



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.07.79 (P. 216 978)

Pierwszeństwo: 10.07.78 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 01.07.80

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1985

Int. Cl⁸

A01N 57/10
A01N 47/10

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Monsanto Company, St. Louis (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek przeciwdziałający uszkodzeniom roślin uprawnych przez środki chwastobójcze

1

Przedmiotem wynalazku jest środek przeciwdziałający uszkodzeniom roślin uprawnych przez środki chwastobójcze, zwłaszcza uszkodzeniom młodych roślin zbożowych, jak kukurydza, ryż, jęczmień, sorgo i pszenica, przez wybiórczo działające

tiolokarbaminianowe środki chwastobójcze, jak dialat i trialat, są bardzo użyteczne w zwalczaniu pewnych chwastów w obecności innych roślin. Jednakże czasami uszkadzają one pewne rośliny uprawne, opóźniając ich wzrost i rozwój, w dawkach koniecznych dla zahamowania wzrostu lub zabicia chwastów. Tak więc w pewnych przypadkach stosowanie tiolokarbaminianów do zwalczania chwastów w uprawach roślin o ważnym znaczeniu w światowej gospodarce żywnościowej nie jest wskazane. Oczywiście jest zapotrzebowanie na sposób ograniczania lub eliminacji uszkodzeń roślin uprawnych przez wybiórczy środek chwastobójczy, nie osłabiający czynności tego środka wobec zwalczanych chwastów.

Znany jest sposób ograniczania uszkodzeń roślin uprawnych przez środki chwastobójcze, polegający na stosowaniu związków odtruwających lub „ochraniających”, o różnym mechanizmie działania wobec składnika czynnego tego środka.

Przykłady użycia odtrutek wobec karbaminianowych i tiolokarbaminianowych środków chwastobójczych przedstawiono w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 131 509 i w Po-

2

łudniowo Afrykańskim nr 72/2519. W pierwszym z tych opisów ujawniono użycie regulatorów wzrostu roślin typu hormonalnego, np. związków bromoalkilowych, jako antagonistów pewnych karbaminianów.

W drugim z opisów ujawniono użycie związków typu acetamidów lub karbaminianów jako antagonistów tiolokarbaminianowych środków chwastobójczych. Opis patentowy Stanów Zjednoczonych nr 4 036 628 ujawnia stosowanie pewnych fosforanów, fosfonianów i fosfinianów jako odtrutek wobec pewnych tiolokarbaminianowych środków chwastobójczych. W opisie nie sugeruje się odtruwającej czynności związków tiofosforoorganicznych wobec tiolokarbaminianowych środków chwastobójczych.

Oczywiście, dotychczas ujawniono odtruwającą czynność wielu innych związków wobec karbaminianowych i acetanilidowych środków chwastobójczych, jednakże nie wydaje się, by związki fosforoorganiczne były szeroko stosowane jako odtrutki na tiolokarbaminianowe środki chwastobójcze. Związki fosforoorganiczne znajdują zastosowanie w rolnictwie głównie jako środki owadobójcze, defolianty lub środki chwastobójcze, oraz jako inhibitory wzrostu chwastów i czynniki powodujące opadanie owoców; patrz np. opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 879 189, 3 861 899, 3 907 540 i 3 826 640, dotyczące stosowania związków fosforoorganicznych do ochrony upraw.

Wynalazek dotyczy środka przeciwdziałającego uszkodzeniom przez tiolokarbaminianowe środki chwastobójcze — dialat i trialat zbożowych roślin uprawnych, jak jęczmień, ryż, sorgo i pszenica, zawierającego jako czynnik odtruwający, antagonistyczny lub ochraniający, związki fosforoorganiczne o wzorze 1, w którym a, b i c oznaczają liczbę całkowitą 0 lub 1, z tym, że wszystkie trzy symbole równocześnie nie mogą oznaczać liczby 0; W, X i Z niezależnie oznaczają atom tlenu lub siarki; R, R¹ i R² niezależnie oznaczają atom wodoru, rodnik C₁₋₁₃alkilowy, niższy rodnik alkilowy podstawiony niższym rodnikiem alkilowym, grupą nitrową lub atomem chlorowca, niższy rodnik alkenylowy, niższy rodnik alkenylowy podstawiony atomem chlorowca, niższy rodnik alkinilowy, niższą grupę chlorowcoalkilokarbonylową, rodnik chlorowco-niższoaalkenilo-sulfonylo-niższoaalkilowy, grupę mono-lub dwu-niższoaalkiloaminową, rodnik chlorowco-niższoaalkenilo-tioniższoaalkilowy, niższą grupę mono- lub dwu-alkiloamino-karbonylo-niższoaalkilową, niższą grupę mono- lub dwualkiloaminiotio-karbonylową, grupę chlorowcofenylo-rodni-
 5 p-aminosulfonylofenylowy, p-nitrobenzoylo-
 10 rowcofenylo-rodni-niższoaalkilowy, fenylowy, benzylo-
 15 wy, naftylowy, ewentualnie podstawiony jednym lub dwoma niższymi rodnikami alkilowymi lub atomami chlorowca, rodnik α-nitrometylobenzylowy, α-metylobenzylowy, fenylowy podstawiony jednym do trzema rodnikami C₁₋₁₃alkilowymi, niższymi rodnikami alkenylowymi, atomami chlorowców, grupami NO₂, CN, CF₃ i CH₃S—, z tymi ogranicze-
 20 niami, że nie więcej niż jeden z symboli R, R¹ i R² może oznaczać rodnik chinolilowy, 1-pirydynylo-niższoaalkilowy, 5-chlorotiofeno-2-niższoaalkilowy lub N-niższoaalkilo-dwuniższoaalkiloanilino-karbo-
 25 nylo-niższoaalkilowy; gdy a oznacza liczbę 0, c ozna-
 30 cza liczbę 1, a Z oznacza atom siarki, to R² nie może oznaczać atomu wodoru lub rodnika chlo-
 35 rowcofenylo-rodni-niższoaalkilowego; rodnik fenylowy nie może być podstawiony równocześnie grupą NO₂ i CF₃; gdy X i W oznaczają atom tlenu, a Z oznacza atom
 40 siarki, to R, R¹ i R² nie mogą oznaczać równocze-
 45 śnie rodnika —CH₃; a gdy W, X i Z oznaczają atom tlenu, to R, R¹ i R² nie mogą oznaczać rów-
 50 nocześnie rodnika fenylowego.

