

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 103 467

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.07.75 (P. 182266)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.08.77

Opis patentowy opublikowano: 30.08.1979

Int. Cl.². A01N 9/20



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Eli Lilly and Company,
Indianapolis (Stany Zjednoczone Ameryki)

Środek szkodnikobójczy

Przedmiotem wynalazku jest środek szkodnikobójczy zawierający jako substancję czynną nowe, podstawione w pierścieniu N-trójkfluoroacetylo-o-fenylodwuaminy. Środek ten znajduje zastosowanie zwłaszcza do zwalczania takich szkodników jak chwasty.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3557211 przedstawiono N,N-bis(acetylo)-o-fenylodwuaminy użyteczne do zwalczania roślin, owadów i grzybów.

Przedmiotem wynalazku jest nowy środek szkodnikobójczy skuteczny w systemicznym zwalczaniu pasożytów.

Środek według wynalazku zawiera składnik pomocniczy oraz jako substancję czynną nowe, podstawione w pierścieniu N-trójkfluoroacetylo-o-fenylodwuaminy o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym każdy z podstawników R^1 niezależnie oznacza atom chloru, R^2 oznacza grupę nitrową, m oznacza liczbę 0–4, a n oznacza liczbę 0 lub 1, przy czym suma m i n jest liczbą całkowitą 1–4, a ponadto pozycja orto w pierścieniu w stosunku grupy aminowej jest podstawiona jedną z grup R^1 lub R^2 .

Wszystkie związki o wzorze przedstawionym na rysunku posiadają szerokie spektrum chwastobójczego działania. Środek zawierający jedną z podstawionych w pierścieniu N-trójkfluoroacetylo-o-fenylodwuamin w ilości hamującej wzrost, można stosować na takie części roślin jak łodygi, liście, kwiaty, owoce, korzenie i nasiona oraz inne reprodukcyjne części roślin. Można również wykorzystać selektywne działanie chwastobójcze środka.

W celu uzyskania chwastobójczego działania, środek może zawierać mieszaninę więcej niż jednego z aktywnych związków, przy czym w takim przypadku należy odpowiednio zmniejszyć ilość poszczególnych związków, aby uzyskać tylko żądany efekt.

W zwalczaniu chwastów nie jest konieczne całkowite zniszczenie niepożądanych roślin i wystarcza jedynie zahamowanie ich rozwoju. Szczególnie w przypadku selektywnego działania, wystarczające jest zahamowanie rozwoju zamiast całkowitego zniszczenia, zwłaszcza w połączeniu z warunkami naturalnymi takimi jak ograniczona wilgotność, co silniej wpływa na selektywne zahamowanie vegetacji chwastów niż roślin uprawnych. Środek według wynalazku wykazuje szerokie i różnorodne działanie chwastobójcze. Środek zawierający

substancję czynną w dawkach wywołujących selektywne działanie, które dokładnie określono poniżej, można stosować do selektywnego zwalczania chwastów w takich uprawach jak na przykład bawełna, kukurydza, sorgo i soja.

Środek można stosować przed wejściem zarówno roślin uprawnych jak i chwastów lub korzystniej można bezpośrednio rozpylać go po wejściu roślin uprawnych lecz zarówno przed jak i po wejściu chwastów.

Środek według wynalazku można też stosować na obszarach nie uprawianych, a w tym na okresowo nie uprawianych obszarach ziemi. Na ugorach, środek można rozprowadzać na wiosnę w celu zlikwidowania wegetatywnego rozwoju aż do jesieni lub do następnych siewów wiosennych albo na jesieni w celu zahamowania rozwoju aż do wiosny lub kolejnych siewów jesiennych. Ponadto środek według wynalazku można stosować do zwalczania chwastów w uprawach drzew, takich jak cytrusowe. We wszystkich zastosowaniach korzystny jest także fakt, że środka nie trzeba wprowadzać do gleby lecz wystarcza, gdy rozprowadzi się go na powierzchni ziemi. Jeśli jest to wskazane lub dogodnie środek można zorać w glebie lub wymieszać z nią jakimkolwiek mechanicznym sposobem. Oprócz wymienionych powyżej zastosowań w uprawach lądowych, środek można wykorzystywać do zwalczania chwastów wodnych.

