bepaalde gevallen de zaden van cultuurgewassen (bijvoorbeeld mais) voor het zaaien met een kleine hoeveelheid van een herbicide voorbehandelt de uit behan-
15 delde zaden opkomende kiemlingen tegenover een latere hogere dosering van dezelfde herbicide tot een zekere graad bestand zijn. (G.R. Stephenson en G. Ezra: "Use of subtoxic herbicide pretreatments to improve crop tolerance to herbicides", ACS Symposium Series 276, in Bioresulators for
20 Pest Control, pp. 69 - 84, Ed. P.A. Hedin, Snowbird, Utah, 24-29 juni 1984.)

Op grond van de hypothese induceert de laag gedoseerde herbicide in de kiemling het herbicide afbrekende stofwisselingsproces. Dit detoxificatiemechanisme is
25 echter niet indentiek met het door de antidota geïnduceerde proces, en het bereikt in praktisch opzicht niet de door de antidota verkregen beschermende werking. Tijdens de eigen onderzoeken kon echter worden vastgesteld, dat de beschermende werking het meteen als beschermingsmiddel
30 uitsluitend antidotum bevattend preparaat bereikbaar resultaat overtreft, wanneer men naast de chlooraceetanilide herbiciden als beschermingsmiddel een mengsel uit een bekend antidotum en een thiolcarbamaat (bijvoorbeeld EPTC) gebruikt. In de preparaten werd de thiolcarbamaat-
35 component in het geval van antidota gebruikelijke verhouding gebruikt (gewichtsverhouding herbicide werkzame stof: thiolcarbamaat 50:1 - 10:1).

De toepassing van het onkruidverdelgingsmiddel volgens de uitvinding heeft tegenover de thans toegepaste

preparaten het voordeel, dat de preparaten van onze uitvinding selectiever zijn en de voedingsgewassen beter beschermen tegen de beschadigende werking van de herbicide.

Een ander economisch voordeel bestaat daarin, dat
5 de dosering van kostbare antidoten tot de helft worden vermindert en dit door het in industriële hoeveelheden bereide en goedkopere thiolcarbamaat vervangen kan worden. De oplossing volgens de uitvinding vormt wat betreft de bereidingstechnologie noch met het oog op het formuleren
10 noch toxologisch opzicht een probleem, omdat de thiolcarbamatensinds lange tijd bekende en beproefde werkzame stoffen zijn maar, waarbij deze problemen reeds verholpen en opgelost waren.

De herbicide werking van de onkruidverdelgings-
15 middel volgens de uitvinding bezittende verbindingen zijn de chlooraceetanilidederivaten met algemene formule 1 van het formuleblad

R₁ en R₂ waterstof of C₁₋₄-alkylgroep voorstellen, en
R₃ n-propyl-, i-propyl-, methoxymethyl-, methoxy-
20 ethyl-, 2-methoxy-1-methylethyl groep voorstelt.

De in de onderhavige middelen bij voorkeur toepasbare bekende chlooraceetanilidederivaten zijn 2,6-diethyl-N-(methoxymethyl)-chlooraceetanilide, 2-methyl-6-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-chlooraceet-
25 anilide, 2-methyl-6-ethyl-N-(ethoxymethyl)-chlooraceetanilide en N-isopropylchlooraceetanilide.

Een van de selectiviteit van de onderhavige preparaten waarborgende bindingsgroepen vormen de dichlooraceetamidederivaten met algemene formule 2 van het
30 formuleblad,
waarin

R₄ en R₅ onafhankelijk van elkaar een C₂₋₄-alkenylgroep, (C₁₋₄-alkoxy)-(C₁₋₄-alkoxy)-(C₁₋₄-alkyl)-groep, (C₂₋₄-alkenyl)-aminocarbonyl-(C₁₋₄-alkyl)-groep

35 voorstellen of stellen ze tezamen een eventueel door een zuurstofatoom onderbroken, 4 - 7-ledige verzadigde ring voor, die eventueel door ten hoogste drie methylgroepen of C₄₋₆-cyclo-

alkylgroepen kan zijn gesubstitueerd.

