

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁGORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

(21) 3797/85

(22) A bejelentés napja: 85. 10. 01.

(23) A módosítási elsőbbség(ek) napja: 86. 06. 27.

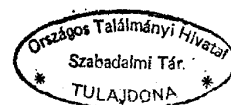
(41) (42) Közzététel napja: 86. 06. 27.

(45) A leírás megjelent: 89. 12. 01.

(11)

(13)

196 884 B

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) Int. Cl.₄:
A 01 N 31/14;
C 07 C 43/257

Feltaláló(k): (72)

Dr. Kőmíves Tamás, 13,5 %, Kürönya István, 6 %, Barabás Mihály, 8 %, dr. Dutka Ferenc, 11,5 %, Hulesch Ágnes, 2 %, Budapest, dr. Barta István, 11,5 %, Páty, dr. Bihari Ferenc, 13,5 %, Budapest, Eifert Gyula, 12 %, Dunaharaszti, dr. Bohus Péter, 5 %, Nagy Mihály, 5,5 %, Jablonkai István, 11,5 %, Budapest (HU)

Szabadalmas: (73)

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete;
Budapesti Vegyiművek, Budapest, HU(54) HATÓANYAGKÉNT FENOXI-BENZOIL-MALONÉSZTER-SZÁRMAZÉKOKAT TARTALMAZÓ
HERBICID KOMPOZÍCIÓK ÉS ELJÁRÁS A HATÓANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti herbicid kompozíciók hatóanyagokként 0,01 – 95 tömeg % mennyiségben (I) általános képletű fenoxi-benzoil-malonészter-származékokat tartalmaznak – a képletben

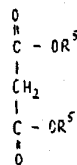
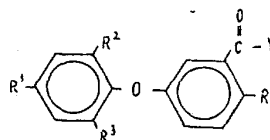
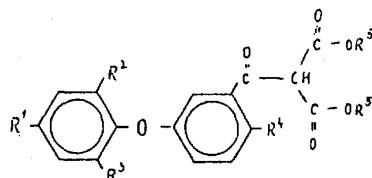
R¹ halogénatomot vagy ciano-, nitro-, metil-, metiltio- vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

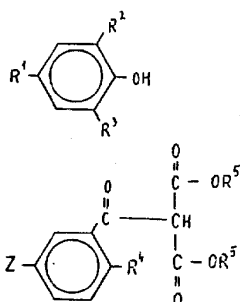
R² és R³ egymástól függetlenül hidrogénatomot, halogénatomot vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

R⁴ hidrogénatomot, halogénatomot, cianocsoportot vagy nitrocsoportot jelent, és

R⁵ 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent – szilárd és/vagy folyékony hordozóanyagokkal és adott esetben segédanyagokkal együtt.

Az (I) általános képletű vegyületeket a találmány szerint úgy állítják elő, hogy a (II) általános képletű vegyületeket (III) általános képletű malonészterek fémszármazékaival vagy fémvegyület jelenlétében (III) általános képletű malonészterekkel reagáltatják, vagy a (IV) általános képletű fenolokat (V) általános képletű benzoéssav-származékokkal reagáltatják. Az utóbbi képletekben R¹ – R⁵ jelentése a fenti, Z halogénatomot jelent és Y halogénatomot, cianocsoportot vagy alkil-karbonil-oxi csoportot jelent.





IV

V

A találmány hatóanyagokként új, (I) általános képletű fenoxi-malonészter-származékokat tartalmazó herbicid kompozíciókra vonatkozik. A találmány tárgya továbbá eljárás az új hatóanyagok előállítására.

Ismeretes, hogy egyes fenoxi-benzoészter-származékok herbicid hatást mutatnak. Ilyen hatással rendelkező vegyületeket ismert a 3 979 437 és a 3 652 645 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy az idézett közleményekben ismertetett vegyületektől a karbonil-csoporthoz kapcsolódó molekuláris rész jellegében eltérő, új (I) általános képletű fenoxi-benzoil-malonészter származékok — a képletben

R¹ halogénatomot vagy ciano-, nitro-, metil-, metil-tio- vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

R² és R³ egymástól függetlenül hidrogénatomot, halogénatomot, vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

R⁴ hidrogénatomot, halogénatomot, ciano-csoportot vagy nitrocsoportot jelent, és

R⁵ 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent, és a molekulában szereplő két R⁵ szubsztituens azonos vagy eltérő lehet —

a rokonszerkezetű, ismert vegyületeknél lényegesen erősebb preemergens herbicid hatást fejtenek ki. Az (I) általános képletű új vegyületeket tartalmazó herbicid készítmények számos növényi kultúrában, elsősorban kukoricában igen előnyösen alkalmazhatók fűszérű és széleslevelű gyomok szelektív irtására.