W pewnych przypadkach środek może zawierać tylko substancję czynną, jednak dla osiągnięcia dobrych wyników jest na ogół konieczne, żeby składnik ten znajdował się w postaci zmodyfikowanej, to znaczy jako jeden ze składników środka do ograniczania wzrostu roślin. Substancję czynną można na przykład zmieszać z wodą lub inną cieczą lub cieczami, korzystnie z dodatkiem środka powierzchniowo-czynnego. Substancję czynną można również łączyć z dokładnie rozdrobnionymi substancjami stałymi takimi jak środki powierzchniowo-czynne, otrzymując zwilżalny proszek, który można następnie zdyspergować w wodzie lub innej cieczy lub stosować jako składnik pyłu do bezpośredniego rozpylania. Można też stosować inne znane sposoby wytwarzania środka.

Dokładna ilość substancji czynnej nie ma zasadniczego znaczenia i zmienia się w zależności od rodzajużądanego działania hamującego rozwój, od charakteru roślin, rodzaju substancji czynnej i warunków klimatycznych. Ogólnie, zahamowania rozwoju w szerokim zakresie uzyskuje się przy dawce substancji czynnej 0,55–22 kg lub więcej na hektar. Dawki takie są odpowiednie i skuteczne do zniszczenia wegetatywnego rozwoju na ugorach. Dobre wyniki w zahamowaniu rozwoju przy selektywnym niszczeniu chwastów na obszarach zawierających rośliny uprawne, takie jak kukurydza, soja i bawełna, uzyskuje się przy dawce 0,55–11 kg/ha. Jeśli środek zawiera inne składniki, dokładne stężenie substancji czynnej w środku nie ma zasadniczego znaczenia z tym, że stężenie i sumaryczna ilość środka muszą zapewnić doprowadzenie odpowiedniej ilości substancji czynnej na hektar. Dobre wyniki osiąga się zazwyczaj przy użyciu środka zawierającego 0,5–10% i lub więcej substancji czynnej w przypadku cieczy i 1,0 do 5,0% lub więcej w przypadku pyłu, proszku, granulatu lub innych suchych preparatów. Można też sporządzać środek w postaci bardziej stężonych preparatów, które są często korzystniejsze, ponieważ w zależności od konkretnego zastosowania i danego stężenia nadają się jako koncentraty zarówno do transportu i przechowywania, jak również do bezpośredniego zastosowania. Tak więc np. preparat korzystnie zawiera substancję powierzchniowo-czynną oraz substancję czynną w ilości 0,5–99,5% wagowych albo obojętny, dokładnie rozdrobniony nośnik i substancję czynną w ilości 1,0–99% wagowych. Preparaty te, jak wspomniano, można w pewnych przypadkach stosować bezpośrednio lecz można je uprzednio rozcieńczać.

Środek w postaci ciekłej zawierający odpowiednią ilość substancji czynnej, przygotowuje się przez rozpuszczenie tego składnika w organicznej cieczy lub zdyspergowanie go w wodzie z dodatkiem lub bez dyspergującego środka powierzchniowo-czynnego, takiego jak jonowy lub niejonowy emulgator. Można też dodać substancje modyfikujące, które służą do rozprowadzania lub przyklejania na ulistnieniu roślin. Odpowiednimi ciekłymi nośnikami organicznymi są stosowane w rolnictwie oleje do rozpylania i destylaty naftowe, takie jak olej napędowy, nafta, oleje opałowe i rozpuszczalnik Stoddarda. Najkorzystniejsze są destylaty naftowe. Środek w postaci mieszaniny wodnej może zawierać jeden lub więcej nie miesających się z wodą rozpuszczalników toksycznego związku. Nośnik w takim środku stanowi wodna emulsja, na przykład mieszanina wody emulтора i nie miesającego się z wodą rozpuszczalnika. Wybór i ilość czynnika dyspergującego i emulgującego zależy od natury środowiska i jego zdolności dyspergowania substancji czynnej w nośniku.