Verdere gunstige antidota zijn

2-methyl-2-(dichloormethyl)-dioxolaan, 2-methyl-2-(dichloormethyl)-4-ethyldioxolaan en het 1,8-naftthalinezuuran-
5 hydride. De in de onderhavige preparaten het geschiktst te gebruiken bekende antidota zijn N,N-diallyl-dichlooraceetamide, N-allyl-N-(ethoxy-ethoxymethyl)-dichlooraceetamide, 2,25-trimethyl-N-(dichlooracetyl)-oxazolidine, N,N-hexamethyleen-dichlooraceetamide, 3-(dichlooracetyl)-2-cyclo-
10 hexyl-oxazolidine, N-ellyl-N-(dichlooracetyl)-glycinallyamide, 2-methyl-2-(dichloormethyl)-dioxolaan en 1,8-naftthalinezuuranhydride.

Een andere verbindingsgroep, die de selectiviteit van de onderhavige preparaten waarborgt, wordt gevormd door
15 de thiolcarbamaat-derivaten met algemene formule 3 van het formuleblad,
waarin

R6, R7 en R8 onafhankelijk van elkaar een C1-4-alkylgroep voorstellen,
20 R6 of R7 ook een C4-6-cycloalkylgroep vormt of stellen
R6 en R7 tezamen ook een 5-7-ledige verzadigde ring voor.

In de preparaten volgens de uitvinding bijvoorbeeld te gebruiken thiolcarbamaten zijn het
25 N,N-di(n-propyl)-S-ethylthiolcarbamaat, N,N-di(n-propyl)-S-(n-propyl)-thiolcarbamaat, N,N-Di(i-butyl)-S-ethylthiolcarbamaat, N,N-hexamethylen-S-ethylthiolcarbamaat, N-Cyclohexyl-N-ethyl-S-ethylthiolcarbamaat en N-Butyl-N-ethyl-S-propylthiolcarbamaat.

30 Het onderhavige enerzijds uit het mengsel van antidotum en thiolcarbamaat, anderszijds het chlooraceetanilide derivaten bevattende middel kunnen tesamen - vermengd - of elk afzonderlijk - gelijktijdig of na elkaar - worden gebruikt, dat wil zeggen, ze kunnen voor of na het zaaien
35 in de bodem worden gebracht. Wanneer men de middelen na elkaar gebruikt dient men natuurlijk er op te letten dat het eerst gebruikte herbicide preparaat de voedingsgewassen voor het uitbrengen van antidotum niet beschadigd wordt. De zaden van de voedingsgewassen kunnen

echter ook voor het uitzaaien worden behandeld met het mengsel van antidotum en thiolcarbamaat (beitsen), waarna de behandeling met herbicide op gebruikelijke wijze kan plaatsvinden.

- 5 De gewichtsverhouding van de werkzame stof in het antidotum en thiolcarbamaat-mengsel alsmede het chlooraceetanilide derivaat bevattende middelen kan binnen ruime grenzen variëren. Deze verhouding is afhankelijk van de structuur van het antidotum, thiolcarbamaat en de herbicide werkzame
10 stof, van het voedingsgewas en bovendien van factoren, die de toepassing van de werkzame stof beïnvloeden en in de vakwereld algemeen bekend zijn.

In het algemeen bedraagt de gewichtsverhouding van herbicide werkzame stoffen: antidotum + thiolcarbamaat
15 tesamen 50:1 - 5:1, de gewichtsverhouding van antidotum en thiolcarbamaat bedraagt daarentegen 5:1 - 1:5. De toegepaste hoeveelheid antidotum en thiolcarbamaat wordt aangepast onder in achtname van de bovenste gewichtsverhoudingen aan de per hectare benodigde hoeveelheid van de herbicide werkzame stof.

Worden antidotum en thiolcarbamaat gezamenlijk aangebracht dan kan de op de totale hoeveelheid werkzame stof betrokken hoeveelheid 1 - 20 kg/ha bedragen. De hoeveelheid antidotum en thiolcarbamaat bevattende middelen
25 kan - bij enkelvoudige toepassing - op de werkzame stof van antidotum en thiolcarbamaat betrokken in het algemeen 0,05 - 5,0 kg/ha, met voordeel 0,1 - 3,0 kg/ha, bij voorkeur 0,5 - 1,0 kg/ha, bedragen.