Termin „rodnik alkilowy” oznacza w niniejszym opisie rodnik alkilowy zawierający 1 do 13 atomów węgla w łańcuchu prostym lub rozgałęzionym. „Niższy rodnik alkilowy” oznacza rodnik alkilowy zawierający 1 do 6 atomów węgla w łańcuchu prostym lub rozgałęzionym, np. metylowy, etylowy, propylowy, izopropylowy, n-butyłowy, izo-
 5 butylowy, Hlrz.butyłowy, Hlrz.butyłowy, n-pentylowy, izopentylowy, n-heksylowy i podobne. Termin „atom chlorowca” obejmuje atomy chloru, bromu, fluoru i jodu. „Niższy rodnik alkenylowy” ozna-
 10 cza rodnik alkenylowy mający 2 do 6, korzystnie 3 do 5 atomów węgla. „Niższy rodnik alkinilowy” oznacza rodnik alkinilowy mający 2 do 6, korzy-
 15 stnie 3 do 4 atomów węgla. Termin „grupa karbo-
 20 nylowa” oznacza grupę =CO, a „grupa tiokarbony-
 25 lowa” oznacza grupę =CS.

Jak opisano poniżej bardziej szczegółowo, pew-

ne podklasy związków fosforoorganicznych wyka-
 5 zują wspólny wzorec stopnia skuteczności jako od-
 10 trutki na tiolokarbaminianowe środki chwastobój-
 15 cze.

Inne i wzajemne powiązane aspekty wynalaz-
 20 ku dotyczą „bezpiecznych” kompozycji zawierają-
 25 cych tiolokarbaminianowe środki chwastobójcze,
 30 zwłaszcza dialat i trialat, i skuteczną ilość odtru-
 35 tki fosforoorganicznej, jak również sposobów ogra-
 40 niczania uszkodzeń młodych roślin uprawnych,
 45 zwłaszcza roślin zbożowych, jak jęczmień, ryż, sor-
 50 go i pszenica, polegających na użyciu „bezpiecz-
 55 nych” kompozycji. Korzystną rośliną uprawną pod-
 60 daną ochronie jest pszenica.

Korzystne wykonanie wynalazku polega na
 65 ochronie lub ograniczeniu uszkodzeń pszenicy przez
 70 trialatowy środek chwastobójczy, przez użycie od-
 75 truwającego związku — tiofosforanu O,O-dwuety-
 80 lu-O-(m-tolilu).

Związki użyteczne w ograniczaniu lub elimina-
 85 cji uszkodzeń roślin uprawnych określa się jako
 90 odtrutki na środki chwastobójcze, środki zabezpie-
 95 czające lub czynniki antagonistyczne. Związki te
 100 przeciwdziałają czynności środka chwastobójczego,
 105 ograniczając uszkodzenia danej rośliny uprawnej.
 110 W wielu przypadkach ograniczeniu ulega również
 115 uszkodzanie chwastów, lecz do poziomu dopusz-
 120 czalnego, określonego czynnikami ekonomicznymi.

W praktyce wynalazku, fosforoorganiczne zwią-
 125 ki o wzorze 1 stosuje się jako odtrutki z tiolokar-
 130 baminianowymi środkami chwastobójczymi. Dla ce-
 135 lów przykładowych, tiolokarbaminiany będą repre-
 140 zentowane w niniejszym opisie przez trialat i dia-
 145 lat. „Trialat” jest przyjętą nazwą dla (N,N-dwuizo-
 150 propylo/tiolokarbaminianu S-/2,3,3-trójkloroallilu/
 155 a „dialat” jest przyjętą nazwą dla (N,N-dwuizo-
 160 propylo/tiolokarbaminianu S-/2,3-dwuchloroallilu/. Tri-
 165 lat i dialat są czynnymi składnikami środków
 170 chwastobójczych Avadex BW^R, FAR—GO^R i Ava-
 175 dex^R (rejestrowane znaki handlowe Monsanto Com-
 180 pany).

W badaniach dużej liczby różnorodnych zwią-
 185 ków fosforoorganicznych, ze szczególnym uwzględ-
 190 nieniem stosowalności do trialatu, uzyskano nastę-
 195 pujące uszeregowanie skuteczności: związki o wzo-
 200 rze 2 skuteczniejsze od związków o wzorze 3, któ-
 205 re z kolei są skuteczniejsze od wykazujących jed-
 210 nakową skuteczność związków o wzorach 4 i 5,
 215 które są skuteczniejsze od związków o wzorze 6.

Związki o wzorze 2 są znane jako estry kwasu
 220 tiofosforowego lub tionofosforany, związki o wzo-
 225 rze 3 jako estry kwasu tiofosfonowego, związki o
 230 wzorze 4 jako estry kwasu tiofosfinowego, związ-
 235 ki o wzorze 5 jako estry kwasu dwutiofosforowe-
 240 go, a związki o wzorze 6 jako estry kwasu dwu-
 245 tiofosfonowego.

