

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

140497

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 83 03 04 (P. 240870)

Pierwszeństwo: 82 03 05 Stany Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 83 10 10

Opis patentowy opublikowano: 1987 12 30

Int. Cl.<sup>4</sup> A01N 25/30  
A01N 47/10  
A01N 43/70  
A01N 37/18

Twórca wynalazku: Nadim Chamel Moucharafieh

Uprawniony z patentu: Stauffer Chemical Company, Westport (Stany  
Zjednoczone Ameryki)

## Ciekły środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest ciekły środek chwastobójczy zawierający tiolokarbaminian i stałą triazyne, który zachowuje swoją integralność przez dłuższe okresy czasu i który wykazuje dobrą zdolność do rozcieńczania.

Środki chwastobójcze hamują lub modyfikują wzrost roślin, na przykład niszczą ją, opóźniają ich wzrost, pozbawiają liści, wysuszają rośliny, ograniczają wzrost, powodują karłowacenie, powodują krzewienie roślin, przyspieszenie kiełkowania, oraz zahamowanie wzrostu. Określenie roślina obejmuje wszystkie części takie jak nasiona, sadzonki, odrostki, korzenie, bulwy, łodygi, szypułki, liście i owoce. Określenie wzrost roślin obejmuje wszystkie fazy rozwojowe od kiełkowania nasion do naturalnego lub wywołanego zniszczenia rośliny.

Znane są tiolokarbaminiany o właściwościach chwastobójczych, o wzorze ogólnym 1, w którym R<sub>1</sub> oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, alkenylową o 2—6 atomach węgla i alkinylową o 2—6 atomach węgla; R<sub>2</sub> oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach, alkenylową o 2—6 atomach węgla, cykloheksylową lub fenylową; lub R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub> łącznie z atomem azotu do którego są przyłączone tworzą grupę pierścieniową o 4—10 atomach węgla, korzystnie grupę piperydynową, heksametylenoiminową, dekahydrochinolinową, 2,5-dwumetylopiperydynową lub 5-etylo-2-metylopiperydynową; R<sub>3</sub> oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, alkenylową o 2—4 atomach węgla, benzylową, fenylową,

2

chlorowcofenylową oraz grupę fenylową lub benzylową podstawioną grupę metylową jak również grupę chlorowcoalkilową o 1—6 atomach węgla.

Takie związki tiolokarbaminianowe przedstawiono w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2 913 327, 3 198 786, 3 185 720, 2 913 324 i 3 846 115. Wykazują one szczególną skuteczność w zwalczaniu chwastów typu traw, które zakłócają tok produkcji różnych roślin uprawnych, takich jak jęczmień, kukurydza, soczewice, orzeszki ziemne, groch, ziemniaki, soja, szpinak, tytoń, oraz pomidory.

Znane są również środki chwastobójcze, s-triazynowe o ogólnym wzorze 2, w którym A oznacza atom chloru, grupę metoksylową lub metylotiołową; R<sub>1</sub> i R<sub>5</sub> niezależnie od siebie oznaczają grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, alkoksyalikilową o 2—8 atomach węgla, oraz cyjanoalkilową o 1—4 atomach węgla. Związki te przedstawiono w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2 891 855 i 2 909 420. Wykazują one szczególną skuteczność w zwalczaniu chwastów szerokolistnych.

Próbowano już sporządzać środek chwastobójczy, któryby zawierał obie wymienione grupy związków o działaniu chwastobójczym.

W szeregu ostatnich opisów patentowych opisano ciekłe preparaty zawierające ciekły tiolokarbaminian i stały związek s-triazynowy, np. w belgijskim opisie patentowym nr 889 274 i opisie paten-

towym Republiki Południowej Afryki nr 77(3478). Jednak żadna z przedstawionych kompozycji nie była trwała.

W przypadku dotychczasowych receptur preparatów problem polegał na tym, że stały związek s-triazynowy oddzielał się od ciekłego tiolokarbaminianu po odstawieniu na pewien czas i następowało rozwarstwienie. Na dole tworzyła się zbita warstwa osadu bardzo trudna do ponownego wprowadzania do dyspersji przez wytrząsanie. Ponadto dobre rozcieńczenie dotychczasowego preparatu nie było możliwe w płynnych nawozach sztucznych. To ostatnie kryterium okazało się niezbędne do uzyskania właściwych stosunków i na ekonomiczne, jednoczesne stosowanie płynnego nawozu sztucznego i środka chwastobójczego. W rezultacie preparat ten nie wszedł na rynek.

Wynalazek obejmuje gotowy do użycia, ewentualnie po rozcieńczeniu, środek chwastobójczy dla traw (tiolokarbaminian) i roślin szerokolistnych (triazyna). W praktyce rolniczej oba te typy związków o działaniu chwastobójczym były stosowane do upraw zbożowych zwłaszcza do kukurydzy, przez rozcieńczenie oddzielnych kompozycji tiolokarbaminianowych i oddzielnych kompozycji triazynowych we wspólnym pojemniku do oprysków, w miejscu stosowania.

