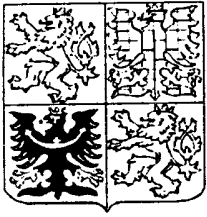


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 06.12.94
(32) 08.12.93
(31) 93/3658
(33) CH
(40) 14.06.95

(21) 3068-94

(13) A3

6(51)

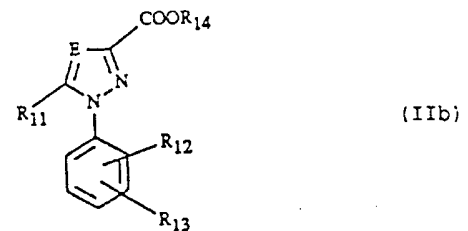
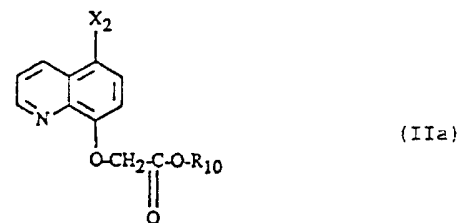
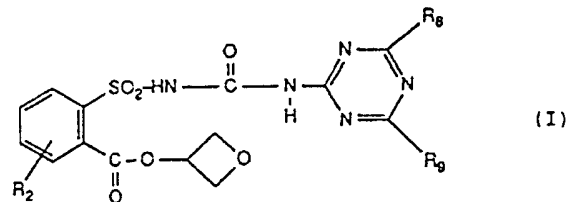
A 01 N 43/00
A 01 N 43/66
A 01 N 43/20
A 01 N 43/42

(71) CIBA-GEIGY AG, Basle, CH;

(72) Glock Jutta dr., Mumpf, CH;
Hudetz Manfred dr., Rheinfelden, CH;
Kerber Elmar dr., Görwihl, DE;

(54) **Selektivní herbicidní prostředek a způsob selektivního boje proti plevelům**

(57) Popisuje se selektivní herbicidní prostředek pro potírání trav a plevelů v kulturách užitkových rostlin, který kromě inertních nosných látek a přísad obsahuje jako účinnou složku směs, která se skládá z herbicidně účinného množství N-fenylsulfonyl-N'-triazinylmočoviny obecného vzorce I, ve kterém R₂ představuje vodík, halogen, nitroskupinu, kyano skupinu nebo organický zbytek definovaný výše, R₈ je halogen, aminoskupina nebo organický zbytek definovaný výše a R₉ znamená organický zbytek definovaný výše, a jako antidota z antagonisticky vůči herbicidu působícího množství buďto derivátu chinolinu obecného vzorce IIa, ve kterém R₁₀ je vodík nebo organický zbytek definovaný výše, a X₂ znamená vodík nebo chlor, nebo derivátu I fenyl-azol-3-karboxylové kyseliny obecného vzorce IIb, ve kterém E je dusík nebo methin, R₁₁ znamená trichlormethyl nebo popřípadě halogensubstituovaný fenyl, R₁₂ a R₁₃ nezávisle na sobě představují vždy vodík nebo halogen, a R₁₄ je (C₁-C₄)-alkyl. Dále se popisuje též způsob selektivního potírání plevelů a trav v kulturách užitkových rostlin.



Selektivní herbicidní prostředek a způsob selektivního boje
proti plevelům

Oblast techniky

Vynález se týká selektivního herbicidního prostředku, pro potírání trav a plevelů v kulturách užitkových rostlin, zejména v kulturách obilovin, obsahujícího herbicid a antidot (protijed; bezpečnostní přísadu), který chrání užitkové rostliny, ale nikoli plevele, před fytotoxickým působením herbicidu, jakož i použití tohoto prostředku k potírání plevelů v kulturách užitkových rostlin.

Dosavadní stav techniky

Při použití herbicidů mohou být například v závislosti na dávce herbicidu a způsobu aplikace, na druhu kulturní rostliny, na vlastnostech půdy a na klimatických podmínkách, jako je doba osvětlení, teplota a množství srážek, ve značné míře poškozeny i kulturní rostliny.

Pro řešení tohoto a podobných problémů byly již navrženy různé látky jako antidoty, které jsou schopné působit antagonisticky proti škodlivému působení herbicidu na kulturní rostlinu, to znamená, chránit kulturní rostlinu před tímto působením, přičemž však není prakticky omezováno působení herbicidu na potírané plevele. Přitom se ukázalo, že tyto navrhované antidoty působí často velmi specificky jak co se týká kulturní rostliny tak co se týká herbicidu a částečně také v závislosti na způsobu aplikace, to znamená, že se určitý antidot hodí často pouze pro určitou kulturní rostlinu a speciální skupinu herbicidů nebo určitý herbicid.

Tak jsou například z EP-A-0 094 349 známé deriváty chinolinu, které chrání kulturní rostliny před fytotoxickým působením herbicidů patřících do určitých skupin látek, jako

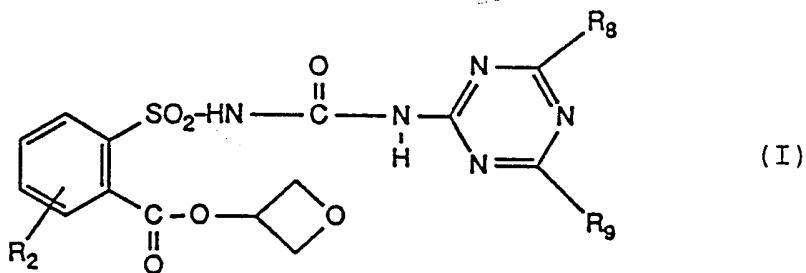
jsou například herbicidy na bázi esterů fenoxypropionové kyseliny, močoviny, karbamátů nebo difenyletheru. EP-A-0 558 448 popisuje deriváty 1-fenylazol-3-karboxylové kyseliny na ochranu kulturních rostlin před fytotoxickým působením sulfonylmočovín.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že jsou zcela zvláštní antidoty vybrané ze skupiny derivátů chinolinu a derivátů 1-fenylazol-3-karboxylové kyseliny vhodné na ochranu kulturních rostlin před fytotoxickým působením zvláštní skupiny N-fenylsulfonyl-N'-triazinylmočovín.