Jako substancje dyspergujące i emulgatory można stosować produkty kondensacji tlenków alkilenu z fenolami i kwasami organicznymi, arylosulfonianyalkilowe, pochodne polioksyalkilenowe lub estry sorbitu oraz mieszaniny alkoholowo-eterowe. Przykładem substancji powierzchniowo-czynnych które może zawierać środek według wynalazku, są substancje opisane w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3095299, kolumna 2, wiersze 25–36; nr 2655447, kolumna 5 i nr 2412510, kolumny 4 i 5.

Środek w postaci pyłu sporządza się przez dokładne zdyspergowanie substancji czynnej lub na subtelnie rozdrobnionym stałym nośniku, takim jak glina, talk, kreda, gips, wapień, vermikulit lub perlit. Jedną z metod otrzymywania takich dyspersji jest mechaniczne mieszanie lub mielenie rozdrobnionego nośnika z substancją czynną.

Środek w postaci pyłu zawierający toksyczne związki można przygotowywać z różnymi stałymi substancjami dyspergującymi o czynnej powierzchni, takimi jak bentonit, ziemia Fuller'a, aftapulgit i inne glinki. W zależności od ilości składników, środek można stosować w postaci koncentratu i później rozcieńczać dodając więcej substancji dyspergujących lub kredy, talku lub gipsu. Otrzymuje się wówczas żadaną ilość substancji czynnej w środku służącym do zahamowania rozwoju roślin. Pyły można również dyspergować w wodzie, ewentualnie z dodatkiem czynnika dyspergującego, uzyskując mieszaniny do opryskiwania.

Korzystnie środek według wynalazku dodatkowo modyfikuje się przez wprowadzenie skutecznej ilości substancji powierzchniowo-czynnej, która ułatwia dyspergowanie i rozprzestrzenianie środka na powierzchni liści roślin i jego wniknięcia w rośliny.

Środek można zdyspergować w glebie lub innym środowisku wzrostu w jakikolwiek dogodny sposób. Można go zmieszać z glebą, przez nałożenie na powierzchnię gleby i późniejsze zbronowanie lub wkopanie do gleby do pożądanej głębokości albo przez wprowadzenie ciekłego nośnika w celu ułatwienia penetracji i nasycenia gleby. Opryskiwanie lub opylanie powierzchni gleby lub części roślin albo naziemnych powierzchni roślin można przeprowadzać typowymi metodami, na przykład przy użyciu opylaczy proszkowych, pasowych lub ręcznych spryskiwaczy i rozpylaczy, zarówno na powierzchni jak i z powietrza. Te typowe metody rozprowadzania środka można stosować, przy czym nie są one wymagane. Zaletą środka jest to, że jest on aktywny i skuteczny w zwalczaniu chwastów nawet po umieszczeniu na powierzchni gleby, bez dodatkowego wprowadzania go do gleby. Jest on zasadniczo tak samo aktywny po nałożeniu jedynie na powierzchnię bez następnego wprowadzania do gleby.

Substancję czynną można również rozprowadzić w glebie przez wprowadzenie do wody stosowanej do nawadniania. W takich przypadkach ilość wody zmienia się w zależności od porowatości i zdolności gleby do przechowywania wody, aby rozprowadzić środek na požądaną głębokość.

Środek według wynalazku wykazuje niską toksyczność w stosunku do ssaków w porównaniu z odpowiednimi benzimidazolami. Ponadto, środek można dyspergować w postaci aerozolu zawierającego jeden lub więcej aktywnych związków. W takim przypadku środek otrzymuje się typowymi metodami, które polegają na tym, że substancję czynną dysperguje się w rozpuszczalniku a uzyskaną zawiesinę miesza się z propelantem w stanie ciekłym. Potrzebę stosowania rozpuszczalnika i stężenie substancji czynnej określają takie parametry jak charakter związku i roślinności, którą poddaje się działaniu środka. Przykładami odpowiednich rozpuszczalników są: woda, aceton, izopropanol i 2-etoksyetanol.