Ilość odtrutki stosowanej w sposobach i środ-
 250 kach według wynalazku będzie zmieniać się w za-
 255 leżności od danego środka chwastobójczego, z któ-
 260 rym ta odtrutka jest stosowana i stosowanej daw-
 265 ki środka chwastobójczego.

W każdym przypadku odtrutkę stosuje się w ilo-
 270 ści skutecznie ochraniającej. Rozumie się przez to
 275 ilość ograniczającą uszkodzenia roślin uprawnych

przez środek chwastobójczy. W badaniach zastosowanych do zilustrowania wynalazku uzyskiwano ochronę roślin uprawnych dochodzącą do 100%.

Związki stosowane w niniejszym jako odtrutki na tiolokarbaminianowe środki chwastobójcze są bądź to związkami znanymi, bądź też łatwymi do wytworzenia znanymi i/lub konwencjonalnymi sposobami. Wynalazek jest ilustrowany poniższymi przykładami.

Przykłady I do LXXV. Czynność ochraniającą reprezentatywnych odtrutek wobec pszenicy poddanej działaniu trialatowego środka chwastobójczego przedstawiono w tablicy 1. Czynność ochraniającą przedstawiono jako procentowe zmniejszenie uszkodzenia roślin uprawnych. Wartość tę oblicza się jak następuje:

$$\left[\frac{\% \text{ hamowania wzrostu rośliny uprawnej przez sam środek chwastobójczy} + \% \text{ hamowania wzrostu przez odtrutkę}}{\% \text{ hamowania wzrostu przez kombinację środka chwastobójczego/odtrutka}} \right] - \% \text{ hamowania wzrostu przez kombinację}$$

Badania przeprowadzono w następujący sposób: Górną warstwę dobrej gleby umieszcza się w aluminiowym korycie i ubija, zmniejszając grubość warstwy o 3,2 mm, z 9,5 do 12,7 mm od wierzchu koryta. Na powierzchni gleby umieszcza się określoną liczbę nasion roślin każdego gatunku. Odmierza się ilość gleby potrzebną do wypełnienia koryta i umieszcza w odpowiednim pojemniku. Na glebę w pojemniku natryskuje się odmierzoną ilość

odtrutki zawieszonej lub rozpuszczonej w odpowiednim nośniku. Na glebę potraktowaną odtrutką natryskuje się odmierzoną ilość trialatu, zawieszoną lub rozpuszczoną w odpowiednim nośniku.

Ilość użytego trialatu i odtrutki wyraża się w kilogramach na hektar. Glebę zawierającą odtrutkę i trialat dokładnie miesza się. Operację mieszania czasami nazywa się wprowadzaniem do gleby środka chwastobójczego i odtrutki.

Mieszanie lub wprowadzanie daje zasadniczo jednorodne rozprowadzenie odtrutki i środka chwastobójczego w glebie. Nasiona pokrywa się glebą zawierającą czynnik antagonistyczny i trialat i wyrównuje jej warstwę w korytach. Koryta umieszcza się na ławie piaskowej w cieplarni i w miarę potrzeby podlewa od dołu. Po około 21 dniach przeprowadza się obserwację roślin i odnotowuje wyniki w procentach hamowania wzrostu każdego z gatunków roślin uprawnych. W każdej serii prób przygotowuje się również koryto z roślinami nie zawierające środka chwastobójczego i odtrutki. Koryto to stanowi kontrolę. Ponadto w każdej próbie przygotowuje się koryto z roślinami, w którym gleba pokrywająca nasiona nie zawiera trialatu, a jedynie odmierzoną ilość odtrutki, w celu określenia chwastobójczego efektu samej odtrutki. W każdej serii prób obserwuje się również efekt samego środka chwastobójczego, użytego w takiej ilości, jak w pozostałych próbach tej serii.

Tablica 1

Przykład nr	Trialat kg/ha	Związek odtruwający	kg/ha	Efekt ochronny %
1	2	3	4	5
I	0,14	dwutiofosforan O,O-dwuetylo-S-/metylo-2,6-ksylilokarbamylometylu/	8,96	55
II	0,28	tiofosforan O-/2-chloro-4-nitrofenylo/-O,O-dwuetylu	4,48	20
III	0,28	tiofosforan O-/3-cyjanofenylo/-O,O-dwuetylu	8,96	70
IV	0,28	dwutiofosforan S-/3,3-dwuchloroallilo/-O,O-dwumetylu	8,96	40
V	0,28	tiofosforan O-/3,3-dwuchloroallilo/-O,O-dwuetylu	4,48	85
VI	0,28	dwutiofosforan S-/3,3-dwuchloroallilo/-O,O-dwuetylu	8,96	50
VII	0,28	dwutiofosforan O,O-dwuetylo-S-/1-metylo-2-nitroetylu/	8,96	30
VIII	0,28	dwutiofosforan S-/2,3-dwubromoallilo/-O,O-dwuetylu	4,48	30
IX	0,28	tiofosforan O,O-dwuetylo-O-/4-sulfamylufenylo/	8,96	80
X	0,28	dwutiofosforan S-/3,3-dwuchloroallilotiometylo/-O,O-dwuetylu	8,96	60
XI	0,28	tiofosforan O,O-dwuetylo-O-p-nitrofenylo	8,96	50
XII	0,28	tiofosforan O,O-dwuetylo-O-p-nitrofenylo	8,96	60
XIII	0,28	dwutiofosforan S-/{(p-chlorofenylo)tio/metylo} O,O-dwuetylu	8,96	45
XIV	0,28	-tiofosforan O,O-dwumetylo-O-/4-(metylotio)-m-tolilu	4,48	85
XV	0,28	tiofosforan O,O-dwumetylo-O-(4-nitro-m-tolilu)	4,48	20
XVI	0,28	tiofosforan O,O-dwumetylo-O-(2,4,5-trójklorofenylo)	4,48	35
XVII	0,28	dwutiofosforan S-/3-chloro-2-butenylosulfonylo)metylo/-O,O-dwuetylu	8,96	30
XVIII	0,56	dwutiofosforan S-(2-bromoallilo)-O,O-dwuetylu	8,96	80
XIX	0,56	dwutiofosforan S-(α-metylobenzylo)-O,O-dwuetylu	8,96	90
XX	0,56	tiofosforan O,O-dwuetylo-O-(p-trójklorofenylo)	8,96	95
XXI	0,28	dwutiofosforan O,O-dwuetylo-S-(1-naftylometylu)	8,96	20
XXII	0,28	dwutiofosforan O,O-dwuetylo-S-2-propynylo	8,96	45
XXIII	0,28	tiofosforan O,O,O-trójbutylo	8,96	55