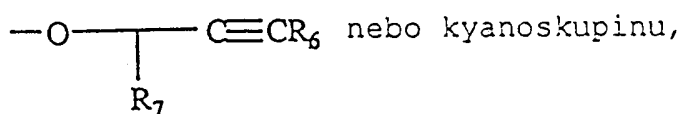
Podle vynálezu se tedy popisuje selektivní herbicidní prostředek, který se vyznačuje tím, že kromě inertních přísad, jako jsou nosné látky, rozpouštědla a smáčedla, obsahuje jako účinnou složku směs, která se skládá z

a) herbicidně účinného množství N-fenylsulfonyl-N'-triazinylmočoviny obecného vzorce I



ve kterém

R_2 představuje atom vodíku, fluoru, chloru, bromu či jodu, skupinu $(X)_nR_3$, nitroskupinu, skupinu NR_4R_5 , $-C\equiv CR_6$,



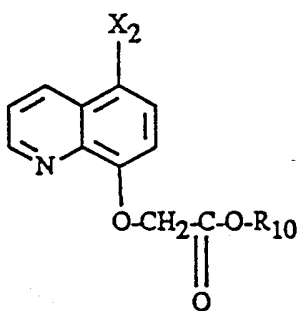
- n má hodnotu 0 nebo 1,
- R₃ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku či alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou jedním až čtyřmi substituenty vybranými ze souboru zahrnujícího atomy halogenů, alkoxylové skupiny obsahující 1 až 3 atomy uhlíku a alkylthioskupiny obsahující 1 až 3 atomy uhlíku, nebo alkenylovou skupinu obsahující 2 až 4 atomy uhlíku či alkenylovou skupinu obsahující 2 až 4 atomy uhlíku substituovanou jedním až čtyřmi atomy halogenů,
- R₄ představuje atom vodíku, methoxylovou skupinu, ethoxylovou skupinu nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 3 atomy uhlíku,
- R₅ znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 3 atomy uhlíku,
- R₆ představuje atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,
- R₇ znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu,
- R₈ představuje alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylthioskupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, atom halogenu, alkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 5 atomů uhlíku, alkoxyalkoxylovou skupinu obsahující 2 až 5 atomů uhlíku, aminoskupinu, alkylaminoskupinu obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo

dialkylaminoskupinu obsahující v každé alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku, a

R₉ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylthioskupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 5 atomů uhlíku, alkoxyalkoxylovou skupinu obsahující 2 až 5 atomů uhlíku, alkylthioalkylovou skupinu obsahující 2 až 5 atomů uhlíku nebo cyklopropylovou skupinu,

s tím, že R₈ a R₉ nepředstavují skupiny OCHF₂ a SCHF₂, a

b) jako antidota z antagonisticky vůči herbicidu působícího množství buďto derivátu chinolinu obecného vzorce IIa

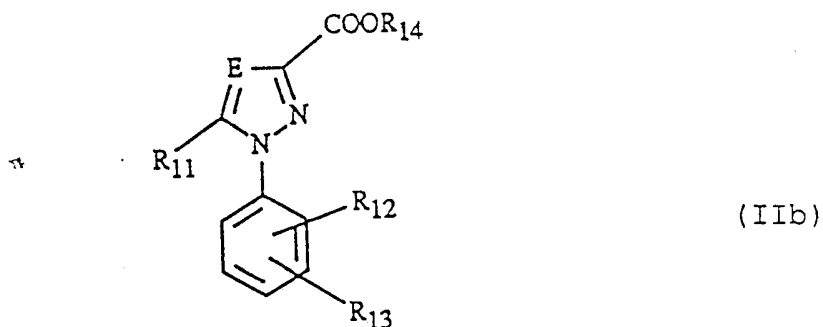


(IIa)

ve kterém

R₁₀ představuje atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku substituovanou alkoxylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku nebo alkenyloxyskupinou

obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, a
 X_2 znamená atom vodíku nebo chloru,
nebo derivátu 1-fenylazol-3-karboxylové kyseliny obecného
vzorce IIb



ve kterém

- E představuje atom dusíku nebo methinovou skupinu,
 R_{11} znamená trichlormethylovou skupinu, fenylovou skupinu
nebo halogensubstituovanou fenylovou skupinu,
 R_{12} a R_{13} nezávisle na sobě představují vždy atom vodíku nebo
atom halogenu, a
 R_{14} znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy
uhlíku,

s tím, že R_2 neznámá atom vodíku, pokud je antidotem
sloučenina obecného vzorce IIb.

Alkylové skupiny vyskytující se v definici substituentů
mohou být s přímým nebo rozvětveným řetězcem a patří mezi ně
například methylová skupina, ethylová skupina, n-propylová
skupina, isopropylová skupina, n-butylová skupina, sek.buty-
lová skupina, isobutylová skupina nebo terc.butylová skupina.

Výhodně obsahují alkylové skupiny uvedené jako substituenty nebo součásti substituentů 1 až 3 atomy uhlíku.

Ve výše uvedené definici se pod pojmem atom halogenu, fluoru, chloru, bromu a jodu rozumí výhodně atom fluoru, chloru nebo bromu.

Termínem alkenylové skupiny se rozumí alkenylové skupiny s přímým či rozvětveným řetězcem, jako je například vinylová skupina, allylová skupina, methylallylová skupina, 1-methylvinylová skupina nebo 2-buten-1-yllová skupina. Výhodné jsou alkenylové skupiny s délkou řetězce 2 až 3 atomy uhlíku.

Halogenalkylovou skupinou je například fluormethylová skupina, difluormethylová skupina, trifluormethylová skupina, chlormethylová skupina, dichlormethylová skupina, trichlormethylová skupina, 2,2,2-trifluorethylová skupina, 2-fluorethylová skupina, 2-chlorethylová skupina a 2,2,2-trichlorethylová skupina; výhodně trichlormethylová skupina, difluorchlormethylová skupina, trifluormethylová skupina a dichlorfluormethylová skupina.

Alkoxylovou skupinou je například methoxyskupina, ethoxyskupina, propoxyskupina, isopropoxyskupina, n-butoxyskupina, isobutoxyskupina, sek.butoxyskupina a terc.butoxyskupina; výhodně methoxyskupina a ethoxyskupina.

Halogenalkoxylovou skupinou je například difluormethoxyskupina, trifluormethoxyskupina, 2,2,2-trifluorethoxyskupina, 1,1,2,2-tetrafluorethoxyskupina, 2-fluorethoxyskupina, 2-chlorethoxyskupina a 2,2-difluorethoxyskupina; výhodně difluormethoxyskupina, 2-chlorethoxyskupina a trifluormethoxyskupina.

Alkylthioskupinou je například methylthioskupina, ethylthioskupina, propylthioskupina, isopropylthioskupina, n-butylthioskupina, isobutylthioskupina, sek.butylthiosku-

pina nebo terc.butylthioskupina, výhodně methylthioskupina a ethylthioskupina.

Mezi příklady alkoxyalkoxylové skupiny patří methoxy-methoxyskupina, methoxyethoxyskupina, methoxypropoxyskupina, ethoxymethoxyskupina, ethoxyethoxyskupina, jakož i propoxy-methoxyskupina.