In de middelen volgens onze uitvinding zijn de
30 herbicide werkzame stof en het antidotum + thiolcarbamaat tezamen - in mengsel - of afzonderlijk aanwezig. Daarmede strekt zich de uitvinding uit tot die middelen, die de herbicide werkzame stof alsmede het antidotum en het thiolcarbamaat tezamen bevatten, bovendien ook tot die
35 middelen, die slechts het antidotum, slechts het thiolcarbamaat respectievelijk een mengsel van deze beide bevatten. Algemeen kan worden vastgesteld, dat de herbicide werkzame stof, het antidotum en het thiolcarbamaat tezamen bevattende middelen die kunnen zijn, die bij de formulering

van de chlooraceetanilide derivaten, thiolcarbamat en
antidota van de preparaten bekend zijn. Alle drie verdragen
zich met de werkzame stof en zijn ook in landbouw opzicht
accepteerbaar.

- 5 De middelen volgens de uitvinding kunnen de
herbicide werkzame stof en het antidotum in de reeds boven
aangegeven verhoudingen bevatten, terwijl het totale
werkzame stofgehalte 0,1 - 95 gew.%, bij voorkeur 1 - 90
gew.%, bedragen.

- De middelen volgens de uitvinding omvatten
10 natuurlijk ook de hoog geconcentreerde middelen, zoals die
uit deze door verdunning bereidde direct toepasbare
middelen. In het laatste kan het totale werkzame
stofgehalte echter - in extreme gevallen - zelfs 0,01 gew.%
bedragen. Als middel volgens de uitvinding worden ook de
15 vlak voor de toepassing - in een vat of in de sproeier -
vermengden, uit een herbicide middel, een antidotum-middel
en een thiolcarbamaat-middel bereid en eventueel verdund
middel worden beschouwd. Het werkzame stofgehalte van het
antidotum of het thiolcarbamaat alleen respectievelijk
20 mengsel daarvan bevattende middelen bedraagt 0,01 - 95
gew.% bij voorkeur 0,1 - 90 gew.%. Het middel volgens de
uitvinding kan een willekeurig in de landbouw toe te passen
vast of vloeibaar middel zijn, waarvan de bereiding en
werkingsvolle toepassing door de Fysisch-chemische
25 eigenschappen van de werkzame stof(fen) mogelijk wordt
gemaakt. De middelen bevatten de werkzame stof(fen) tezamen
met in landbouwopzicht geaccepteerbare vaste of vloeibare
dragerstoffen, alsmede oppervlak-actieve stoffen.

- De middelen volgens de uitvinding kunnen ook nog
30 andere toevoegingen, die de werking gunstig kunnen
beïnvloeden respectievelijk de toepassing vergemakkelijken
bevatten. Dergelijke toevoegsels zijn bijvoorbeeld bescher-
mingkolloïde, verdikkingsmiddelen, het hechten bevorderende
stoffen, stabilisatoren enzovoorts, en bovendien de
35 werkingsduur van de werkzame stof in de bodem verlengende
extenders, alsmede ander werkzame stoffen voor de
bestrijding van schadelijke organismen, zoals herbicide,
fungicide, insecticide, groeiregulatoren en kunstmest.

De middelen volgens de uitvinding bevatten bovendien naast de boven aangegeven hoeveelheden werkzame stof(fen) in het algemeen in hoeveelheid van 1 -99 gew.% vaste of vloeibare dragerstoffen en eventueel 0,1 - 25 5 gew.% oppervlakte actieve toeslagstoffen.

Als drager kan elk in ander opzicht accepteerbare organische of anorganische stof van natuurlijke of synthetische oorsprong worden gebruikt; als vaste dragers komen in aanmerking kleimineralen, natuurlijke of 10 synthetische silikaat, kiezelzuur, dolomit, kaolin, kiezelaarde, maalgoed van plantaardige produkten enzovoorts; als vloeibare dragers komen in aanmerking water alcohol, esters, ketonen, mineraloliefracties, aromatische, alifatische of cyclische koolwaterstoffen, 15 gehalogeneerde koolwaterstoffen, dimethylformamide, dimethylsulfoxyde, N-methylpyrrolidon enzovorts.