Rozcieńczenie dwóch oddzielnych preparatów wiąże się w praktyce z ograniczeniem ich dostępności, niewłaściwym doborem stosunków aktywnych i wzajemną niezgodnością zachowań po rozcieńczeniu. Niezgodność ta często zmusza użytkowników/farmerów do przeprowadzania prób metodą prób i błędów i do stosowania dodatkowych emulgatorów, do czego nie mają odpowiedniego przygotowania zawodowego. Ponadto próby prowadzone metodą prób i błędów przez użytkowników/farmerów wiążą się ze stratą środków chemicznych, stanowią źródło zanieczyszczeń, stratę czasu i realne zagrożenie wywołania szkód w plonach i/lub niewłaściwe niszczenie chwastów.

Fakt, że udało się uzyskać ciekły preparat zawierający jednocześnie tiolokarbaminian i triazynę jest poważnym sukcesem. Środek według wynalazku pozwolił na rozwiązanie wyżej wymienionych problemów i jest pierwszym preparatem zawierającym oba składniki, który spełnia wymagania odbiorców, jest trwały i może być rozcieńczany w miejscu stosowania.

Jak wiadomo triazyny są rozpuszczalne w tiolokarbaminianach w zakresie 1—5% wagowych. Rozpuszczalność ta jest za mała do uzyskania preparatu w postaci roztworu obu składników, ale jest dostateczna aby skleić razem cząsteczki miało sproszkowanej triazyny po połączeniu jej bezpośrednio z tiolokarbaminianem. Takie sklejenie może spowodować niemożliwość zdyspergowania materiału po rozcieńczeniu. Jest to jeden z problemów występujących przy preparacie opisanym w południowoafrykańskim opisie patentowym Republiki Południowej Afryki nr 77/3478. Ponadto, jeśli wodną płynną dyspersję jednego lub kilku preparatów handlowych triazyny doda się do olejowego (emulgującego) koncentratu tiolokarbaminianów mieszanina rozdzieli się na dwie lub więcej warstw cie-

czy i na warstwę stałą. To zjawisko zachodzi niezależnie od tego czy doda się, czy nie doda się środków zagęszczających. Triazyny są ciałami stałymi o wyższych gęstościach niż tiolokarbaminiany i opadną, jeśli w układzie nie znajdzie się pomocnicza substancja zagęszczająca. Jest to jeden z problemów występujących w recepturze preparatu według belgijskiego opisu patentowego nr 889 274 i południowoafrykańskiego opisu patentowego nr 77(3476) i przyczyna dla której nie uzyskano dobrego preparatu zawierającego oba składniki łącznie.

Płynny środek chwastobójczy według wynalazku zawiera jeden lub więcej ciekłych tiolokarbaminianów i jedną lub więcej stałych s-triazyn. Środek ten można rozcieńczać wodą lub płynem zawierającym wodę, przed zastosowaniem na pola uprawne i posiada tę zaletę, że może zawierać dużą ilość (50—85 % wagowych) aktywnych składników, to znaczy, środków chwastobójczych-ciekłego tiolokarbaminianu i stałej s-triazyny. Środek jest termicznie trwały w szerokim zakresie temperatur i daje się rozcieńczać wodą zarówno twardą jak i miękką oraz roztworem nawozu azotowego.

Najważniejszą zaletą wynalazku jest fakt, że ani stały składnik s-triazynowy ani woda, zawarta w takiej kompozycji nie oddzielają się od ciekłego składnika tiolokarbaminianowego podczas wielomiesięcznego utrzymywania kompozycji w różnych temperaturach. Stwierdzono, że kompozycja jest trwała w czasie utrzymywania jej w różnych temperaturach przez wiele miesięcy.

Nowy ciekły środek chwastobójczy według wynalazku zawiera.

(a) jeden lub więcej tiolokarbaminianów o wzorze ogólnym 1, w którym  $R_1$  oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, alkenylową o 2—6 atomów węgla, alkinyłową o 2—6 atomach węgla,  $R_2$  oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, alkenylową o 2—6 atomach węgla, cykloheksylową i fenyłową; lub  $R_1$  i  $R_2$  razem z atomem azotu do którego są przyłączone tworzą grupę pierścieniową o 4—10 atomach węgla, korzystnie piperidynową, heksametylenoiminową, dekahydrochinolinową, 2,5-dwumetylopiperydynową lub 5-etylo-2-metylopiperydynową;  $R_3$  oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, alkenylową o 2—4 atomach węgla, benzyłową, fenyłową, chlorowcofenylową, oraz fenyłową lub benzyłową podstawioną grupę metylową, jak również chlorowcoalkilową o 1—6 atomach węgla; korzystnie  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  niezależnie od siebie oznaczają grupy alkilowe o 1—6 atomach węgla; najkorzystniej każdy z podstawników  $R_1$  i  $R_2$  oznacza grupę izobutyłową, zaś  $R_3$  oznacza grupę etylową;

(b) jedną lub więcej stałych s-triazyn o wzorze ogólnym 2, w którym A oznacza atom chloru, grupę metoksylową lub metylotiolową, korzystnie atom chloru; oraz  $R_4$  i  $R_5$  niezależnie od siebie oznaczają grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, alkoksylalkilową o 2—8 atomach węgla, oraz cyanoalkilową o 1—4 atomach węgla, korzystnie  $R_4$  i  $R_5$  niezależnie od siebie oznaczają grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, korzystnie  $R_4$  oznacza grupę etylową zaś,  $R_5$  grupę izopropylową.