Alkylaminoskupinou je například methylaminoskupina, ethylaminoskupina, n-propylaminoskupina nebo isopropylaminoskupina. Dialkylaminoskupina označuje například dimethylaminoskupinu, methylethylaminoskupinu, diethylaminoskupinu nebo n-propylmethylaminoskupinu.

Vynález zahrnuje rovněž soli, které mohou tvořit sloučeniny obecného vzorce I s aminy, bázemi obsahujícími alkalické kovy a kovy alkalických zemin nebo s kvarterními amoniiovými bázemi.

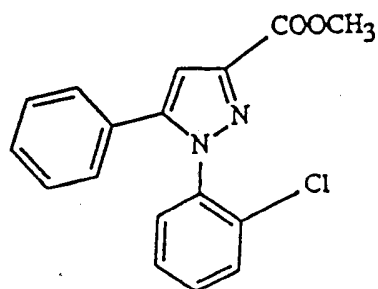
Z hydroxidů alkalických kovů a kovů alkalických zemin jako činidel vytvářejících soli je možno uvést hydroxidy lithia, sodíku, draslíku, hořčíku nebo vápníku, zejména však hydroxidy sodíku nebo draslíku.

Jako příklady aminů vhodných pro tvorbu amoniiových solí přicházejí v úvahu jak amoniak, tak primární, sekundární a terciární alkylaminy obsahující 1 až 18 atomů uhlíku v každé alkylové části, hydroxyalkylaminy obsahující 1 až 4 atomy uhlíku a alkoxyalkylaminy obsahující 2 až 4 atomy uhlíku, například methylamin, ethylamin, n-propylamin, isopropylamin, čtyři isomery butylaminu, n-amylamin, isoamylamin, hexylamin, heptylamin, oktylamin, nonylamin, decylamin, pentadecylamin, hexadecylamin, heptadecylamin, oktadecylamin, methylethylamin, methylisopropylamin, methylhexylamin, methylnonylamin, methylpentadecylamin, methyloktadecylamin, ethylbutylamin, ethylheptylamin, ethyloktylamin, hexylheptylamin, hexyloktylamin, dimethylamin, diethylamin, di-n-propylamin, diisopropylamin, di-n-butylamin, di-n-amylamin, diisoamylamin,

dihexylamin, diheptylamin, dioktylamin, ehtanolamin, n-propanolamin, isopropanolamin, N,N-diethanolamin, N-ethylpropanolamin, N-butylethanolamin, allylamin, n-butenyl-2-amin, n-pentenyl-2-amin, 2,3-dimethylbutenyl-2-amin, dibutenyl-2-amin, n-hexenyl-2-amin, propylendiamin, trimethylamin, triethylamin, tri-n-propylamin, triisopropylamin, tri-n-butylamin, triisobutylamin, tri-sek.butylamin, tri-n-amylamin, methoxyethylamin a ethoxyethylamin; heterocyklické aminy, jako je například pyridin, chinolin, isochinolin, morfolin, piperidin, pyrrolidin, indolin, chinuklidin a azepin; a primární arylaminy jako například anilin, methoxyanilin, ethoxyanilin, o,m,p-toluidin, fenylendiamin, benzidin, naftylamin a o,m,p-chloranilin; zejména však triethylamin, isopropylamin a diisopropylamin.

Výhodné sloučeniny obecného vzorce I nebo jejich soli pro použití v prostředku podle vynálezu jsou takové, ve kterých R_1 představuje methylovou skupinu a R_2 znamená methoxyskupinu.

Dále jsou výhodné ty prostředky, které obsahují antidot obecného vzorce IIa. Z těchto sloučenin jsou zejména výhodné sloučeniny, ve kterých X_2 představuje atom chloru, přičemž R_{10} výhodně znamená skupinu $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{n}$ nebo skupinu $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Zejména vynikající prostředky podle vynálezu obsahují jako antidot sloučeninu vzorce IIe

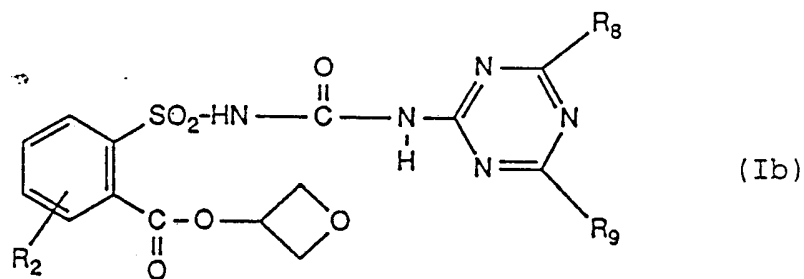


(IIe)

Výhodné sloučeniny obecného vzorce I jsou v následující tabulce 1 uvedeny jako sloučeniny obecného vzorce Ib.

Tabulka 1

Sloučeniny obecného vzorce Ib

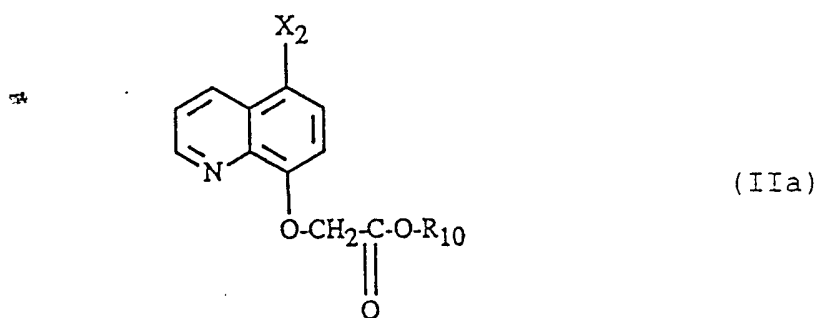


sloučenina č.	R ₂	R ₈	R ₉
1.01	H	CH ₃	OCH ₃
1.02	5-Cl	CH ₃	OCH ₃
1.03	5-OCH ₃	CH ₃	OCH ₃
1.04	5-OC ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃
1.05	5-F	CH ₃	OCH ₃
1.06	4-F	CH ₃	OCH ₃
1.07	4-Cl	CH ₃	OCH ₃
1.08	5-OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
1.09	5-OCHF ₂	CH ₃	OCH ₃

Výhodné sloučeniny obecného vzorce IIa jsou uvedeny v následující tabulce 2.

Tabulka 2

Sloučeniny obecného vzorce IIa

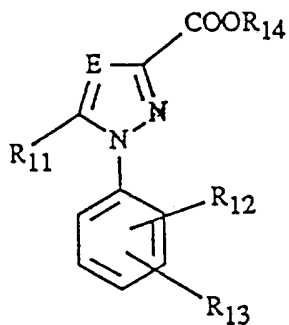


sloučenina č.	X ₂	R ₁₀
2.01	Cl	-CH(CH ₃)-C ₅ H ₁₁ -n
2.02	Cl	-CH(CH ₃)-CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
2.03	Cl	H
2.04	Cl	C ₄ H ₉ -n

Výhodné sloučeniny obecného vzorce IIb jsou uvedeny v následující tabulce 3.