A találmány tehát herbicid kompozíciókra vonatkozik, amelyek hatóanyagokként 0,01–95 tömeg % (I) általános képletű fenoxi-benzoil-malonészter-származékokat — a képletben R¹, R², R³, R⁴ és R⁵ jelentése a fenti — tartalmaznak, szilárd és/vagy folyékony hordozóanyagokkal és adott esetben segédanyagokkal (például felületaktív anyagokkal, habzágátlókkal, tapadásfokozó anyagokkal, fagyásgátló anyagokkal és hasonlókkal) együtt.

A találmány szerinti kompozíciók előnyösen olyan hatóanyagokat tartalmaznak, amelyek (I) általános képletében R¹ klóratomot vagy trifluor-metil-csoportot, R² klóratomot, R³ hidrogénatomot vagy klóratomot, R⁴ nitrocsoportot, halogénatomot vagy ciano-csoportot és R⁵ etilcsoportot jelent.

A találmány szerinti kompozíciók szilárd és folyékony készítmények (például porkészítmények, granulátumok, paszták, emulziók, szuszpenziók vagy oldatok) egyaránt lehetnek. Ezek a készítmények a mező-

gazdasági célokra alkalmas kártevőirtó kompozíciók szokásos hordozóanyagait és segédanyagait tartalmazhatják.

A szilárd hordozóanyagok ásványi vagy szintetikus anyagok lehetnek, amelyek közül példaként a kaolint, kovaföldet, talkumot, attapulgitot, diatómaföldet, alumínium-oxidot, kavasavat és különféle szilikátokat említjük meg. Folyékony hordozóanyagként használhatunk különböző forrásponthú ásványolajfrakciókat (például gázolajat vagy kerozint), állati vagy növényi eredetű olajokat, aromás, alifás vagy aliciklusos szénhidrogéneket (például benzolt, toluolt, xilolt, ciklohexánt, tetrahidro-naftalint stb.) és ezek származékait (így klór-benzolt, szén-tetrakloridot, alkilezett naftalinokat, ciklohexanolt, butanolt stb.) vagy erősen poláros oldószereket (például dimetilformamidot, dimetil-szulfoxidot, N-metil-pirrolidont, vizet stb.)

Felületaktív anyagokként (emulgeáló-, diszpergáló-, nedvesítő- és habképzőszerekként, aggregálódást megakadályozó és lepergést gátló anyagokként) ionos és nemionos anyagokat egyaránt alkalmazhatunk. Az ionos felületaktív anyagok közül a telített vagy telítetlen karbonsavak sóit, az alifás, aromás vagy alifás-aromás szénhidrogének szulfonátjait, az alkil-, aril- és aralkil-alkoholok szulfonátjait, az alkil-, aril- és aralkil-karbonsavak, -észterek és -éterek szulfonátjait, a fenolok, krezolok nagy naftalin kondenzációs termékeinek szulfonátjait, a szulfatált növényi vagy állati olajokat, az alkil-, aril- vagy aralkil-foszfát-észtereket, továbbá az etilén-oxid zsíralkoholokkal vagy alkil-fenolokkal képezett poliglikol-étereknek szulfonátjait és foszfátjait említjük meg.

A nemionos felületaktív anyagok például a következők lehetnek: etilén-oxid zsíralkoholokkal képezett kondenzációs termékei, alkil-aril-poliglikol-éterek, etilén-oxid és/vagy propilén-oxid polimerek és származékaik, alkil-cellulózok.

Habzágátlóként például kis móltömegű etilén-oxid/propilén-oxid kondenzátumokat, alifás alkoholokat, speciális szilikonolajokat és zsírsav-amidokat használhatunk.

Tapadásfokozó anyagokként, illetve sűrítőszerekként alkáliföldfém-szappanokat, szulfoborostyánkősav-észter-sókat, továbbá természetes és szintetikus vízdoldható vagy vízben duzzadó makromolekuláris anyagokat használhatunk.

Fagyásgátlóként célszerűen etilén-glikolt, propilén-glikolt vagy glicerint alkalmazunk.

A találmány tárgya továbbá eljárás az (I) általános képletű új fenoxi-benzoil-malonészter származékok előállítására.

Az (I) általános képletű vegyületeket a találmány szerint úgy állíthatjuk elő, hogy

a) a (II) általános képletű fenoxi-benzoészter-származékokat — a képletben R¹, R², R³, R⁴ jelentése a fenti, és Y halogénatomot, ciano-csoportot, 1–4 szénatomos alkil-csoportot tartalmazó alkil-karbonil-oxi-csoportot vagy 1–4 szénatomos alkil-csoportot tartalmazó alkil-oxi-karbonil-oxi-csoportot jelent — a (III) általános képletű malonészterek — a képletben R⁵ jelentése a fenti — alkálifém- vagy alkáliföldfém-származékaival, előnyösen kálium- vagy magnézium-származékaival, vagy alkáliföldfém vegyület, előnyösen magnézium-klorid jelenlétében a (III) általános

képletű malonészterekkel – a képletben R^5 jelentése a fenti – reagáltatjuk; vagy

b) a (IV) általános képletű fenolokat – a képletben R^1 , R^2 és R^3 jelentése a fenti – (V) általános képletű benzoészav-származékokkal – képletben R^4 és R^5 jelentése a fenti és Z halogénatomot jelent – reagáltatjuk.