(c) ewentualnie zabezpieczająco skuteczną ilość

związku odtrutkowego takiego jak N,N-diallilo-di-chloroacetamid,

(d) anionowy emulgator o wzorze ogólnym 5, w którym  $R_{20}$  oznacza grupę alkilową o 10—15 atomach węgla,

(e) niejonowy lub zmodyfikowany emulgator o wzorze ogólnym  $R_{21}-O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2-C(O)OH$  lub  $R_{21}-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ , w którym  $n$  jest równe 7—11, a  $R_{21}$  oznacza hydrofobową grupę alkilową o 5—20 atomach węgla, alkilofenylową o 5—20 atomach węgla, alkilonaftylową o 5—20 atomach węgla lub di- lub tri-alkilopodstawioną grupę fenylową lub naftylową zawierającą w części alkilowej 5—20 atomów węgla, przy czym łączny stosunek wagowy nierozpuszczalnego w wodzie emulgatora anionowego do niejonowego lub zmodyfikowanego emulgatora zawarty jest w zakresie 5,0—20% wagowych w przeliczeniu na całkowitą ilość kompozycji, ilość anionowego emulgatora wynosi od około 15 do około 65% wagowych ilości łącznej i odpowiednio ilość niejonowego emulgatora może wynosić od około 85 do około 35% wagowych łącznej ilości emulgatora.

(f) 2,0—5,0% wagowych w przeliczeniu na całkowitą ilość kompozycji rozpuszczalnego w wodzie środka zwilżającego, który jest nierozpuszczalny w tiolokarbaminianinie o wzorze ogólnym 7, w którym  $R_{26}$  oznacza grupę alkilową o 7—12 atomach węgla,  $R_{27}$  oznacza grupę alkilową o 7—12 atomach węgla lub atom wodoru a m jest liczbą całkowitą w zakresie 80—150,

(g) 0,5—5,0% wagowych w przeliczeniu na ilość całkowitą kompozycji soli wapniowej ligninosulfonianu jako środka dyspergującego,

(h) 0,01—0,5% wagowych w przeliczeniu na ilość całkowitą kompozycji środka przeciw pienieniu,

(i) 0,5—5,0% wagowych w przeliczeniu na ilość całkowitą kompozycji prażonej krzemionki oraz,

(j) 0—35,0% wagowych wody w przeliczeniu na całkowitą ilość kompozycji.

W środku według wynalazku stosunek ciekiego tiolokarbaminianu do stałej s-triazyny wynosi 1:1—12:1, przy całkowitej ilości aktywnych składników wahającej się od 50 do 85% całkowitej ilości wagowej przy stosunku aktywnych składników 1:1, oraz wahającej się od 71,5 do 80,5% całkowitej ilości wagowej przy stosunku aktywnych składników 12:1.

Producenci poszczególnych środków chwastobójczych zalecają pewien zakres stosunków wagowych składników i ich stężeń w celu maksymalnego zwalczania roślin szkodzących. Zakres stosowanych dawek waha się od około 0,0112 do 56 kilogramów/hektar zwykle 0,112—28 kilogramów/hektar. Konkretne ilości zależą od szeregu warunków takich jak wrażliwość poszczególnych chwastów oraz koszty.

Niestety przy takich dawkach środka chwastobójczego uszkodzeniu mogą ulec zarówno chwasty jak i rośliny uprawiane. Dlatego w celu zabezpieczenia uprawnych roślin należy ograniczać użycie środków chwastobójczych. W celu zapobiegania uszkodzeniom roślin, można wprowadzać do środka chwastobójczego odtrutki. Takie dodatki, przed-

stawione w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 989 502, 4 021 224, 4 072 688 i 4 124 372 zmniejszają lub eliminują uszkodzenia roślin bez zasadniczego zmniejszenia działania środka chwastobójczego.

Mimo, że przedstawiono szereg wyjaśniających teorii, dokładny mechanizm według którego odtrutka zmniejsza szkody czynione przez środki chwastobójcze nie został zweryfikowany doświadczalnie. Odtrutkowy związek może działać poprzez wpływ przeszkadzający, ochraniający lub antagonistyczny. W niniejszym opisie określenie odtrutka dotyczy działania chwastobójczej fitotoksyczności w odniesieniu do chwastów oraz zmniejszenie lub niefitotoksyczność w odniesieniu do roślin uprawnych.