Tabulka 3

Sloučeniny obecného vzorce IIb



sloučenina č.	R ₁₄	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	E
3.01	CH ₃	fenyl	2-Cl	H	CH
3.02	CH ₃	fenyl	2-Cl	4-Cl	CH
3.03	CH ₃	fenyl	2-F	H	CH
3.04	CH ₃	2-chlorfenyl	2-F	H	CH
3.05	C ₂ H ₅	CCl ₃	2-Cl	4-Cl	N
3.06	CH ₃	fenyl	2-Cl	4-CF ₃	N
3.07	CH ₃	fenyl	2-Cl	4-CF ₃	N

Výhodné kombinace herbicidu a antidotu podle vynálezu jsou uvedeny v tabulce 4:

Tabulka 4

Výhodné kombinace herbicidu a antidotu podle vynálezu

1.01 + 2.01	1.01 + 2.02	1.01 + 2.03	1.01 + 2.04
1.02 + 2.03	1.03 + 2.03	1.04 + 2.03	
1.05 + 2.01	1.05 + 2.02	1.05 + 2.03	1.05 + 2.04
1.06 + 2.01	1.06 + 2.02	1.06 + 2.03	1.06 + 2.04
1.07 + 2.01	1.07 + 2.02	1.07 + 2.03	1.07 + 2.04
1.01 + 3.01	1.01 + 3.02	1.01 + 3.03	1.01 + 3.04
1.01 + 3.05	1.01 + 3.06	1.01 + 3.07	
1.02 + 3.01	1.02 + 3.02	1.02 + 3.03	1.02 + 3.04
1.02 + 3.05	1.02 + 3.06	1.02 + 3.07	
1.03 + 3.02	1.03 + 3.03	1.03 + 3.04	1.03 + 3.06
1.04 + 3.01	1.04 + 3.02	1.04 + 3.03	1.04 + 3.04
1.04 + 3.05	1.04 + 3.06	1.04 + 3.07	
1.05 + 3.01	1.05 + 3.02	1.05 + 3.03	1.05 + 3.04
1.05 + 3.05	1.05 + 3.06	1.05 + 3.07	
1.06 + 3.01	1.06 + 3.02	1.06 + 3.03	1.06 + 3.04
1.06 + 3.05	1.06 + 3.06	1.06 + 3.07	
1.07 + 3.01	1.07 + 3.02	1.07 + 3.03	1.07 + 3.04
1.07 + 3.05	1.07 + 3.06	1.07 + 3.07	
1.02 + 2.01	1.02 + 2.02	1.02 + 2.04	1.03 + 2.01
1.03 + 2.02	1.03 + 2.04	1.04 + 2.01	1.04 + 2.02
1.04 + 2.04	1.03 + 3.01	1.03 + 3.05	1.03 + 3.07

Sloučeniny obecných vzorců I, IIa a IIb jsou známé nebo se dají vyrobit pomocí analogie se známými postupy. Sloučeniny obecného vzorce I jsou popsány například v US-A-5 209 771.

Deriváty chinolinu spadající do rozsahu obecného vzorce IIa a jejich výroba je známá, nebo je lze vyrobit pomocí analogie se známými postupy, které jsou popsány například v

patentovém spisu EP-A-0 094 349. Sloučeniny obecného vzorce IIb jsou popsány v EP-A-0 268 554 a EP-A-0 174 562.

Vynález se týká též způsobů selektivního potírání plevelů v kulturách užitkových rostlin, který spočívá v tom, že se užitkové rostliny, jejich semena nebo sadba nebo pěstební plocha současně nebo nezávisle na sobě ošetří herbicidně účinným množstvím pyrimidinu obecného vzorce I a antidotem obecného vzorce IIa nebo IIb v množství působícím antagonisticky vůči herbicidu.

Z kulturních rostlin, které lze pomocí antidotu obecného vzorce IIa nebo IIb chránit před škodlivým působením výše uvedeného herbicidu přicházejí v úvahu zejména ty kulturní rostliny, které mají význam v potravinářské nebo textilní oblasti, například cukrová třtina, a zejména proso, kukuřice, rýže a obiloviny (pšenice, žito, ječmen, oves), zejména výhodné je použití prostředků podle vynálezu u obilovin.

Pokud jde o potírané plevele, může se jednat jak o jednoděložné tak o dvouděložné plevele.

Jako kulturní rostliny nebo části těchto rostlin přicházejí v úvahu například výše vyjmenované rostliny. Mezi pěstební plochy patří půdy již porostlé kulturními rostlinami nebo půdy oseté těmito kulturními rostlinami, jakož i půdy určené pro pěstování těchto kulturních rostlin.

Antidot obecného vzorce IIa nebo IIb lze podle účelu aplikace použít k přípravnému ošetření osiva kulturní rostliny (moření semen nebo sadby) nebo aplikovat před nebo po vysetí do půdy. Lze jej však též aplikovat samotný nebo společně s herbicidem před nebo po vzejití rostlin. Ošetření rostliny nebo osiva antidotem se tudíž může provádět v zásadě nezávisle na době aplikace fytotoxické chemikálie. Ošetření rostliny lze však provádět též pomocí současné aplikace fytotoxické chemikálie a antidotu (tankmix). Preemergentní

ošetření zahrnuje jak ošetření pěstební plochy před osetím, tak ošetření oseté, ale ještě neporostlé pěstební plochy.

Aplikované množství antidotu v poměru k herbicidu se řídí dalekosáhle podle druhu použití. Při polní aplikaci, která se provádí buď za použití tankmixu s kombinací antidotu a herbicidu nebo pomocí oddělené aplikace antidotu a herbicidu, leží zpravidla poměr antidotu k herbicidu v rozmezí od 1 : 100 do 10 : 1, výhodně 1 : 20 až 1 : 1, a zejména 1 : 1. Naproti tomu je při moření osiva potřebné mnohem menší množství antidotu v poměru k aplikačnímu množství herbicidu na hektar pěstební plochy.

Zpravidla se při polní aplikaci aplikuje 0,001 až 5,0 kg antidotu na hektar, výhodně 0,01 až 0,5 kg antidotu na hektar.

Aplikační množství herbicidu leží zpravidla mezi 0,001 až 2 kg na hektar, výhodně však mezi 0,05 až 1 kg na hektar.