Oppervlakte actieve toeslagstoffen kunnen emulgeermiddelen, disperseermiddelen of bevochtigingsmiddelen van ionogene en/of anionogeen karakter zijn. Als 20 voorbeeld kan men noemen de zouten van ligninesulfonzuur, fenolsulfonzuur en naftalinesulfonzuur, de polycondensatieprodukten van ethylenoxyde en vetzuuralcoholen of vetzuren of vetzuuramiden, alkylaryl-sulfonaten, gesubstitueerde fenolen, zoals alkylfenolen en arylfenolen, 25 alsmede polyoxyethyleerde fenolen. Van voordeel is de toepassing van ionogenen en/of anionogene oppervlakte actieve toeslagstoffen. In samenhang met de toe te passen oppervlakte actieve toeslagstoffen wordt gewezen op de bekende plaatsen in de vakliteratuur van bijvoorbeeld: op 30 de desbetreffende plaatsen van de serie "Surfactant Science Series, New York, Marcel Dekker, Inc.".

In het algemeen dient tenminste een oppervlakte-actieve stof aanwezig te zijn wanneer de werkzame stof of de werkzame stoffen niet in water 35 oplosbaar zijn en als hulpstof, bijvoorbeeld voor het verdunnen, water dient worden gebruikt.

De onderhavige vloeibare middelen, dat wil zeggen de de in vloeibare vorm toegepaste middelen, kunnen oplossingen, emulgeerbare concentraten, emulsies,

geconcentreerde suspensies, bevochtigbare poeders, of versproeibare poeders, respectievelijk pasta's zijn.

De geconcentreerde middelen kunnen op geschikte wijze worden verdund. De vaste middelen kunnen de vorm van 5 poeders, sproeimiddelen of granulaten hebben.

De middelen worden op bekende wijze bereid.

Het uitbrengen van de middelen vindt plaats - eventueel in geschikte verdunde vorm - met de gebruikelijke methode, bijvoorbeeld door versproeien, verstuiven, uit te 10 strooien enzovoort.

De samenstelling en bereiding van enige karakteristieke vertegenwoordigers van de middelen volgens de uitvinding worden in de volgende voorbeelden uiteen gezet.

15

Voorbeeld I

Concentraat

85 gewichtsdelen 2-ethyl-6-methyl-N-(ethoxy-methyl)-chlooraceetanilide (Acetochloor) werden met 5 20 gewichtsdelen N,N-dipropyl-thiocarbaminezuur-S-ethylester, 5 gewichtsdelen N,N-diallyl-dichlooraceetamide en 5 massadelen geoxyethyleerd watervrijorbitmonostearat (Twin 60) vermengd. Hierbij wordt een concentraat verkregen met een totaal werkzame stofgehalte van 95 gewichtsdelen, dat 25 de herbicide werkzame stof en het beschermingsmiddel in een gewichtsverhouding van 8,5 : 0,5 : 0,5 bevat.

Het concentraat kan gemakkelijk worden getransporteerd, opgeslagen en kan - voor zijn toepassing met een organisch oplosmiddel, bijvoorbeeld xyleen, en 30 water worden verdund - als sproeiemulsie worden gebruikt.

Voorbeeld II

Emulgeerbaar concentraat

Het mengsel uit 50 gewichtsdelen

35 2,6-diethyl-N-(methoxymethyl)-chlooraceetanilide (Alachloor) 6 gewichtsdelen 2-methyl-2-dichloormethyldioxolaan, en 4 gewichtsdelen N,N-dipropyl-thiocarbaminezuur-S-ethylester werd in het mengsel van 6 gewichtsdelen Twin 60 en 46 gewichtsdelen xyleen opgelost. Het aldus gewonnen

emulgeerbare concentraat geeft bij verdunnen met de gewenste hoeveelheid water een stabiele emulsie, die op de te behandelen vlakken kan worden gespreeid. Het aldus bereide emulgeerbare concentraat heeft een werkzame stofgehalte van 60%, terwijl de gewichtsverhouding van herbicide werkzame stof: beschermmiddel bedraagt 5,0 : 0,6 : 0,4.

10 Voorbeeld III
 Bevochtigbaar poeder

In een kogelmolen werd het mengsel van 10 gewichtsdelen 2-ethyl-6-methy-N-(ethoxymethyl)-chloor-aceetanilide (Acetochloor), 0,5 gewichtsdelen, N,N-dipropyl-thiocarbaminezuur-S-ethylester, 0,5 gewichtsdelen
15 N,N-diallyl-dichlooraceetamide, 1 gewichtsdeel cetylpolyl(glycolether) en 88 gewichtsdelen kaoline vermalen.