1	2	3	4	5
XXIV	0,28	dwutiofosforan S-chloroacetylo-O,O-dwuizopropylu	8,96	20
XXV	0,28	dwutionadfosforan S,S-(p-chlorofenylo)-O,O-dwuizo- propylu	4,48	30
XXVI	0,28	Trójtionadfosforan O,O-dwuizopropylu-S,S-(o-nitrofe- nylu)	8,96	25
XXVII	0,28	mieszany anhydrosiarczek dwutiofosforanu O,O-dwu- izopropylu-SH i kwasu dwuetylodwutiolo-karbamino- wego	4,48	50
XXVIII	0,28	dwutiofosforan O,O-dwuizopropylu-S-/2-(2-pirydylo)- etylu/	8,96	55
XXIX	0,28	dwutiofosforan S-/1-(etoksykarbonylo)-etylo/-O,O- -dwuizopropylu	8,96	40
XXX	0,42	dwutiofosforan S-(5-chloro-2-tienylo)-O,O-dwuizo- propylu	8,96	43
XXXI	0,42	dwutiofosforan S-H O,O-dwupropylu	4,48	23
XXXII	0,42	dwutiofosforan S-(3,3-dwuchloroallilo)-O,O- -dwuizopropylu	4,48	97
XXXIII	0,42	dwutiofosforan S-(3,3-dwuchloroallilo)-O,O-dwupropylu	8,96	92
XXXIV	0,42	dwutiofosforan O,O-dwubutylu-S-(3,3-dwuchloro- allilu)	8,96	22
XXXV	0,42	dwutiofosforan O,O-dwubutylu-S-/α-nitrometylo/ /benzylu/	8,96	32
XXXVI	0,42	dwutiofosforan O,O-bis-(2,4-dwuchlorofenylo)-S- -/α-(nitrometylo)benzylu/	8,96	18
XXXVII	0,42	dwutiofosforan S-H O,O-dwutridecylu (rozgałęziony C ₁₃)	8,96	23
XXXVIII	0,42	dwutiofosforan S-H O,O-bis-(p-dodecylofenylo) (rozgałęziony C ₁₂)	8,96	18
XXXIX	0,42	mieszany anhydrosiarczek dwutiofosforanu O,O-bis-(2,4-dwuchlorofenylo) i kwasu p-nitrotiolobenzoowego	8,96	23
XL	0,42	dwutiofosforan S-/α-(nitrometylo)- -benzylu/-O,O-dwufenylo	8,96	18
XLI	0,28	fenylo-dwutiofosfonian S-H O-metylu	4,48	35
XLII	0,28	N-izopropylamidotiofosfonian-O-(p-metylo)fenylo	8,96	40
XLIII	0,28	N-izopropylamidotiofosfonian-O-(p-chloro)fenylo	4,48	20
XLIV	0,28	metylo-dwutiofosfonian S-benzylu-O-etylu	8,96	65
XLV	0,28	metylo-N-metyloamidotiofosfonian O-(m- -izopropylu)fenylo	4,48	45
XLVI	0,28	tiofosforan O,O-dwuetylo-O-m-tolilu	8,96	80
XLVII	0,28	metylotiofosfonian O-(3,3-dwuchloroallilo)-O-etylu	8,96	50
XLVIII	0,28	metylotiofosfonian O-(2,3,3-trójjchloroallilo)-O-etylu	8,96	35
XLIX	0,28	Metylodwutiofosfonian S-H O-(2,3,3-trójjchloroallilu)	1,12	50
L	0,28	metylotiofosfonian O-(3-trójjfluorometylofenylo)-O- -butylu	8,96	80
LI	0,28	metylotiofosfonian O-(4-cyjano-3-trójjfluorometylofe- nylo)-O-n-propylu	8,96	80
LII	0,28	fenylo-dwutiofosfonian S-(N-metylokarbamylometylo)- -O-metylu	8,96	25
LIII	0,28	metylotrójjtiofosfonian S,S-dwuallilu	4,48	30
LIV	0,28	metylotiofosfonian O-(2,6-dwubromofenylo)-O-etylu	8,96	45
LV	0,28	izopropylotiofosfonian O-(2-chloroetylo)-O-(4-cyjano- fenylo)	8,96	45
LVI	0,56	metylotiofosfonian O-(4-chloro-m-tolilo)-O-etylu	4,48	45
LVII	0,56	metylotiofosfonian O-(o-chlorofenylo)-O-etylu	8,96	95
LVIII	0,56	metylo-N,N-dwuetyloamidotiofosfonian-O-etylu	8,96	30
LIX	0,28	metylodwutiofosfonian O-etylo-S-2-propynylu	8,96	20
LX	0,28	metylodwutiofosfonian S-(p-chlorofenylo)tiometylo)- -O-izopropylu	8,96	55
LXI	0,28	metylotiofosfonian O-(2-allilo-6-chlorofenylo)-O-etylu	8,96	70
LXII	0,28	metylotiofosfonian O-(4,6-dwuchloro-m-tolilo)-O-etylu	8,96	45
LXIII	0,14	metylotiofosfonian O-etylo-O-(p-tolilu)	8,96	43