Zadowalające wyniki otrzymuje się w przypadku, gdy substancję czynną lub środek zawierający taki składnik, połączy się z innymi środkami stosowanymi w rolnictwie i przeznaczonymi do stosowania na rośliny, części roślin lub ich środowisko. Są nimi nawozy sztuczne, środki grzybobójcze, środki owadobójcze, inne herbicydy i środki do kondycjonowania gleby.

Jak wspomniano, środek według wynalazku można zmieszać i stosować razem ze znanymi herbicydami. Wzajemny stosunek poszczególnych składników w takich mieszaninach nie ma zasadniczego znaczenia i przy wszystkich wartościach tych proporcji środek ma korzystne właściwości zmieniające wzrost roślin. Korzystny jest na ogół środek, w którym każdy składnik występuje w znacznej ilości, to znaczy środek, w którym stosunek składników wynosi 1 : 10 – 10 : 1, a zwłaszcza 1 : 5 – 5 : 1.

Korzystnymi, znanymi herbicydami, które można łączyć ze środkiem według wynalazku są:

N,N-dwu-n-propylo-2,6-dwunitro-4-metyloanilina,
N,N-dwu-n-propylo-2,6-dwunitro-4-(trójfluorometylo)anilina,
N-etylo-N-butylo-2,6-dwunitro-4-(trójfluorometylo)anilina,
N,N-dwu-n-propylo-2,6-dwunitro-4-(metylosulfonylo)anilina,
N,N-dwu-n-propylo-2,6-dwunitro-4-sulfamiloanilina,
N,N-dwu-n-propylo-2,6-dwunitro-4-izopropyloanilina,
N,N-dwu-n-propylo-2,6-dwunitro-4-III.rzęd.-butylo-anilina
i N,N-bis(2-chloroetylo)-2,6-dwunitro-4-metyloanilina.

Dobre wyniki uzyskuje się zazwyczaj, jeśli dawka N-trójfluoroacetylo-o-fenylendwuaminy wynosi 0,55–8,8 kg/ha a dawka dwunitroaniliny wynosi 0,27–2,75 kg/ha.

Środek według wynalazku wykazuje także pewną aktywność owadobójczą i pajęczakobójczą.

Podany przykład ilustruje środek według wynalazku jego aktywność i działanie.

P r z y k ł a d. Środek zawierający jako substancję czynną różne nowe związki poddano ocenie przy zastosowaniach przed wzejściem różnych gatunków roślin. W celu przeprowadzenia takiej oceny przygotowuje się glebę składającą się z jednej części piasku murarskiego i jednej części rozdrobnionej ziemi powierzchniowej. Składniki te miesza się w mieszalniku cementu. 3,75 litra tej gleby umieszcza się w ocynkowanej skrzyni o wymiarach 25X35 cm i ubija się do danego poziomu przy użyciu twardej szczotki. Na około 2/5 skrzynki,

trójrówkowym znacznikiem robi się bruzdy o głębokości 2,5 cm. W tych bruzdach umieszcza się nasiona roślin uprawnych zawierające 4 ziarna kukurydzy, 5 nasion bawełny i 5 nasion soi. W pozostałej części gleby umieszcza się czterorówkowy wzornik i w każdej z jego sekcji wysiewa się następujące rośliny stosując wskazane ilości ziarn: 80–100 nasion włośnicy, 40–50 nasion ślazu *Abutilon incanum*, 150–250 nasion lebiody i 100–150 nasion paluszniaka krwawego.

W celu przykrycia całej skrzynki dodaje się wystarczającej ilości ziemi. W ten sposób nasiona chwastów przykryte są na głębokości około 6 mm, a nasiona roślin uprawnych przykryte są na głębokości około 3 cm.