Het aldus bereide bevochtigbare poeder heeft een werkzame stofgehalte van 11%, terwijl de gewichtsverhouding
20 van herbicide werkzame stof: beschermingsmiddel 10 : 0,5 : 0,5. bedraagt.

Voorbeeld IV
 Granulaat

25 5 gewichtsdelen N-(ethoxy-ethoxymethyl)-N-allyl-dichlooraceetamide en 5 gewichtsdelen N,N-dipropyl-thiocarbaminezuur-propylester werden vermengd met 2,5 gewichtsdelen epichloorhydriene. Het mengsel werd opgelost in 70 gewichtsdelen aceton, waarna aan de oplossing 2,5
30 gewichtsdelen cetyl(polyglycolether) en 35 gewichtsdelen polyethyleenglycol werden toegevoegd. De aldus gewonnen oplossing werd uitgesproeid over 950 gewichtsdelen kaoline (deeltjesgrootte: 0,5 - 0,9 mm), waarna het aceton onder vacuum werd afgedampt. Het aldus verkregen granulaat
35 bevatte 1 gew.% beschermingsmiddel, waarbij de gewichtsverhouding van het beschermingsmiddel 1:1 bedroeg.

Analoog aan bovengenoemde voorbeelden kan onder toepassing van een mengsel van een beschermingsmiddel met algemene formule (II) en (III) van het formuleblad en de herbicide werkzame stoffen van algemene formule (I) van het

formuleblad een overeenkomstig preparaat worden bereid. Bovendien kan ook een preparaat worden bereid, dat het mengsel van de beschermingsmiddelen tezamen met de geschikte hulpstoffen bevat.

- 5 Verder werd onderzocht welke beschermende werking de onderhavige antidotum-thiolcarbamaatmengsels in kassen in geval van chlooraceetanilide-herbiciden uitoefenen.

Voorbeeld V

- 10 Kweekschaaletjes (buitenmaat: 30 x 40 x 90 cm) werden 8 cm diep met kwartszand gevuld, daarna werden telkens 100 maiskorrels daarin uitgezaaid (hybride: BEMA 210 TC). Voor het opkomen werd het zand met de met 1 liter water bereide emulsie uit 10 kg/ha chlooraceetanalidederivaat (in
15 dit geval 0,228 g) en met het uit 1 kg beschermmiddel resp. 1 kg beschermmiddelmengsel bereide emulgeerbaar concentraat besproeid.

De kweekschaaletjes werden dagelijks begoten. De resultaten werden na 4 weken geëvalueerd (tabel A).

Tabel A

Testplanten: Mais (Zea mays)

	Behandeling	Dosering kg/ha werkzame stof	gedraaide planten (stuk)	aantal der planten (stuk)	groen- gewicht (g)	wortels (ontw.%)
5						
10	controle	0	0	98	165	100
	M	5	19	97	110	70
	H + A	5 + 0,5	6	98	120	110
	H + B	5 + 0,5	5	96	110	107
	H + E	5 + 0,5	9	97	90	95
15	H + A + E	5 + 0,25 + 0,25	1	97	130	120
	H + B + E	5 + 0,25 + 0,25	1	97	125	120

M: het werkzame 2-methyl-6-ethyl-N-(ethoxymethyl)-
 20 -chlooraceetanilide (acetochlor) bevattende, in de handel
 verkrijgbare herbicidepreparaat
 MG-02 50 EC

H: acetochlor

A: N, N-Diallyl-dichlooraceetamide (R-25788) (Antidot)

25 B: 2-Methyl-2-(dichloormethyl)-dioxolaan (Antidot)

E: N, N-Dipropyl-thiolcarbaminezuur-S-ethylester.

* Het is bekend, dat de werkzame stof
 chlooraceetanalide bevattende herbicide de wortelontwikkeling
 van de jonge maisplanten sterk remt, om die reden werd als
 30 één kengrootte van de phytotoxiciteit het gewicht van de
 wortelen van de maisplanten gemeten en de mate van de
 wortelontwikkeling werd in procenten van het gewicht van de
 onbehandelde planten aangegeven.