Při moření osiva se všeobecně aplikuje 0,001 až 10 g antidotu na kg semen, výhodně 0,05 až 2 g antidotu na kg semen. Pokud se antidot aplikuje v kapalně formě krátce před vysetím pod místem výstupu semen, používají se účelně roztoky antidotu, které obsahují účinnou látku v koncentraci od 1 do 10000 ppm, výhodně do 100 do 1000 ppm.

Pro aplikaci se sloučeniny obecného vzorce II nebo kombinace sloučenin obecného vzorce IIa nebo IIb s herbicidem obecného vzorce I, na který mají antagonisticky působit, účelně spojují s pomocnými látkami běžnými pro vytváření prostředků, a zpracují se tudíž známým způsobem například na roztíratelné pasty, roztoky připravené přímo pro postřik nebo ředitelné roztoky, prášky pro aplikaci postřikem, rozpustné prášky, popraše, granuláty, a též kapsle zapouzdřené například v polymerních hmotách. Způsoby aplikace, jako postřik, zmlžování, poprašování, posyp, natírání nebo

zalévání se volí odpovídajícím způsobem podle druhu použitého prostředku, požadovaných výsledků a daných poměrů v době aplikace.

Formulace, t.j. prostředky nebo přípravky obsahující účinnou látku obecného vzorce IIa nebo IIb nebo kombinaci účinné látky obecného vzorce IIa a IIb s antagonizovaným herbicidem obecného vzorce I a popřípadě pevnou nebo kapalnou přídavnou látku, lze vyrobit známým způsobem, například důkladným mícháním nebo/a mletím účinné látky s nosnými a pomocnými látkami, jako například rozpouštědly, pevnými nosnými látkami, a popřípadě povrchově aktivními sloučeninami (tensidy).

Jako rozpouštědla přicházejí v úvahu: aromatické uhlovodíky, obzvláště osmiuhlíkaté až dvanáctiuhlíkaté frakce, například směsi xylenů nebo substituovaný naftalen, estery kyseliny ftalové, jako je dibutylftalát nebo dioktylftalát, alifatické uhlovodíky jako cyklohexan nebo parafin, alkoholy a glykoly, jakož i jejich ethery a estery, jako ethanol, ethylenglykol, ethylenglykolmonomethyl- nebo ethyl-ether, ketony jako cyklohexanon, silná polární rozpouštědla, jako N-methyl-2-pyrrolidon, dimethylsulfoxid nebo dimethylformamid, jakož i popřípadě epoxidované rostlinné oleje, jako epoxidovaný kokosový olej nebo sojový olej, nebo voda.

Jako pevné nosné látky, například pro popraše a dispergovatelné prášky, se používají zpravidla přírodní kamenné moučky, jako jsou moučky z kalcitu, mastku, kaolinu, montmorillonitu nebo attapulgitu. Pro zlepšení fyzikálních vlastností lze přidat též vysokodisperzní kyselinu křemičitou nebo vysokodisperzní savé polymerizáty. Jako zrnité, adsorpční nosiče granulí připadají v úvahu porézní typy nosných materiálů, jako například pemza, cihlová drť, sepiolit nebo bentonit, jako nesorpční nosné materiály například kalcit nebo písek. Kromě toho lze použít řadu předgranulovaných materiálů anorganické nebo organické

povahy, obzvláště dolomit nebo rozmělněné rostlinné zbytky.

Jako povrchově aktivní látky přicházejí v úvahu podle povahy formulované účinné látky obecného vzorce IIa nebo IIb a popřípadě také antagonizovaného herbicidu obecného vzorce I neionogenní, kationické nebo/a anionické tensidy s dobrými emulgačními, dispergačními a síťovými vlastnostmi. Pod pojmem tensidy se rozumí i směsi tensidů.

Vhodnými anionickými tensidy mohou být jak tzv. ve vodě rozpustná mýdla, tak ve vodě rozpustné syntetické povrchově aktivní látky.

Pojem mýdlo označuje soli alkalických kovů, kovů alkalických zemin nebo popřípadě substituované amoniové soli vyšších mastných kyselin (obsahujících 10 až 22 atomů uhlíku), například sodné nebo draselné soli olejové nebo stearové kyseliny, nebo přírodních směsí mastných kyselin, které lze získat například z kokosového nebo lojového oleje. Šířeji lze zmínit též soli methyлтаuridů mastných kyselin.

Častěji se však používají tak zvané syntetické tensidy, zejména mastné sulfonáty, mastné sulfáty, sulfonované benzimidazolderiváty nebo alkylarylsulfonáty.

Mastné sulfonáty a mastné sulfáty se vyskytují zpravidla ve formě solí alkalických kovů, kovů alkalických zemin nebo popřípadě substituovaných amoniových solí, a obsahují alkylový zbytek s 8 až 22 atomy uhlíku, přičemž alkyl zahrnuje též alkylovou část acylových zbytků, například sem patří sodná nebo vápenatá sůl kyseliny ligninsulfonové, estery dodecylsírové kyseliny a směsi mastných alkoholsulfátů vyrobených z přírodních mastných kyselin. Patří sem též soli esterů kyseliny sírové a sulfoderivátů aduktů mastných alkoholů s ethylenoxidem. Sulfonované benzimidazolderiváty obsahují zpravidla dvě sulfonové skupiny a zbytek mastné kyseliny obsahující 8 až 22 atomů uhlíku. Mezi alkylarylsulfonáty patří například sůl sodíku, vápníku nebo

triethanolaminu a dodecylbenzensulfonové kyseliny, dibutylnaftalensulfonové kyseliny nebo kondenzačního produktu kyseliny naftalensulfonové a formaldehydu.

Dále přicházejí v úvahu také odpovídající fosfáty, jako například soli esterů kyseliny fosforečné a aduktů p-nonylfenolu se 4 - 14 mol ethylenoxidu, nebo fosfolipidy.

Jako neionogenní tensidy přicházejí v úvahu v první řadě polyglykoetherderiváty alifatických nebo cykloalifatických alkoholů, nasycených nebo nenasycených mastných kyselin a alkylylfenolů, které mohou obsahovat 3 až 30 glykoetherových skupin a 8 až 20 atomů uhlíku v (alifatickém) uhlovodíkovém zbytku a 6 až 18 atomů uhlíku v alkylovém zbytku alkylylfenolu.

Dalšími vhodnými neionogenními tensidy jsou ve vodě rozpustné adukty polyethylenoxidu na polypropylenglykolu, ethylendiaminopolypropylenglykolu a alkylypolypropylenglykolu s 1 až 10 atomy uhlíku v alkylovém řetězci, obsahující 20 až 250 ethylenglykoetherových skupin a 10 až 100 propylenglykoetherových skupin. Jmenované sloučeniny obsahují obvykle na jednotku propylenglykolu 1 až 5 jednotek ethylenglykolu.