Stosowanie wymienionego powyżej związku pełniącego rolę odtrutki jest dowolne. Jeśli nie jest on konieczny to jego ilość w kompozycji wynosi zero. Jeśli obecność jego jest pożądana to stosuje się go w ilości dochodzącej do ilości chwastobójczej. Ten zakres ilości określa się jako ilość zabezpieczającą skuteczną. Zwykle wynosi ona 0,1—15,0% wagowych, w przeliczeniu na ilość wagową tiolokarbaminianu. Korzystnie odtrutkę stosuje się w ilości od około 3 do około 5% wagowych w przeliczeniu na ilość wagową tiolokarbaminianu.

Na ogół jako odtrutkę stosuje się oksazolidynę lub tiazolidynę podstawioną grupę acylową lub tiacylową, o wzorze ogólnym 3, w którym X oznacza atom tlenu lub siarki; Y oznacza atom tlenu lub siarki;  $R_6$  oznacza grupę alkilową o 1—10 atomach węgla, chlorowcoalkilową o 1—10 atomach węgla, alkilotiolową o 1—4 atomach węgla, chloroalkenylową o 2—4 atomach węgla,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  i  $R_{12}$  oznaczają atom wodoru, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, alkoksyalikilową o 2—4 atomach węgla, alkilohydroksylową o 1—4 atomach węgla;  $R_7$  i  $R_{11}$  oznaczają atom wodoru, grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, alkoksyalikilową o 2—4 atomach węgla, fenylową, naftylową, podstawioną grupę fenylową, w której podstawnikami są — jeden atom chloru, jeden atom fluoru, dwa atomy chloru, grupa nitrowa, metylowa, metoksylowa lub hydroksylowa; lub amid kwasu chlorowcoalkanokarbonylowego o 2—7 atomach węgla lub amid o wzorze ogólnym 4, w którym  $R_{13}$  oznacza grupę chlorowcoalkilową; chlorowcoalkenylową; alkilową; alkenylową; cykloalkilową; cykloalkilalkilową; atom chlorowca; atom wodoru; grupę karbonyloalkoksyloową; N-alkenylkarbonyloalkilową; N-alkenylkarbamylową; N-alkilo-N-alkinylkarbamylową; N-alkilo-N-alkinylkarbamylalkilową; N-alkenylkarbamylalkoksyalkilową; N-alkilo-N-alkinylkarbamylalkoksyalkilową; alkinylalkilową; chlorowcoalkoksyloową; tiocyjanianoalkilową; alkenyloaminoalkilową; alkilokarbonyloalkilową; cyjanioalkilową; cyjanianoalkilową; alkenyloaminoaminoalkilową; alkitioalkilową; chlorowcoalkilokarbonyloalkilową; alkiloksykarbonyloalkilową; chlorowcoalkenylkarbonyloalkilową; hydroksychlorowcoalkiloksyalkilową; hydroksyalikilokarbonyloalkoksyalkilową; hydroksyalikilową; alkiloksyaminoalkilową; furylową; tienylową; alkiloditienylową; tienyloalkilową; fenylową; oraz podstawioną grupę fenylową, w której podstawnikami mogą być atom