Uit de gegevens van tabel A blijkt duidelijk, dat
 35 de onderhavige combinatie van antidoten en het
 beschermmiddel thiolcarbamaat voordelig zijn, omdat bij hun
 toepassing een succesvollere bescherming optreedt dan bij de

alleen toegepaste bekende antidota. Er werd waargenomen, dat ook het thiolcarbamaat in een bepaalde dosering een lichte beschermende werking uitoefent (H + E).

Een verder economisch voordeel bestaat daarin, dat 5 de dosering van het kostbare antidoten tot de helft werd gereduceerd en deze door het op industrieschaal bereide en goedkopere thiolcarbamaat kan worden vervangen.

Voorbeeld VI

Verder werd onderzocht wat voor een selectieve 10 herbicide werking de onderhavige middelen in koude grond uitoefenen.

In koude grondproeven op kleine percelen (5 x 2,5 m = 12,5 m²) werd na het uitzaaien van het mais voor het opkomen (behandeling voor het opkomen) de waterige 15 emulsie van de eenheid 5 kg/ha

2-Methyl-6-ethyl-N-(ethoxymethyl)-chlooraceetanilide (Acetochlor) (herbicide werkzame stof) en het onderhavige beschermmiddel bevattende emulgeerbaar concentraat (bereid volgens voorbeeld II) op de bodem gespreid.

20 Tussen de maisrijen werden de volgende één- en tweekiembladige onkruidsoorten uitgezaaid: gierst (*Panicum miliaceum*), gierstgras (*Setaria viridis*), ganzevoet (*Chenopodium album*) en kromme amarant (*Amaranthus retroflexus*).

25 Er werden vier parallelproeven uitgevoerd. Als controle werd het Acetochlor bevattende MG-02 50 EC gebruikt (tabel B).

Tabel 2

5 Behandeling	dosering kg/ha	selectiviteit		herbicide werking			
		(%)		(%)			
	werkzame stof	mais	SETVI	PANMI	CHEAL	AMARE	
10							
	controle	0	100	0	0	0	0
	M	5	0	1000	100	50	100
	H + A	5 + 0,5	80	100	100	50	100
	H + B	5 + 0,5	80	100	100	50	100
15	H + E	5 + 0,5	20	100	100	50	100
	H + V	5 + 0,5	20	100	100	50	100
	H + A + E	5 + 0,25 + 0,25	100	100	100	50	100
	H + A + V	5 + 0,25 + 0,25	100	100	100	50	100

20

M: het werkzame stof 2-Methyl-6-ethyl-N-(ethoxymethyl)-
-chlooraceetanilide (Acetochlor) bevattende, in de handel
verkrijgbare herbicidepreparaat
MG-02 50 EC

25 H: Acetochloor

A: N, N-Diallyl-dichlooraceetamide (R-25788) (Antidoten)

B: N-Allyl-N-ethoxymethyl-dichlooraceetamide

E: N, N-dipropyl-thiocarbaminezuur-S-ethylester
(EPTC)

30 V: N, N-Dipropyl-thiocarbaminezuur-S-propylester
(Vernolat)

Afkortingen: SETVI = *Setaria viridis*, PANMI = *Panicum
miliaceum*. CHEAL = *Chenopodium album*, AMARE =
Amaranthus retroflexus.

35 De selectiviteit van de preparaten tegenover mais
laat zien, hoeveel % de in aanwezigheid van het (de)
beschermingsmiddel(en) waargenomen beschadiging in het
traject van de met 0 % toegenomen beschadiging van de
39 onbehandelde controle en de met 100 % toegenomen

8901385.1

beschadiging door de herbicide bedraagt.