Jako příklady neionogenních tensidů je možno uvést nonylfenolpolyethoxyethanol, polyglykoether ricinového oleje, adukt polypropylenu a polyethylenoxidu, tributylfenoxypolyethoxyethanol, polyethylenglykol a oktylfenoxypolyethoxyethanol.

Dále přicházejí v úvahu též estery mastných kyselin a polyoxyethylensorbitanu, jako je polyoxyethylensorbitan-trioleát.

V případě kationických tensidů se jedná zejména o kvarterní amoniové soli, které jako substituenty dusíkového atomu obsahují alespoň jeden alkylový zbytek s 8 až 22 atomy

uhlíku, a jako další substituenty nižší, popřípadě halogenované alkylové skupiny, benzylové skupiny, nebo nižší hydroxyalkylové skupiny. Tyto soli se vyskytují s výhodou jako halogenidy, methylsulfáty nebo ethylsulfáty, jako je například stearyltrimethylamoniumchlorid nebo benzyldi-(2-chlorethyl)ethylamoniumbromid.

Tensidy běžně používané při výrobě přípravků jsou popsány mimo jiné v následujících publikacích:

- "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing, Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981,
- Stache, H. "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München / Wien, 1981.

Agrochemické prostředky obsahují zpravidla 0,1 až 99 hmotnostních %, výhodně 0,1 až 95 hmotnostních % účinné látky obecného vzorce IIa nebo IIb nebo směs antiodotu a herbicidu jako účinných látek, 1 až 99,9 hmotnostních % pevné nebo kapalné pomocné látky a 0 až 25 hmotnostních %, výhodně 0,1 až 25 hmotnostních % tensidu.

Zatímco jako obchodní zboží bývá prostředek s výhodou spíše koncentrovaný, používají spotřebitelé prostředek zpravidla naředěný.

Prostředky mohou obsahovat také další přídavné látky, jako stabilizátory, činidla proti pění, látky regulující viskozitu, pojidla, adheziva, jakož i hnojiva nebo jiné účinné látky pro dosažení speciálních účinků.

Pro použití sloučenin obecného vzorce IIa nebo IIb nebo prostředku, který je obsahuje, k ochraně kulturních rostlin před škodlivým působením herbicidu obecného vzorce I přicházejí v úvahu různé způsoby a techniky, jako například následující:

- i) Moření semen

a) Semena se moří účinnou látkou obecného vzorce IIa nebo IIb ve formě prášku pro aplikaci postřikem, a to pomocí třepání v nádobě, až do rovnoměrného rozdělení na povrchu semen (suché moření). Přitom se použije přibližně 1 až 500 g účinné látky obecného vzorce IIa nebo IIb (4 g až 2 kg prášku pro aplikaci postřikem) na 100 kg osiva.

b) Semena se moří emulgovatelným koncentrátem účinné látky obecného vzorce IIa nebo IIb podle způsobu a) (mokré moření).

c) Moření se provádí pomocí ponoření osiva do suspenze obsahující 100 až 1000 ppm účinné látky obecného vzorce IIa nebo IIb na 1 až 72 hodin a semena se popřípadě následně usuší (moření ponořováním).

Moření osiva nebo ošetření naklíčených semen je přirozeně výhodným způsobem aplikace, jelihož je aplikace účinné látky zcela zaměřena na cílovou kulturu. Používá se zpravidla 1 až 1000 g antidotu, výhodně 5 až 250 g antidotu, na 100 kg osiva, přičemž se podle metodiky, která umožňuje též přidání jiných účinných látek nebo mikroprvkových živin, lze od uvedených hraničních koncentrací odchýlit nahoru nebo dolů (opakované moření).

ii) Aplikace z tankmixu

Použije se kapalná formulace směsi antidotu a herbicidu (vzájemný poměr množství leží mezi 10 : 1 a 1 : 100), přičemž aplikační množství herbicidu činí 0,01 až 5 kg na hektar. Tento tankmix se aplikuje před nebo po zasetí.

iii) Aplikace do setové brázdy

Antidot se aplikuje ve formě emulgovatelného koncentrátu, prášku pro aplikaci postřikem nebo granulátu do

otevřené oseté setové brázdy a poté se po uzavření setové brázdy aplikuje před vzejitím normálním způsobem herbicid.

iv) Kontrolované uvolňování účinné látky

Účinná látka obecného vzorce IIa nebo IIb se v roztoku naváže na minerální nosič granulátu nebo polymerizovaný granulát (močovina / formaldehyd) a usuší. Popřípadě se může použít povlak (obalovaný granulát), který umožňuje dávkované uvolňování účinné látky v průběhu určitého času.

Příklady provedení vynálezu

Příklady formulací obsahujících směsi herbicidů obecného vzorce I a antidotu obecného vzorce IIa nebo IIb (uváděnými procenty jsou procenta hmotnostní)

Příklad F1

Roztok

	a)	b)	c)	d)
směs účinných látek	5 %	10 %	50 %	90 %
dipropylenglykolmethylether	-	20 %	20 %	-
polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-
N-methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %
směs aromatických uhlovodíků obsahujících 9 - 12 atomů uhlíku	75 %	60 %	-	-

Roztoky jsou vhodné pro použití ve formě co nejmenších kapiček.

Příklad F2

Prášek pro aplikaci postřikem

	a)	b)	c)	d)
směs účinných látek	5 %	25 %	50 %	80 %
lignosulfonát sodný	4 %	-	3 %	-
laurylsulfonát sodný	2 %	3 %	-	4 %
diisobutylnaftalensulfonát sodný	-	6 %	5 %	6 %
oktylfenolpolyglykoether (7 - 8 mol ethylenoxidu)	-	1 %	2 %	-
vysokodisperzní kyselina křemičitá	1 %	3 %	5 %	10 %
kaolin	88 %	62 %	35 %	-

Účinná látka se důkladně promíchá s přídatnými látkami a směs se dobře rozemele ve vhodném mlýnu. Získá se prášek pro aplikaci postřikem, který lze rozředit vodou na suspenzi libovolné požadované koncentrace.

Příklad F3

Obalovaný granulát

	a)	b)	c)
směs účinných látek	0,1 %	5 %	15 %
vysokodisperzní kyselina křemičitá	0,9 %	2 %	2 %
anorganická nosná látka (průměr 0,1 - 1 mm), jako například uhliči- tan vápenatý nebo oxid křemičitý	99,0 %	93 %	83 %

Účinná látka se rozpustí v methylenchloridu, nastříká se na nosič a potom se rozpouštědlo odstraní ve vakuu.