chlorowca, grupa alkilowa, chlorowcoalkilowa, alkoksylowa, karbamylowa, nitrowa, karboksylowa w postaci wolnej lub w postaci soli, oraz chlorowcoalkilokarbamylowa, fenyloalkilowa; fenylochlorowcoalkilowa; fenyloalkenylowa; podstawioną grupę fenyloalkenylową, w której podstawnikami są atom chlorowca, grupa alkilowa, alkoksylowa; chlorowcofenoksylova; fenyloalkoksylova; fenyloalkilokarbonyloksyalkilowa; fenylocykloalkilowa; chlorowcofenyloalkenoksylova; chlorowcotiofenyloalkilowa; chlorowcofenoksyalkilowa; bicykloalkilowa; alkenylokarbamylpirydynylowa; alkenylokarbamylpirydynylowa; dialkenylokarbamylbicykloalkenylowa; alkenylokarbamylbicykloalkenylowa;  $R_{14}$  i  $R_{15}$  jednakowe lub różne oznaczają grupy takie jak alkenylowe, chlorowcoalkenylowe; atom wodoru; grupa alkilowa; chlorowcoalkilowa; alkenylowa; cyanoalkilowa; hydroksyalkilowa, hydroksychlorowcoalkilowa; chlorowcoalkilokarbonyloksyalkilowa; alkilokarbonyloksyalkilowa; alkoksykarbonyloksyalkilowa; tioalkilokarbonyloksyalkilowa; alkoksykarbonyloalkilowa; alkokarbamylalkilowa; aminowa; formylowa; chlorowcoalkilo-N-alkiloamidowa; chlorowcoalkiloamidowa; chlorowcoalkiloamidoalkilowa; chlorowcoalkiloamidoalkenylowa; alkiloiminowa; cykloalkilowa; alkilocykloalkilowa; alkoksyalkilowa; alkilosulfonyloksyalkilowa; merkaptalkilowa; alkiloaminoalkilowa; alkoksykarbonyloalkenylowa; chlorowcoalkilokarbonylova; alkilokarbonylova; alkenylokarbamylalkilowa; cykloalkilokarbonyloksyalkilowa; alkoksykarbonylova; chlorowcoalkoksykarbonylova; chlorowcofenylokarbamylalkilowa; cykloalkenylowa; fenylova; podstawioną fenylova, w której podstawnikami są grupa alkilowa, atom chlorowca, grupa chlorowcoalkilowa, alkoksylowa, chlorowcoalkiloamidowa, ftalimidowa, hydroksylowa, alkilokarbonyloksylowa, alkenylokarbamylalkilowa, alkiloamidowa, chlorowcoalkiloamidowa, alkilokarbonyloalkenylowa, fenylosulfonylova, fenyloalkilowa, podstawioną grupą fenyloalkilowa, w której podstawnikami mogą być atom chlorowca lub grupa alkilowa; dwuksyalkenylowa; chlorowcofenoksyalkiloamidowa; alkilotiodiazolilowa; piperidyloalkilowa; tiazolilowa; alkilotiazolilowa; benzotiazolilowa; chlorowcobenzotiazolilowa; furyloalkilowa; pirydylova; alkilopirydylova; alkiloksazolilowa; tetrahydrofuryloalkilowa; 3-cyano-4,5-polialkilenotienylowa;  $\alpha$ -chlorowcoalkiloacetamidofenyloalkilowej;  $\alpha$ -chlorowcoalkiloacetamidonitrofenyloalkilowa;  $\alpha$ -chlorowcoalkiloacetamidochlorowcofenyloalkilowa; cyanoalkenylowa;  $R_{14}$  i  $R_{15}$  razem tworzą jedną grupę piperydynolową; alkilopiperydynylowa; alkilotetrahydropirydylova; morfiliowa; alkilomorfiliowa; azobicyklononylova; benzoalkilopirolidynylowa; oksazolidylowa; alkiloksazolidylowa; perhydrochinolilowa; alkiloaminoalkenylowa; z tym, że gdy  $R_{14}$  oznacza atom wodoru to  $R_{15}$  nie oznacza atomu wodoru ani grupy chlorowcofenyloalkilowej. Jako odtrutkę korzystnie stosuje się N,N-dwuallilo-dwuchloroacetamid lub 2,2,2-trójmetylo-N-dwuchloroacetamid. Jako anionowy środek emulgujący stosuje się na ogół związek o wzorze ogólnym 5, w którym  $R_{20}$  oznacza grupę alki-

lową o 10—15 atomach węgla, korzystnie dodecylową o rozgałęzionym łańcuchu.

Jako niejonowy lub zmodyfikowany niejonowy czynnik emulgujący stosuje się związek o wzorze ogólnym  $R_{21}-O-(CH_2CH_2-O)_n-R_{22}-C-CH_3$ , lub o wzorze ogólnym  $R_{21}-O-(CH_2CH_2O)H$  w którym  $n$  oznacza liczbę całkowitą od 7 do 14, korzystnie 9,  $R_{21}$  oznacza hydrofobową grupę alkilową o 5—20 atomach węgla, alkilofenylova, w której grupa alkilowa posiada 5—20 atomów węgla, alkilonaftylowa o grupie alkilowej o 5—20 atomach węgla, lub grupę fenylova lub naftylowa podstawione dwoma lub trzema grupami alkilowymi o 5—20 atomach węgla, korzystnie  $R_{21}$  oznacza grupę o wzorze 6, w którym  $R_{25}$  oznacza grupę alkilową o 7—12 atomach węgla, korzystnie nonylowa,  $R_{22}$  oznacza grupę metylenową, etylenową lub propylenową, korzystnie metylenową.

Jako rozpuszczalny w wodzie środek zwilżający stosuje się związek w wzorze ogólnym 7, w którym  $R_{26}$  oznacza grupę alkilową o 7—12 atomach węgla, korzystnie nonylowa,  $R_{27}$  oznacza grupę alkilową o 7—12 atomach węgla, korzystnie nonylowa lub atom wodoru, zaś  $m$  oznacza liczbę całkowitą 50—150, korzystnie 70—120. Ligninosulfonian wapniowy stosuje się jako czynnik dyspergujący. Jako środek przeciw pienieniu, korzystnie stosuje się dwumetylopolisiloksan a rozdrobnioną krzemionkę stosuje się jako środek zagęszczający.

Szkodnikobójczą kompozycję według wynalazku wytwarza się przez oddzielne przygotowanie części olejowej i części wodnej i następną połączenie tych części razem ze środkiem zagęszczającym.

Rozpatrując najpierw część wodną, stałą s-triazynę o działaniu chwastobójczym mie się aż do uzyskania ziaren o wielkości od około 2 do około 5 mikrometrów. Korzystnie mie się ją w wodzie, przy użyciu konwencjonalnych urządzeń mielących takich jak młyn kulowy. Rozpuszczalny w wodzie środek zwilżający i dyspergujący łączy się z s-triazyną przed, w czasie jak i po etapie mielenia. Natomiast środek przeciw pienieniu dodaje się do mieszaniny podczas mielenia, aby zmniejszyć powstawanie piany. Jeśli w czasie mielenia stosuje się wodę to po przeprowadzeniu mielenia otrzymuje się wodną zawiesinę s-triazyny.