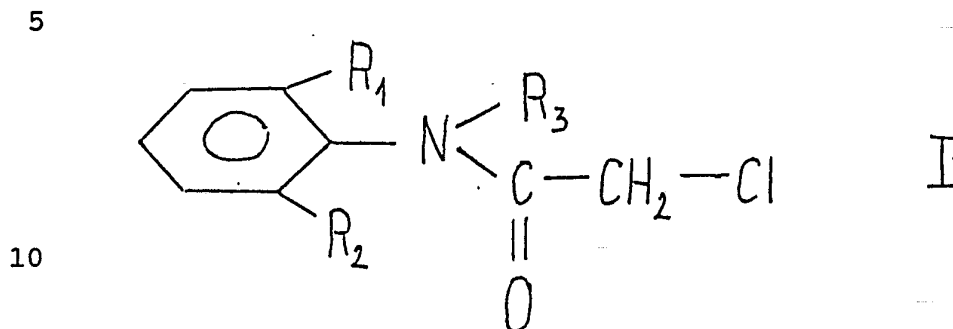
Uit de vermelde tabel B is duidelijk, dat een voordeel bij de toepassing van de onderhavige combinaties uit antidoten en het beschermingsmiddel thiolcarbamaat 5 daarin bestaat, dat naast behoud van de goede herbicidewerking tegelijkertijd een succesvollere beschermende werking wordt gegeven dan bij de alleen toegepaste bekende antidota.

Een verder, economisch voordeel bestaat daarin, 10 dat de dosering van het kostbare antidoten tot de helft kan worden gereduceerd en dit door het op industrieschaal bereide en goedkopere thiolcarbamaat kan worden vervangen.

Uit de resultaten van de tabellen blijkt voorts dat het toevoegen van de thiolcarbamaat in de volgens de 15 uitvinding aangegeven dosering aan chlooraceetanilide-herbicide geen waarneembare verandering in de herbicidewerking tot gevolg heeft, waarbij de thiolcarbamaten ook in de preparaten uitsluitend de functie van een beschermingsmiddel hebben.

C O N C L U S I E S

1. Onkruidverdelgingsmiddel, dat als herbicide
werkzame stof chlooraceetanilide-derivaten met algemene
formule I van het formuleblad bevat,

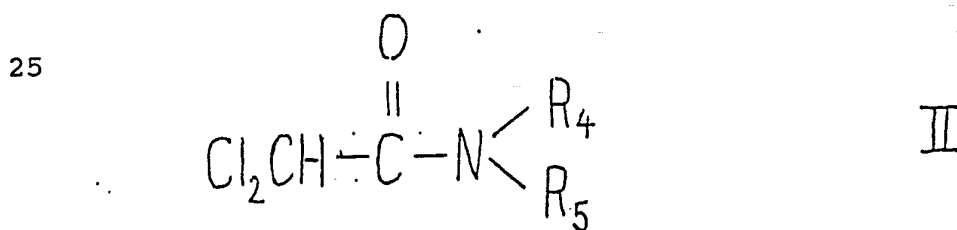


waarin

15 R_1 en R_2 een waterstofatoom of een C_{1-4} -alkylgroep
voorstellen,

R_3 n-propyl-, i-propyl-, methoxymethyl-,
methoxyethyl- of 2-methoxy-1-methylethylgroep
voorstelt, met het kenmerk, dat het als

20 Antidoten dichlooraceetamide-Derivaten met algemene formule
II van het formuleblad bevat,



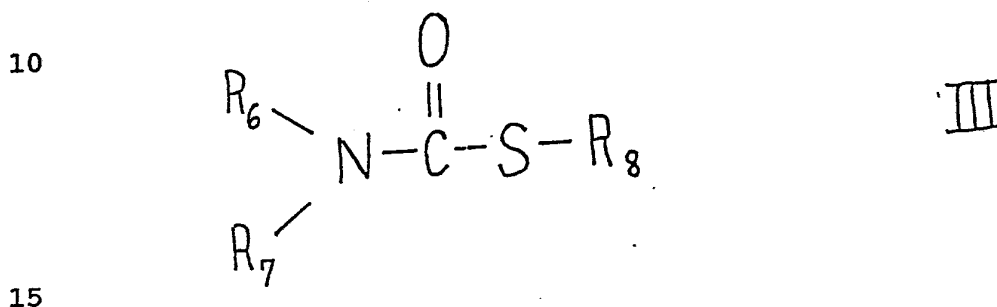
30

waarin

R_4 en R_5 onafhankelijk van elkaar een C_{2-4} -alkenylgroep,
(C_{1-4} -alkoxy)-(C_{1-4} -alkoxy)-(C_{1-4} -alkyl)-groep,
(C_{2-4} -alkenyl)-aminocarbonyl-(C_{1-4} -alkyl)-groep
35 voorstellen, of stellen