1	2	3	4	5
LXIV	0,28	kwasy metylofenyldwutiofosfinowy	4,48	35
LXV	0,28	dwumetylotiofosfinian O-fenylu	8,96	40
	0,14	dwumetylotiofosfinian O-fenylu	8,96	55
LXVI	1,12	dwumetylotiofosfinian O-(2,6-ksylilu)	8,96	23
	0,56	dwumetylotiofosfinian O-(2,6-ksylilu)	8,96	65
	0,28	dwumetylotiofosfinian O-(2,6-ksylilu)	8,96	70
	0,14	dwumetylotiofosfinian O-(2,6-ksylilu)	8,96	50
LXVII	0,28	dwumetylodwutiofosfinian S-(2,4-ksylilu)	8,96	30
LXVIII	0,28	dwumetylotiofosfinian O-(2-izopropyl-6-metylo-4-pyrimidynilu)	8,96	15
LXIX	0,28	dwumetylotiofosfinian O-(2,3,3-tróchloroallilu)	8,96	30
LXX	0,28	dwumetylotiofosfinian O-(2,4-dwuchloro-1-naftylu)	8,96	40
LXXI	0,28	tiofosforan S-(2-chloroallilu)-O,O-dwuetylu	8,96	50
LXXII	0,28	metylotrójtiofosfonian S-(4-chlorofenyl)-S-fenylu	8,96	15
LXXIII	0,56	dwutiofosforan S-H O,O-dwuetylu	8,96	25
LXXIV	0,28	tiofosforan O,O,O-trójetylu	8,96	25
LXXV	0,28	tiofosforan O,O-dwubutylu-O-(p-nitrofenylu)	8,96	15

Tablica 2

Środek chwastobójczy	kg/ha	Odrutka	Dawka kg/ha	Jęczmień	% hamowania rośliny		
					Ryż	sorgo	pszenica
trialat	0,28	tiofosforan O,O-dwuetylu-O-fenylu	4,48	0	+15	—55	—55
trialat	0,28	dwumetylotiofosfonian-O-(2-6-ksylilu)/	8,96	0	+10	—55	—65
trialat	0,28	dwumetylotiofosfonian O-m-tolilu	8,96	0	—55	—40	—10
trialat	0,28	fenyldwutiofosfonian S-H O-metylu	4,48	+10	+25	—15	—35
trialat	0,28	metylodwutiofosfonian S-benzylu-O-etylu	8,96	+10	—55	—65	—65

Dalsze przykłady stosowania reprezentatywnych związków fosforoorganicznych jako odtrutek na tiolokarbaminianowe środki chwastobójcze przedstawiono w tablicach 2 i 3. Badania prowadzono na roślinach zbożowych, jęczmieniu, ryżu, sorgo i/lub pszenicy, a jako środek chwastobójczy stosowano trialat.

Zarówno środek chwastobójczy jak i odtrutkę wprowadzano do gleby. W tablicy 2 wyrażenie „Δ % hamowania” oznacza zmianę % hamowania wzrostu roślin wynikającą z potraktowania ich środkiem zawierającym czynnik chwastobójczy i odtrutkę w stosunku do wartości procentowej hamowania wzrostu przy stosowaniu samego czynnika chwastobójczego. Wartość ze znakiem (+) oznacza zwiększenie, a wartość ze znakiem minus (—) zmniejszenie procentowego hamowania wynikające z obecności odtrutki.

Wpływ zmiany stężenia chwastobójczego trialatu przy stałej dawce odtrutki — reprezentatywnego związku fosforoorganicznego przedstawiono w tablicy 3. Kompozycję środków chwastobójczy/odrutka wprowadzano do gleby.

Interesującą obserwacją wynikającą z danych uzyskanych w badaniach jest to, że w przypadku

większości odtrutek chwastobójcze oddziaływanie trialatu na jęczmień zmniejsza się ze wzrostem jego dawki, natomiast odwrotny efekt, z pewnymi wyjątkami, obserwuje się w przypadku sorgo i pszenicy.

W korzystnym wykonaniu wynalazku odtrutkę nanosi się na nasiona roślin uprawnych, w celu ograniczenia, zminimalizowania lub eliminacji uszkodzeń uprawy przez środek chwastobójczy.

Zapobieganie uszkodzaniu uprawy przez środek chwastobójczy wymaga potraktowania nasion jedynie małą ilością odtrutki. Przykładowo, stosować można dawkę odtrutki w zakresie od około 0,04 do 30,5 g/litr (1,5 do 1100 g/buszel). Dawką korzystną jest 0,04 do 15,25 g/litr ziarna. Zabieg traktowania nasion odtrutką przeprowadza się w konwencjonalnej aparaturze. Nasiona dokładnie miesza się z odtrutką, uzyskując powleczenie ich składnikiem czynnym.