W celu zbadania działania środka stosowanego przed wzejściem roślin, przygotowaną powyższym sposobem skrzynkę umieszcza się w dniu wysiania lub następnego dnia w komorze zaopatrzonej w stolik obrotowy i wyciąg powietrzny. Środek w postaci emulsji do natryskiwania lub zwilżalnego proszku rozprawdza się za pomocą zmodyfikowanego atomizera De Vilbiss'a zawieszonego na linii przepływu powietrza. Na każdą skrzynkę stosuje się 12,5 ml badanego środka wprowadzanego w dniu wysiania roślin lub w dniu następnym. Po upływie 11 do 12 dni od nałożenia środka zlicza się uszkodzenia i obserwuje ich rodzaj. Stosuje się następującą skalę oceny uszkodzeń: 0 – brak uszkodzeń, 1 – nieznaczne uszkodzenie, 2 – umiarkowane uszkodzenie, 3 – ostre uszkodzenie i 4 – zniszczenie. Gdy przeprowadza się więcej niż jedno zliczenie uszkodzeń to oblicza się wartość średnią. Środek przygotowuje się w postaci preparatu do spryskiwania stosując jedną z następujących metod. W jednym doświadczeniu, badany związek nawilża się przez zmielenie w moździerzu z jedną częścią monolaurynianu polioksyetylenosorbitu. Do uzyskanej kremowej pasty dodaje się powoli 5/100 części wody i otrzymuje się wodną zawiesinę o stężeniu substancji powierzchniowo-czynnej 0,2%.

Zawiesina ta nadaje się do rozpylania.

W drugim sposobie związek rozpuszcza się w jednej objętości acetonu i acetonowy roztwór rozcieńcza się 19 objętościami wody zawierającej 0,1% monolaurynianu polioksyetylenosorbitu.

Tablica I przedstawia wyniki oceny uszkodzeń. W kolumnie 1 podano nazwę substancji czynnej, w kolumnie 2 – dawkę substancji czynnej w kg/ha, a w pozostałych kolumnach – uszkodzenia poszczególnych nasion lub kielków roślin, określone według omówionej powyżej skali.

Tablica I

Uszkodzenia roślin
poddanych działaniu środka przed wzejściem

Substancja czynna	Kg/ha	Kuku- rydza	Baweł- na	Soja	Palu- sznik krwawy	Lebio- da	Włoś- nica	Ślaz
N ¹ -trójfluoroacetylo-3;4;5;6; czterochloro-o-fenylenodwuamina	8,8	1	0	0	4	4	2	1
N ¹ -trójfluoroacetylo-3'-nitro- -5-chloro-o-fenylenodwuamina	8,8	1	0	1	4	4	2	3

Środek badano również po wzejściu roślin, takich jak kukurydza i kilku gatunków chwastów. Ocenę przeprowadzono opisanym poprzednio sposobem z tym, że badane roztwory nakładano po upływie 9–12 dni po przygotowaniu i wysianiu roślin w skrzynkach. Wyniki podano w tablicy II.

Tablica II

Uszkodzenia roślin
poddanych działaniu środka po wzejściu

Substancja czynna	kg/ha	Kuku- rydza	Palusz- nik krwawy	Lebio- da	Włoś- nica	Ślaz
N ¹ -trójfluoroacetylo-3'-nitro- 5'-chloro-o-fenylenodwuamina	8,8	1	3	4	4	4
	4,4	2	4	4	4	4
	2,2	1	4	4	4	4
	1,1	1	4	4	3	4

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek szkodnikobójczy zawierający substancję czynną oraz składnik pomocniczy, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera związek o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym każdy R^1 oznacza niezależnie atom chloru, R^2 oznacza grupę nitrową, m oznacza liczbę 0—4, a n oznacza liczbę 0 lub 1, przy czym suma m i n jest liczbą całkowitą 1—4, a ponadto pozycja orto w pierścieniu w stosunku do grupy aminowej jest podstawiona jedną z grup R^1 lub R^2 .

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera N^1 -trójfluoroacetylo-3'-nitro-5'-chloro-o-fenilenodwuaminę.

3. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję czynną zawiera N^1 -trójfluoroacetylo-3',4',5',6'-czterochloro-o-fenilenodwuaminę.