R_4 en R_5 tezamen een eventueel door een zuurstofatoom
onderbroken, 4-7-ledige gezadeld ring voor, die

eventueel door ten hoogste drie methylgroepen of
C₄₋₆-cycloalkylgroepen kan zijn gesubstitueerd,
of 2-methyl-2-(dichloormethyl)-dioxolaan,
2-methyl-2-(dichloormethyl)-4-ethyldioxolaan of
5 1,8-naftalinezuuranhydride alsmede als beschermingsmiddel
thiolcarbamaat-Derivaten met algemene formule III van het
formuleblad,



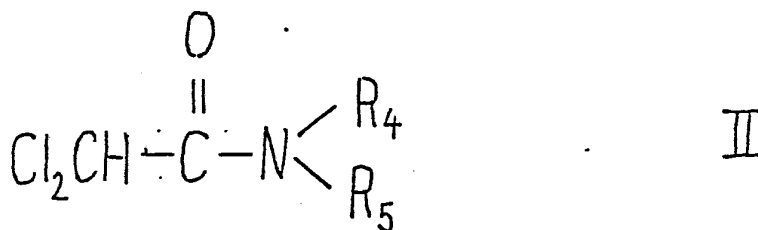
waarin

R₆, R₇ en R₈ onafhankelijk van elkaar voor C₁₋₄-alkylgroep
voorstellen of stellen

20 R₆ en R₇ ook C₄₋₆-cycloalkylgroepen voor of een
5-7-ledige verzadigde ring.

2. Middel volgens conclusie 1, met het ken-
merk, dat in het middel de gewichtsverhouding van de
werkzame stof chlooraceetanilidederivaat: bekend antidoten
25 en als beschermmiddel gebruikt Thiolcarbamaat tezamen 50:1 -
50:1 bedraagt, terwijl de gewichtsverhouding van bekende
antidoten en van het als beschermingsmiddel gebruikte
Thiolcarbamaat bij 5:1 - 1:5 bij voorkeur bij 1:1, ligt.

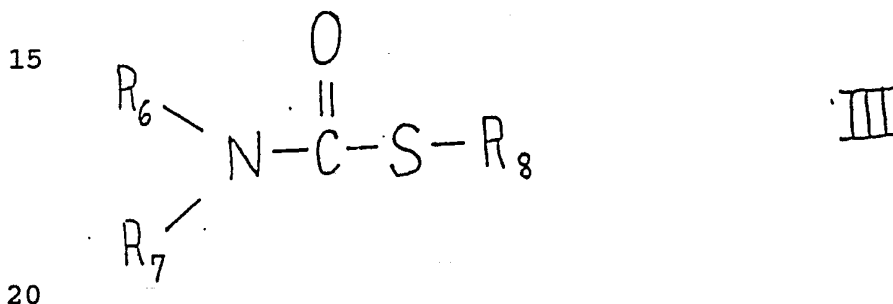
3. Antidotenmiddel, met het kenmerk,
30 dat het als werkzame stof dichlooraceetamidederivaat met
algemene formule II van het formuleblad bevat,



waarin

R₄ en R₅ onafhankelijk van elkaar een C₂₋₄-alkenylgroep,
(C₁₋₄-alkoxy)-(C₁₋₄-alkoxy)-(C₁₋₄-alkyl)-groep,
(C₂₋₄-alkenyl)-aminocarbonyl-(C₁₋₄-alkyl)-groep
5 voorstellen, of stellen

R₄ en R₅ tezamen een eventueel door een zuurstofatoom
onderbroken, 4-7-ledige verzadigde ring voor, die
eventueel door ten hoogste drie methylgroepen of
C₄₋₆-cycloalkylgroepen kan zijn gesubstitueerd,
10 en/of thiolcarbamaatderivaten met algemene formule III van
het formuleblad,



waarin

R₆, R₇ en R₈ onafhankelijk van elkaaren C₁₋₄-alkylgroep
voorstellen of stellen

R₆ en R₇ een C₄₋₆-cycloalkylgroep voor of een 5-7-ledige
25 verzadigde ring.

4. Werkwijze voor onkruidverdelging, m e t h e t
k e n m e r k, dat de voedingsgewassen en/of hun omgeving
worden behandeld met een middel volgens conclusie 1 of 3.

FORMULEBLAD