Ponieważ traktowanie ziarna wymaga jedynie bardzo małej ilości odtrutki, związek można formułować jako higroskopijny proszek lub koncentrat emulsyjny, które przed wprowadzeniem do aparatu rozcieńcza się wodą. Alternatywnie, odtrutkę można rozpuścić lub zawiesić w organicznym roz-

Tablica 3

Odtrutka	Dawka kg/ha	Trialat kg/ha	% hamowania Roślina		
			jęczmień	sorgo	pszenica
dwumetylotiofosfinian O-fenylu	8,96	1,12	0	0	0
		0,56	+ +	— 3	0
		0,28	+10	— 8	—40
		0,14	+10	—65	—55
dwumetylotiofosfinian O-/2,6-ksylilu/	8,96	1,12	+15	—38	—23
		0,56	— 5	—63	—65
		0,28	—10	—68	—70
		0,14	+10	—65	—50
fenylo-dwutiofosfonian S-H O-metylu	4,48	1,12	—10	0	0
		0,56	0	0	0
		0,28	0	0	—50
		0,14	+25	—65	—45
P-metylo-N-izopropylamidotiofosfonian O-fenylu	4,48	1,12	—30	—53	— 3
		0,56	+15	—88	—50
		0,28	+10	—88	—60
		0,14	+20	—90	—65
metylo-dwutiofosfonian S-benzylu-O-etylu	8,96	1,12	—25	—63	
		0,56	+10	—73	—85
		0,28	+20	—73	—90
		0,14	+10	—70	—65
dwutiofosforan O,O-dwuetylo-S-/metylo-2,6-ksylilu/	8,96	1,12	—40	0	0
		0,56	— 5	0	— 5
		0,28	0	— 8	—20
		0,14	+10	—70	—55

puszczalniku lub, w odpowiednio kontrolowanych warunkach, związek można stosować w postaci czystej.

Przedmiotem wynalazku są nowe środki zawierające jedną lub więcej spośród opisanych odtrutek, dokładnie rozproszonych w obojętnym nośniku lub rozcieńczalniku. Stosować można nośniki stałe, jak talk, glinę, ziemię okrzemkową, trociny, węglan wapnia i podobne lub ciekłe, jak wodę, naftę, aceton, benzen, toluen, ksylen, chlorowcowane węglowodory i podobne, w których odtrutka może być rozpuszczona lub zawieszona. Jeżeli jako nośnik stosuje się dwie nie mieszające się z sobą ciecz, to zaleca się, dla uzyskania odpowiedniej emulsji, użycia czynników emulgujących. Dla ułatwienia zdyspersgowania czynnika antagonizującego w cieczach stosowanych jako nośnik, w których czynnik nie jest całkowicie rozpuszczalny, można stosować dodatek czynnika zwilżającego. Czynniki emulgujące i czynniki zwilżające, znane również jako „substancje powierzchniowo czynne” są sprzedawane pod licznymi znakami towarowymi. Mogą to być związki czyste, mieszaniny związków z tej samej grupy lub mieszaniny związków różnych klas.

Typowymi, odpowiednimi do stosowania substancjami powierzchniowo czynnymi są wyższe alkiloarylosulfoniowy metali alkalicznych, jak dodecylobenzenosulfonian sodu i sole sodowe kwasów alkilonaftalenosulfonowych, siarczany alkoholi tłuszczowych, jak sole sodowe monoestrów kwasu siarkowego z n-alfatycznymi alkoholami o 8—18

atomach węgla, długołańcuchowe czwartorzędowe związki amoniowe, sole sodowe kwasów alkilosulfonowych — pochodnych ropy naftowej, polietyleno-monoleinian sorbitu, polieteroalkohole alkiloarylowe, rozpuszczalne w wodzie sole lignosulfonowe, kompozycje alkali-kazeinowe, długołańcuchowe alkohole, zwykle zawierające 10 do 18 atomów węgla oraz produkty kondensacji ńlenku etylenu z kwasami tłuszczowymi, alkilofenolami i merkaptanami.

Przykład LXXVI. Przykład ilustruje ochraniający wpływ różnych związków fosforoorganicznych na pszenicę traktowaną tiolokarbaminianowymi środkami chwastobójczymi, gdy odtrutkę podaje się na ziarna, w zmiennym stężeniu.

W próbach przeprowadzonych w przykładzie zastosowano następującą procedurę:

Toluenowe roztwory lub zawiesiny odtruającego związku podawano na nasiona pszenicy, do uzyskania żadanego stężenia. Z potraktowanymi i nie potraktowanymi nasionami pszenicy, w pojemnikach zawierających glebę ilasto-gliniastą Ray wysiano nie traktowane nasiona chwastów: owsa głuchego (WO), stokłosy dachowej (DB), wyczyńca polnego (BG) i włośnicy zielonej (FT). Obsiane pojemniki pokryto warstwą gleby. W próbach z tiolokarbaminianowym środkiem chwastobójczym, tj. trialatem, środek był wprowadzany do wierzchniej warstwy gleby za pomocą rozpylacza taśmowego, przed nałożeniem gleby na obsiane pojemniki. Pojemniki przeniesiono następnie na ławy w cieplarni i nawadniano od dołu przez piasek, w