Příklad F4

Obalovaný granulát

	a)	b)	c)
směs účinných látek	0,1 %	5 %	15 %
polyethylenglykol MG 200	1,0 %	2 %	3 %
vysokodisperzní kyselina křemičitá	0,9 %	1 %	2 %
anorganická nosná látka (průměr 0,1 - 1 mm), jako například uhličitan vápenatý nebo oxid křemičitý	98,0 %	92 %	80 %

Jemně rozemletá účinná látka se v míchačce rovnoměrně nanese na nosnou látku navlhčenou polyethylenglykolem. Tímto způsobem se získá neprášící obalovaný granulát.

Příklad F5

Vytlačovaný granulát

	a)	b)	c)	d)
směs účinných látek	0,1 %	3 %	5 %	15 %
lignosulfonát sodný	1,5 %	2 %	3 %	4 %
karboxymethylacelulosa	1,4 %	2 %	2 %	2 %
kaolin	97,0 %	93 %	90 %	79 %

Účinná látka se smíchá s přidavnými látkami, směs se rozemele a navlhčí vodou. Tato směs se vytlačuje a nakonec se

vysuší v proudu vzduchu.

Příklad F6

Popraš

	a)	b)	c)
směs účinných látek	0,1 %	1 %	5 %
mastek	39,9 %	49 %	35 %
kaolin	60,0 %	50 %	60 %

Získá se popraš připravený k okamžitému použití, ve kterém je účinná látka smíchaná s nosnými látkami a tato směs je rozemletá ve vhodném mlýnu.

Příklad F7

Suspenzní koncentrát

	a)	b)	c)	d)
směs účinných látek	3 %	10 %	25 %	50 %
ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %
nonylphenolpolyglykoether (15 mol ethylenoxidu)	-	1 %	2 %	-
lignosulfonát sodný	3 %	3 %	4 %	5 %
karboxymethylcelulosa	1 %	1 %	1 %	1 %
37% vodný roztok formaldehydu	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %
emulze silikonového oleje	0,8 %	0,8 %	0,8 %	0,8 %
voda	87 %	79 %	62 %	38 %

Jemně rozemletá účinná látka se důkladně promíchá s
přídavnými látkami. Získá se tak suspenzní koncentrát, ze
kterého lze pomocí naředění vodou vyrobit suspenze libovolné
požadované koncentrace.

Schopnost antidotů obecného vzorce IIa a IIb chránit
kulturní rostliny před fytotoxickým působením herbicidu
obecného vzorce I ilustrují následující příklady.

Biologické příklady

Příklad B1

Ječmen se pěstuje v umělohmotových nádobách ve
skleníkových podmínkách až do stadia čtvrtého listu. V tomto
stadiu se aplikuje herbicid jak samotný, tak směsí tohoto
herbicidu s látkami testovanými jako antidotem. Aplikuje se
vodná suspenze testované látky s 500 l vody na hektar.
Aplikační množství herbicidu činí 60, 30 a 15 g / ha, dávky
látek testovaných jako antidotů 125 g / ha. Tři týdny po
aplikaci se provede procentické zhodnocení. 100 % znamená, že
testovací rostlina odumřela, 0 % označuje žádné fytotoxické
působení. Příklady ukazující, že lze pomocí sloučenin
testovaných jako antidotů zřetelně omezit poškození ječmene
způsobené herbicidem, jsou uvedeny v následující tabulce
B1:

Tabulka B1

Fytotoxicita herbicidu obecného vzorce Ib samotného
jakož i v kombinaci se sloučeninami obecných vzorců IIa a
IIb v dávce 125 g / ha pro ječmen v procentech

herbucid	antidot (125 g / ha)	dávka herbicidu v g / ha		
		60	30	15
1.03	---	85	70	50
1.03	3.01	40	25	15
1.03	2.01	55	40	25

Příklady B2 a B3

Testovací rostliny se pěstují v umělohmotových nádobách ve skleníkových podmínkách až do stadia třetího listu. V tomto stadiu se na testovací rostliny aplikují herbicidy č. 1.02, 1.03, 1.04, 1.05, 1.08 a 1.09 jak samotné, tak směsi těchto herbicidů s látkami č. 2.01 a 3.01 testovanými jako antidotem. Aplikuje se vodná suspenze testované látky s 500 l vody na hektar. Aplikační množství herbicidu činí 250, 125, 60, 30, 15 a 8 g / ha, dávky antidotů 60 a 30 g / ha. Tři týdny po aplikaci se provede procentické zhodnocení. 100 % znamená, že testovací rostlina odumřela, 0 % označuje žádné fytotoxické působení. Příklady ukazující, že lze pomocí sloučenin testovaných jako antidotů zřetelně omezit poškození ječmene a pšenice způsobené herbicidem, jsou uvedeny v následujících tabulkách B2 a B3:

Tabulka B2

Fytotoxicita herbicidů obecného vzorce Ib samotných jakož i v kombinaci s antidoty obecných vzorců IIa a IIb v dávce 60 g / ha pro ječmen a pšenici v procentech

ž

herbucid	antidot (60 g / ha)	ječmen				pšenice							
		250	125	60	dávka herbicidu v g / ha	250	125	60	30	15	8		
1.05	---	20	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-
1.05	3.01	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	-
1.05	2.01	10	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	-
1.03	---	-	98	95	65	60	-	-	20	0	0	0	0
1.03	3.01	-	85	15	0	0	-	-	0	0	0	0	0
1.03	2.01	-	90	75	30	0	-	-	0	0	0	0	0

Tabulka B3

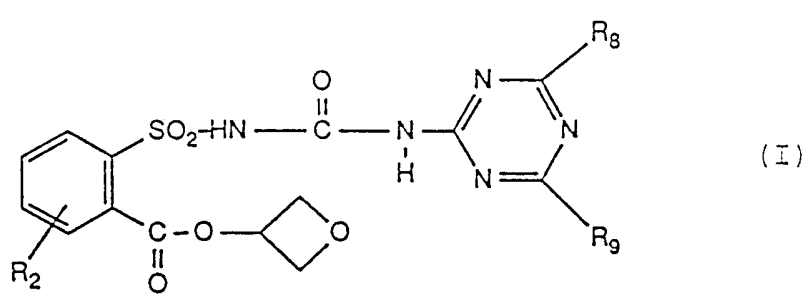
Fytotoxicita herbicidů obecného vzorce Ib samotných jakož i v kombinaci s antidoty obecných vzorců IIa a IIb v dávce 30 g / ha pro ječmen a pšenici v procentech

herbicide	antidot (30 g / ha)	ječmen			pšenice						
		125	60	30	15	8	125	60	30	15	8
		dávka herbicidu v g / ha									
1.04	---	80	60	25	15	10	65	35	10	0	0
1.04	3.01	45	35	5	0	0	5	0	0	0	0
1.04	2.01	80	60	25	5	0	5	0	0	0	0
1.08	---	55	45	30	10	5	5	0	0	0	0
1.08	3.01	20	10	5	0	0	0	0	0	0	0
1.08	2.01	35	25	15	5	0	0	0	0	0	0
1.02	---	65	40	5	0	-	25	10	5	0	-
1.02	2.01	45	10	0	0	-	15	5	0	0	-
1.09	---	-	90	80	45	40	-	98	85	55	35
1.09	2.01	-	90	55	30	0	-	75	45	0	0