Olejową część kompozycji przygotowuje się przez rozpuszczenie anionowego, niejonowego lub zmodyfikowanego niejonowego środka emulgującego i ewentualnie odtrutki w ciekłym tiolokarbaminie oraz w ewentualnym rozcieńczalniku. Roztwór można przygotować w dowolnym naczyniu przy użyciu dowolnego urządzenia mieszającego, takiego jak, mieszadło łopatkowe. Przy rozpuszczaniu można stosować grzanie. Następnie łączy się część olejową z częścią wodną kompozycji na przykład przez wylanie wodnej części do części olejowej. Jednorodną mieszaninę można uzyskać przez proste mieszanie. Następnie do połączonych części dodaje się środek zagęszczający w celu zwiększenia lepkości mieszaniny i zabezpieczenia zawiesiny s-triazyny przed rozdzielaniem. Poniżej przedstawiono przykłady środków chwastobójczych według wynalazku.

Przykład I. Kompozycję sporządzono z następujących składników:

| Składnik                                                            | Ilość<br>(gramy) |
|---------------------------------------------------------------------|------------------|
| a) N,N-dwuizobutylotiolokarbaminian S-etylu                         | 460,8            |
| b) 2-chloro-4-etyloamino-4-izopropylamino-1,3,5-triazyna (atrazine) | 392,0            |
| c) N,N-dwuallilodwuchloroacetamid (odtrutka)                        | 19,2             |
| d) dodecylobenzenosulfonian wapniowy (anionowy środek emulgujący)   | 156,1            |
| e) niejonowy środek emulgujący o wzorze 8                           | 16,0             |
| f) środek zwilżający o wzorze 9                                     | 44,0             |
| g) ligninosulfonian wapniowy (środek dyspergujący)                  | 24,0             |
| h) dwumetylopolisiloksan (środek przeciwpienienia)                  | 0,8              |
| i) rozdrobniona krzemionka (środek dyspergujący)                    | 10,0             |
| j) woda                                                             | 339,2            |

Do szklanej kolby odważono ciekły tiolokarbaminian, odtrutkę, anionowy i niejonowy środek emulgujący. Kolbę zamknięto, ogrzano i wytrząsano aż do uzyskania klarownego, jednorodnego roztworu.

W celu przygotowania wodnej części kompozycji, do szklanej zlewki o pojemności 2 l odważono środek zwilżający, środek przeciwpienienia, środek dyspergujący, wodę i atrazine (uprzednio zmieloną w młynie powietrznym aż do uzyskania ziaren o wielkości 3—4 mikrometrów). Zlewkę przykryto elastyczną pokrywą z tworzywa sztucznego. Szybkoobrotowe mieszadło wprowadzono do zlewki przez otwór w pokrywie i mieszano nim składniki aż do uzyskania wodnej zawiesiny.

Przygotowaną jako pierwszą ciekłą część (455,0 g) odważono w szklanej zlewce o pojemności 4 litrów. Następnie do ciekłej części kompozycji dodano 535,0 g otrzymanej wodnej zawiesiny atrazine, po czym dodano 10,0 g rozdrobnionej krzemionki jako środka zawieszającego. Mieszaninę zamknięto i zamieszano w celu zwilżenia składników. Następnie przez około 10 minut mieszano mieszadłem szybkoobrotowym, w celu dokładnego wymieszania składników.

Uzyskano produkt w postaci jednorodnej ciekłej mieszaniny odpornej na rozdzielanie. Produkt można rozcieńczać twardą i miękką wodą lub roztworami nawozów azotowych.

Przykład II. Sporządzono kompozycję z następujących składników.

| Składnik                                                            | Ilość<br>(gramy) |
|---------------------------------------------------------------------|------------------|
| a) N,N-dwuizobutylotiolokarbaminian S-etylu                         | 678,40           |
| b) 2-chloro-4-etyloamino-4-izopropylamino-1,3,5-triazyna (atrazine) | 550,00           |
| c) N,N-dwuallilodwuchloroacetamid (odtrutka)                        | 29,04            |
| d) dodecylobenzenosulfonian wapniowy (anionowy środek emulgujący)   | 45,12            |
| e) niejonowy środek emulgujący o wzorze 8                           | 47,44            |
| f) środek zwilżający o wzorze 10                                    | 12,10            |
| g) ligninosulfonian wapniowy (środek dyspergujący)                  | 12,60            |
| h) dwumetylopolisiloksan (środek przeciwpieniczny)                  | 0,30             |

|                                                  |        |
|--------------------------------------------------|--------|
| i) rozdrobniona krzemionka (środek dyspergujący) | 61,00  |
| j) woda                                          | 425,00 |

Ciekłą część kompozycji sporządzono przez odważenie do kolby szklanej następujących składników — ciekłego tiolokarbaminianu, odtrutki, anionowego, niejonowego i zmodyfikowanego niejonowego środka emulgującego. Kolbę zamknięto, ogrzano i wytrząsano w celu uzyskania klarownego i jednorodnego roztworu.