Tablica 4

Środek chwasto- bójczy	Ilość środka chwasto- bójczego kg/ha	Zwią- zek od- truwa- jący z przy- padku	% hamowania wzrostu pszenicy; stężenie odtrutki g/kg nasion				% hamowania wzrostu chwastów trawiastych			
				0,031	0,125	0,5	DB	FT	BG	WO
1	2	3	0	5	6	7	8	9	10	11
Trialat	0	46	0	10	10	15	0	—	0	0
	0,035		0	0	0	15	60	—	20	90
	0,07		10	0	10	15	100	—	80	95
	0,14		45	0	0	10	100	—	90	100
	0,28		65	0	0	10	100	—	98	95
	0,56		98	70	0	10	100	—	98	100
	1,12		98	80	15	15	100	—	100	100
	2,24		98	98	60	25	100	—	100	100
Trialat	0	3	0	0	10	15	0	—	0	0
	0,035		0	0	10	40	40	—	25	45
	0,07		40	0	0	30	100	—	45	98
	0,14		50	0	0	15	100	—	70	98
	0,28		80	10	0	15	100	—	98	100
	0,56		95	30	10	15	100	—	100	100
	1,12		98	25	15	40	100	—	100	100
	2,24		100	0	0	35	100	—	100	100
Trialat	0	10	0	0	20	0	0	—	0	0
	0,035		0	0	10	20	20	—	10	90
	0,07		0	0	0	20	80	—	75	98
	0,14		20	10	10	15	98	—	80	95
	0,28		80	25	10	30	100	—	98	95
	0,56		80	80	25	30	100	—	98	100
	1,12		95	90	70	40	100	—	100	100
	2,24		100	0	85	70	100	—	100	100
Trialat	0	48	0	0	0	15	0	—	0	0
	0,035		0	0	0	25	40	—	40	75
	0,07		25	15	0	45	80	—	80	98
	0,14		45	30	0	25	95	—	90	100
	0,28		60	30	0	25	98	—	98	95
	0,56		90	90	25	45	100	—	100	100
	1,12		98	90	60	35	100	—	98	100
	2,24		100	10	90	40	100	—	100	100
Trialat	0	50	0	0	10	30	0	—	0	0
	0,035		0	0	0	60	20	—	30	50
	0,07		10	10	0	45	75	—	75	98
	0,14		30	10	0	10	98	—	70	95
	0,28		75	50	20	10	100	—	98	98
	0,56		95	80	20	30	100	—	98	90
	1,12		98	90	75	45	100	—	100	98
	2,24		100	0	80	65	100	—	100	100
Trialat	0	54	0	0	0	10	0	0	—	0
	0,035		0	0	0	15	60	0	—	85
	0,07		0	0	0	15	80	30	—	95
	0,14		35	0	0	15	95	20	—	100
	0,28		60	0	0	20	100	40	—	100
	0,56		90	45	10	30	100	60	—	100
	1,12		98	75	25	20	100	80	—	100
	2,24		100	80	75	55	100	85	—	100

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Trialat	0	56	0	0	5	45	0	0	—	0
	0,035		0	15	35	60	60	0	—	65
	0,07		0	0	5	20	80	0	—	90
	0,14		15	0	30	60	98	15	—	100
			60	15	25	50	100	25	—	100
			85	20	15	55	100	35	—	100
			98	60	25	40	100	50	—	100
			100	80	50	55	100	70	—	100
Trialat	0	57	0	0	0	55	0	0	—	0
	0,035		0	0	0	50	80	0	—	95
	0,07		0	15	0	65	95	0	—	100
	0,14		0	0	0	65	100	10	—	100
	0,28		60	20	0	60	100	25	—	100
	0,56		70	30	15	70	100	35	—	100
	1,12		90	55	30	75	100	45	—	100
	2,24		95	0	40	60	100	70	—	100
Trialat	0	63	0	0	25	30	0	0	—	0
	0,035		0	0	25	30	70	0	—	75
	0,07		0	0	25	55	90	0	—	95
	0,14		20	10	20	60	98	20	—	100
	0,28		65	35	15	35	100	35	—	100
	0,56		80	50	15	90	100	40	—	100
	1,12		95	75	10	30	100	55	—	100
	2,24		100		40	55	100	70	—	100

miarę potrzeby. Wyniki obserwacji poczynionej w 3 tygodnie po rozpoczęciu próby zestawiono w tablicy 4. Podana w tablicy kreska (—), oznacza, że dany gatunek chwastów nie był badany.

Dla fachowców jest oczywiste, że oprócz wprowadzania zabezpieczającej kompozycji środek chwastobójczy/odtrutka do gleby lub przez traktowanie nasion, możliwe są jakiegokolwiek inne alternatywne, konwencjonalne sposoby stosowania tej kompozycji.

Przykładowo, środek chwastobójczy i odtrutka mogą być podawane równocześnie, np. jako mieszanka ze zbiornika lub kolejno, na powierzchnię gleby, przed wzejściem wysianych nasion lub oba czynniki mogą być podane po wzejściu roślin. Te alternatywne sposoby podawania środka chwastobójczego i/lub odtrutki są konwencjonalne w ochronie upraw.

Jak wyżej wskazano, związki fosforoorganiczne stosowane jako odtrutki są znane i/lub łatwe do otrzymania konwencjonalnymi sposobami. Przykładowo, typowe sposoby wytwarzania, również alternatywne, fosforanów, fosforynów, tio- lub ditiofosforanów, fosfonianów, tio- i ditiofosfonianów, fosfinianów i ich analogów siarkowych oraz różnych związków fosforowych, jak amidy, aminy itp. kwasów fosforowych i fosforawych, np. amidofosforanów, są opisane w „Organophosphorous Compounds”, autor G. M. Kosolapoff, wydawca John Wiley and Sons, Inc. New York (1950) oraz w „Encyklopedia of Chemical Technology” (wydawca R. E. Kirk i D.F. Othmer) Vol. 10, strony 494—505 (1953); publikacja The Interscience Encyclopedia, Inc., New York.