P A T E N T O V É N Á R O K Y

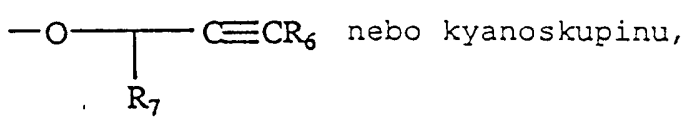
1. Prostředek pro selektivní kontrolu plevelů v kulturách užitkových rostlin, vyznačující se tím, že kromě iněrtních nosných látek a přísad obsahuje jako účinnou složku směs, která se skládá z

a) herbicidně účinného množství N-fenylsulfonyl-N'-triazinylmočoviny obecného vzorce I



ve kterém

R₂ představuje atom vodíku, fluoru, chloru, bromu či jodu, skupinu (X)_nR₃, nitroskupinu, skupinu NR₄R₅, -C≡CR₆,



n má hodnotu 0 nebo 1,

R₃ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku či alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou jedním až čtyřmi substituenty vybranými ze souboru zahrnujícího atomy halogenů, alkoxylové skupiny obsahující 1 až 3 atomy uhlíku a alkylthioskupiny obsahující 1 až 3 atomy uhlíku, nebo alkenylovou skupinu

obsahující 2 až 4 atomy uhlíku či alkenylovou skupinu obsahující 2 až 4 atomy uhlíku substituovanou jedním až čtyřmi atomy halogenů,

R₄ představuje atom vodíku, methoxylovou skupinu, ethoxylovou skupinu nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 3 atomy uhlíku,

R₅ znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 3 atomy uhlíku,

R₆ představuje atom vodíku, methylovou skupinu nebo ethylovou skupinu,

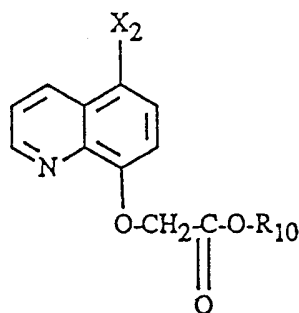
R₇ znamená atom vodíku nebo methylovou skupinu,

R₈ představuje alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylthioskupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, atom halogenu, alkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 5 atomů uhlíku, alkoxyalkoxylovou skupinu obsahující 2 až 5 atomů uhlíku, aminoskupinu, alkylaminoskupinu obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo dialkylaminoskupinu obsahující v každé alkylové části 1 až 3 atomy uhlíku, a

R₉ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkoxylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, halogenalkylthioskupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkylthioskupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, alkoxyalkylovou skupinu obsahující 2 až 5 atomů uhlíku, alkoxyalkoxylovou skupinu obsahující 2 až 5 atomů uhlíku, alkylthioalkylovou skupinu obsahující 2 až 5 atomů uhlíku nebo cyklopropylovou skupinu,

s tím, že R_8 a R_9 nepředstavují skupiny $OCHF_2$ a $SCHF_2$, a

b) jako antidota z antagonisticky vůči herbicidu působícího množství buďto derivátu chinolinu obecného vzorce IIa



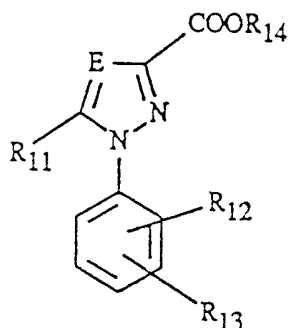
(IIa)

ve kterém

R_{10} představuje atom vodíku, alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku substituovanou alkoxylovou skupinou obsahující 1 až 6 atomů uhlíku nebo alkenyloxyskupinou obsahující 3 až 6 atomů uhlíku, a

X_2 znamená atom vodíku nebo chloru,

nebo derivátu 1-fenylazol-3-karboxylové kyseliny obecného vzorce IIb



(IIb)

ve kterém

E představuje atom dusíku nebo methinovou skupinu,

R₁₁ znamená trichlormethylovou skupinu, fenylovou skupinu nebo halogensubstituovanou fenylovou skupinu,

R₁₂ a R₁₃ nezávisle na sobě představují vždy atom vodíku nebo atom halogenu, a

R₁₄ znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 4 atomy uhlíku,

s tím, že R₂ neznámá atom vodíku, pokud je antidotem sloučenina obecného vzorce IIb.

2. Prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že R₁ představuje methylovou skupinu a R₂ znamená methoxylovou skupinu.

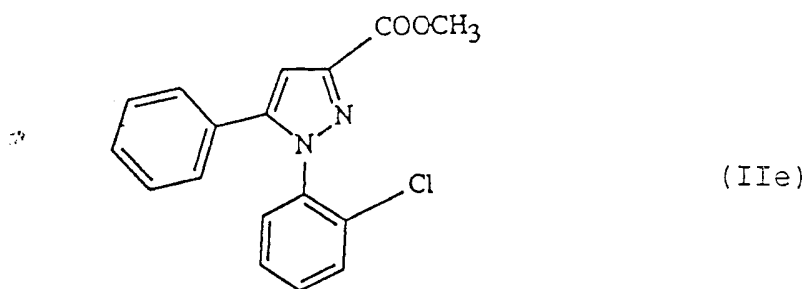
3. Prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že se jako antidot použije sloučenina obecného vzorce IIa.

4. Prostředek podle nároku 3, vyznačující se tím, že X₂ představuje atom chloru.

5. Prostředek podle nároku 3, vyznačující

s e t í m , že R_{10} znamená skupinu $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{n}$ nebo skupinu $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

6. Prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako antidot obsahuje sloučeninu vzorce IIe



7. Způsob selektivního potírání plevelů a trav v kulturách užitkových rostlin, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se kulturní rostliny, jejich osivo nebo jejich pěstební plocha současně nebo nezávisle na sobě ošetří účinným množstvím herbicidu obecného vzorce I podle nároku 1 a antidotem obecného vzorce IIa nebo IIb podle nároku 1 v množství působícím antagonisticky vůči herbicidu.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se porosty kulturních rostlin nebo pěstební plochy pro kulturní rostliny ošetří 0,001 až 2 kg / ha herbicidu obecného vzorce I podle nároku 1 a 0,001 až 0,5 kg / ha antidotu obecného vzorce IIa nebo IIb podle nároku 1.

9. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že kulturou užitkových rostlin je obilovina.