Wodną część kompozycji uzyskano przez zważenie środka zwilżającego, środka dyspergującego, środka przeciwpienienia, wody i atrazine do ceramicznego młyna kulowego zawierającego ceramiczne kule o średnicy 127 mm. Młyn zamknięto i toczono na rolkach w ciągu trzech dni. Uzyskano cząstki atrazine o wielkości 3—4 mikrometrów (pomiar na liczniku Coultera).

900 g zmielonej zawiesiny wylano do szklanej tacy (320×300×50 mm) i pozostawiono do wysuszenia na powietrzu. Częściowo wysuszoną substancję umieszczono w suszarce o temperaturze 32—37°C w ciągu nocy w celu całkowitego usunięcia pozostałej wody. Uzyskano 517,5 g stałej substancji. Następnie 372 g wysuszonej substancji połączono z 420 g ciekłej części i 8,0 g rozdrobnionej krzemionki w ceramicznym młynie kulowym. Młyn pracował przez około 3 godziny do uzyskania jednorodnej zawiesiny stałej atrazine w ciekłym tiolokarbaminianie.

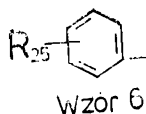
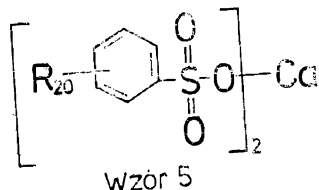
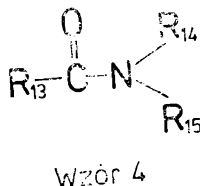
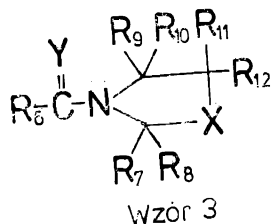
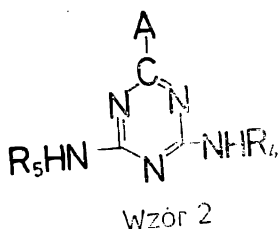
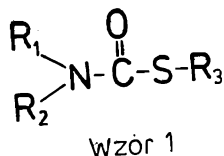
Uzyskana ciekła mieszanina jest trwała i nie rozdziela się. Produkt można rozcieńczać twardą i miękką wodą jak również roztworami nawozów azotowych.

Środek według wynalazku można uzyskać przy użyciu zwykłego mieszalnika przez rozcieńczanie wodą stężonych preparatów, lub można je dodawać do wody nawadniającej pola uprawne. Takie metody stosowania pozwalają na penetrację aktywnej substancji do gleby podczas przenikania wody. Koniecznym jest by kompozycja mieszała się z cząstkami gleby. Zwilżoną środkiem powierzchnię gleby można przemieszczać pod powierzchnię do głębokości przynajmniej 1—1,5 cm za pomocą takich konwencjonalnych sposobów, jak talerzowanie, bromowanie lub mieszanie.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Ciekły środek chwastobójczy, nie ulegający rozwarstwianiu, który zawiera (a) jeden lub więcej ciekłych tiolokarbaminianów o wzorze ogólnym 1, w którym R<sub>1</sub> oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, alkenylową o 2—6 atomach węgla lub alkinylową o 2—6 atomach węgla, R<sub>2</sub> oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, alkenylową o 2—6 atomach węgla, cykloheksylową lub fenyłową; lub R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub> łącznie z atomem azotu, do którego są przyłączone tworzą grupę pierścieniową o 4—10 atomach węgla; R<sub>3</sub> oznacza grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, alkenylową o 2—4 atomach węgla, benzyłową, fenyłową, chlorowcofenylową, lub grupę fenyłową lub benzyłową podstawioną grupą metylową, grupę chlorowcoalkilową o 1—6 atomach węgla; (b) oraz jeden lub więcej stałych związków s-triazynowych o wzorze ogólnym 2, w którym A