Zastrzeżenia patentowe

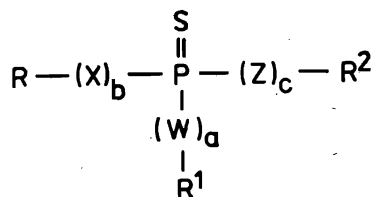
1. Środek przeciwdziałający uszkodzeniom roślin uprawnych przez środki chwastobójcze, **znamienny tym**, że jako substancje ochronną odtruającą zawiera związek o wzorze 1, w którym a, b i c oznaczają liczbę całkowitą 0 lub 1, z tym, że wszystkie trzy symbole równocześnie nie mogą oznaczać liczby 0; W, X i Z niezależnie oznaczają atom tlenu lub siarki; R, R¹ i R² niezależnie oznaczają atom wodoru, rodnik C₁₋₁₃alkilowy, niższy rodnik alkilowy podstawiony niższym rodnikiem alkilowym, grupą nitrową lub atomem chlorowca, niższy rodnik alkenyloowy, niższy rodnik alkenyloowy podstawiony atomem chlorowca, niższy rodnik alkinilowy, niższą grupę chlorowcoalkilokarbonylową, rodnik chlorowco-niżsoalkenylo-sulfonylo-niżsoalkilowy, grupę mono- lub dwu-niżsoalkiloaminową, rodnik chlorowcowo-niżsoalkenylo-tio-niżsoalkilowy, niższą grupę mono- lub dwu-alkiloamino-karbonylo-niżsoalkilową, niższą grupę mono-lub dwu-alkiloaminotioalkarbonylową, grupę chlorowcofenylo-tio, rodnik p-aminosulfonylofenyloowy, p-nitrobenzoyloowy, chlorowcofenylo-tio-niżsoalkilowy, fenylowy, benzylowy, naftyloowy, ewentualnie podstawiony jednym lub dwoma niższymi rodnikami alkilowymi lub atomami chlorowca, rodnik α-nitrometylobenzylowy, α-nitrometylobenzylowy, α-metylobenzylowy, fenylowy podstawiony jednym do trzema rodnikami C₁₋₁₃alkilowymi, niższymi rodnikami alkenylowymi, atomami chlorowców, grupami NO₂, CN, CF₃ i CH₃S—, z tymi ograniczeniami, że nie więcej niż jeden z symboli R, R¹ i R² może oznaczać rodnik chinolilowy, 1-pirydy-

nylo-niżsoalkilowy, 5-chlorotieno-2-niżsoalkilowy lub N-niżsoalkilowy-dwu-niżso-alkiloanilino-karbonylo-niżsoalkilowy; gdy a oznacza liczbę 0, c oznacza liczbę 1, a Z oznacza atom siarki, to R² nie może oznaczać atomu wodoru lub rodnika chlorowcofenylowego; rodnik fenyłowy nie może być podstawiony równocześnie grupą NO₂ i CF₃; gdy X i W oznaczają atom tlenu, a Z oznacza atom siarki, to R, R¹ i R² nie mogą oznaczać równocześnie rodnika —CH₃; a gdy W, X i Z oznaczają atom tlenu, to R, R¹ i R² nie mogą oznaczać równocześnie rodnika fenyłowego.

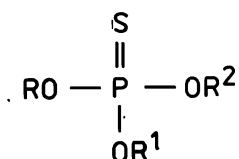
2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środek chwastobójczy zawiera N,N-dwuizopropylotiolokarbaminian S-(2,3,3-trójkloroallil (trialat).

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję ochronną zawiera związek o wzorze 1, w którym a i b oznaczają liczbę 1, a c oznacza liczbę 0, a pozostałe podstawniki mają znaczenie określone w zastrz. 1.

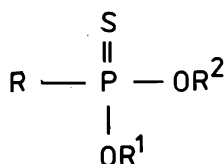
4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że



WZÓR 1



WZÓR 2



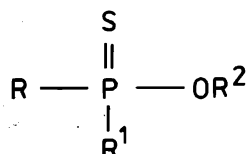
WZÓR 3

jako substancję ochronną zawiera związek o wzorze 1, w którym a i c oznaczają liczbę 1, a b oznacza liczbę 0, natomiast pozostałe podstawniki mają znaczenie określone w zastrz. 1.

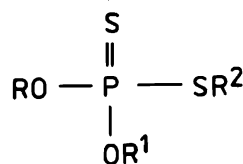
5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję ochronną — zawiera związek o wzorze 1, w którym c i b oznaczają liczbę 1, a a oznacza liczbę 0, natomiast pozostałe podstawniki mają znaczenie określone w zastrz. 1,

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję ochronną zawiera tiofosforan 0,0-dwuetylo-0-/4-sulfamylfenylu/, tiofosforan 0,0-dwumetylo-0-/4-metylotio/ m-tolilu/, dwutiofosforan S-/2-bromoalkilo/-0,0-dwuetylu, tiofosforan 0,0-dwuetylo-0-/p-trójkfluorometylofenylu/, dwutiofosforan S-/3,3-dwuchloroalkilo/-0,0-dwuizopropylu, metylotiofosforan 0-/o-chlorofenylo/-0-etylu lub metylotiofosfonian 0-etylo-0-/p-tolilu/.

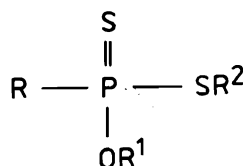
7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję ochronną zawiera tiofosforan 0,0-dwuetylo-0-/m-tolilu/.



WZÓR 4



WZÓR 5



WZÓR 6