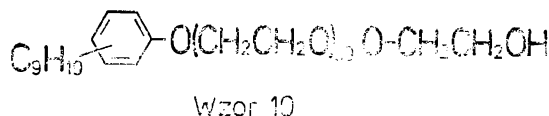
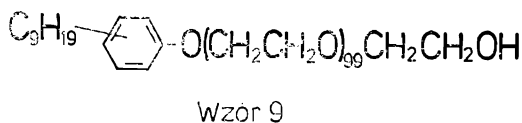
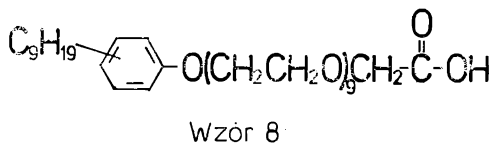
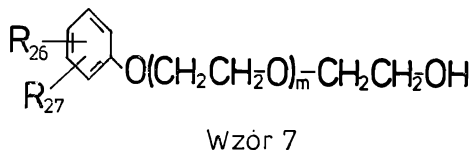
oznacza atom chloru, grupę metoksyłową lub metylotiolową; a  $R_4$  i  $R_5$  niezależnie od siebie oznaczają grupę alkilową o 1—4 atomach węgla, alkoalkilową o 2—8 atomach węgla lub cyanoalkilową o 1—4 atomach węgla, w postaci cząstek o wielkości od około 2 do około 5 mikrometrów, (c) i ewentualnie zabezpieczającą skuteczną ilość związku odtrutkowego takiego jak N,N-diallilo-dichloroacetamid i substancje pomocnicze, **znamienny tym**, że zawiera tiolokarbaminian o wzorze 1 i stałą s-triazynę o wzorze 2, w stosunku wagowym 1:1—12:1, przy całkowitej ilości składników aktywnych 50—85%, ponadto zawiera jako substancje pomocnicze (d) anionowy środek emulgujący o wzorze ogólnym 5 w którym  $R_{20}$  oznacza grupę alkilową o 10—15 atomach węgla; (e) niejonowy lub zmodyfikowany niejonowy środek emulgujący o wzorze ogólnym  $R_{21}-O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2COOH$  lub  $R_{21}-O(CH_2CH_2O)_nH$ , w którym n oznacza liczbę całkowitą 7—11, zaś  $R_{21}$  oznacza hydrofobową grupę alkilową o 5—20 atomach węgla, grupę fenyłową podstawioną grupą alkilową o 5—20 atomach węgla, grupę naftylową podstawioną grupą alkilową o 5—20 atomach węgla lub grupę fenyłową albo naftylową podstawioną dwoma lub trzema podstawnikami alkilowymi o 5—20 atomach węgla, przy czym łączna ilość wagowa nierozpuszczalnego w wodzie emulgatora anionowego do niejonowego lub zmodyfikowanego emulgatora niejonowego wynosi 5,0—20% wagowych w przeliczeniu na całkowitą ilość środka, przy ilości emulgatora anionowego wynoszącej 15—65% wagowych i emulgatora niejonowego wynoszącej 85—35% wagowych łącznej

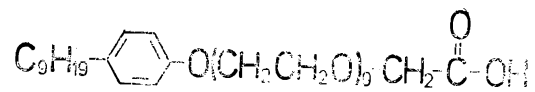


ilości emulgatorów, (f) 2,0—5,0% wagowych w przeliczeniu na całkowitą ilość środka rozpuszczalnego w wodzie środka zwilżającego, który jest nierozpuszczalny w wymienionym tiolokarbaminianie, o wzorze ogólnym 7, w którym  $R_{26}$  oznacza grupę alkilową o 7—12 atomach węgla,  $R_{27}$  oznacza grupę alkilową o 7—12 atomach węgla lub atom wodoru, zaś m oznacza całkowitą liczbę 80—150, (g) 0,5—5,0% wagowych w przeliczeniu na całkowitą ilość środka ligninosulfonianu wapniowego jako czynnika dyspergującego, (h) 0,01—0,5% wagowych w przeliczeniu na całkowitą ilość środka przeciwpienieniu, (i) rozdrobnioną krzemionkę w ilości 0,5—5,0% wagowych w przeliczeniu na całkowitą ilość środka oraz (j) 0—35% wagowych wody.

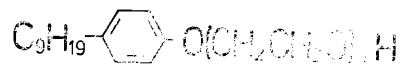
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gdy zawiera tiolokarbaminian o wzorze 1 i stałą s-triazynę o wzorze 2 w stosunku wagowym 12:1, łączna ilość składników aktywnych zawarta jest w zakresie 71,5—80,5% całkowitej ilości wagowej środka.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera N,N-dwuuizobutylotiolokarbaminian s-etylu jako ciekły tiolokarbaminian, atrazynę jako s-triazynę; N,N-dwuallilodwuchloroacetamid jako odtrutkę; dodecylobenzenosulfonian wapniowy jako anionowy środek emulgujący, niejonowy lub zmodyfikowany niejonowy środek emulgujący o wzorze 11 lub 12 środek zwilżający o wzorze 9 lub 13, ligninosulfonian wapniowy jako środek dyspergujący, środek przeciwpienieniu, rozdrobnioną krzemionkę; oraz wodę.

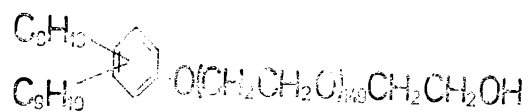




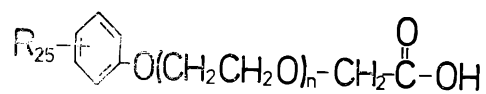
Wzór 11



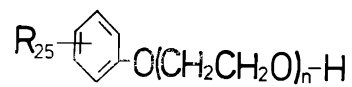
Wzór 12



Wzór 13



Wzór 14



Wzór 15