A találmány szerinti a) eljárásváltozat során a kiindulási anyagokat célszerűen a reakció szempontjából közömbös oldószerben reagáltatjuk egymással. Oldószerként szénhidrogéneket (például benzolt, toluolt vagy xilolt), éterek (például dietil-étert, 1,2-dimetoxi-etánt, tetrahidrofuránt vagy dioxánt), amidokat (például dimetil-formamidot, hexametil-foszforsav-triamidot), ketonokat (például acetont vagy dietilketont), nitrileket (például acetonitrilt) vagy hasonló anyagokat alkalmazhatunk.

A (III) általános képletű malonésztereket fémsóikká alakított formában reagáltatjuk a (II) általános képletű vegyületekkel. A malonészter-fémsókat előre elkészíthetjük például úgy, hogy a (III) általános képletű vegyületeket alkálifém- vagy alkáliföldfémvegyületekkel (esetenként fémorganikus vegyületekkel) reagáltatjuk. Más megoldás szerint a (II) és a (III) általános képletű vegyületeket fémvegyület – előnyösen magnézium-klorid – jelenlétében reagáltatjuk egymással; ekkor a (III) általános képletű malonészterek fémsói közvetlenül a reakcióelegyben alakulnak ki.

A reagáltatást -10°C és $+180^\circ\text{C}$ közötti, előnyösen 30°C és 100°C közötti hőmérsékleten végezzük. A termékeket – a képződött melléktermékek elválasztását követően – ismert módon különítjük el.

A találmány szerinti b) eljárásváltozat során a (IV) és (V) általános képletű vegyületeket célszerűen közömbös oldószer vagy hígítószer jelenlétében reagáltatjuk egymással. Oldószerként, illetve hígítószerként például a korábbiakban felsorolt oldószereket használhatjuk. A reakciót előnyösen savmegkötő szer jelenlétében végezzük. Savmegkötőszerekként előnyösen alkálifém-hidroxidokat, -karbonátot, -etilátot és -terc.-butilátot), továbbá szerves bázisokat, például trietil-amint használhatunk. A (III) általános képletű malonészterek, azok alkálifém- és alkáliföldfémsói, valamint a (II), a (IV) és az (V) általános képletű kiindulási anyagok egy része ismert vegyület. Ilyen származékokat ismertetnek a 3 979 437 és a 3 652 645 lajstromszámú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások, valamint az Org. Synth. Coll. Vol. IV. 285, a J. Org. Chem. 43, 3631 (1978) és a J. Org. Chem. 50, 2622 (1985) közlemények. Az új (II) és (V) általános képletű vegyületek a felsorolt közleményekben ismertetett módszerekkel állíthatók elő.

A találmányt az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesen ismertetjük.

1. példa

*5-[2-klór-4-(trifluor-metil)fenoxi]-
2-nitro-benzoil-malonsavdietil-észter*

a) 38,0 g 5 - [2 - klór - 4 - (trifluor - metil)fenoxi] - 2 - nitro - benzoil - klorid 50 ml benzolos oldatához

szobahőmérsékleten kevertetés közben 20 perc alatt 17,6 g dietil-malonátból készült dietil-etoxi-magnézium-malonát 50 ml benzolos oldatát csepegtetjük. A beadagolást követően a reakcióelegyet 1 órán át reflux hőmérsékleten tartjuk. Lehűtjük és a viszkozus oldathoz keverés közben 50 ml 20 t %-os kénsavat adunk. A fázisok szétválasztása után a vizes fázist kétszer 50 ml benzollal extraháljuk. Az extraktumokat egyesítjük, vízzel, majd nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mossuk és az oldószert desztillációval távolítjuk el. A keletkező sárga olaj 5 - [2 - klór - 4 - (trifluor - metil)fenoxi] - 2 - nitro - benzoil - malonsav - dietilészter lassan kristályosodik. Termelés: 47,8 g; op.: $72-76^\circ\text{C}$. A fentiekkel analóg módon, 37,3 g 5 - [2 - klór - 4 - (trifluor - metil)fenoxi] - 2 - nitro - benzoil - cianidból kiindulva 45,2 g terméket kapunk, amelynek olvadáspontja $73-75^\circ\text{C}$.

b) 19,7 g 2-klór-4-trifluor-metil-fenol, 32,7 g 2-nitro-5-fluor-benzoil-malonsav-dietil-észter és 13,8 g kálium-karbonát elegyét 100 ml vízmentes dimetil-szulfidban 50°C -on kevertetünk. 24 órás reakcióidő után a reakcióelegyet 100 ml vízzel hígítjuk és háromszor 50 ml benzollal extraháljuk. A benzolos fázist vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk, és az oldószert desztillációval távolítjuk el. A keletkező sárga olajat: az 5 - [2 - klór - 4 - (trifluor - metil)fenoxi] - 2 - nitro - benzoil - malonsav - dietil - észtert benzol - hexán elegyből kristályosítjuk át. Termelés: 40,3 g; op.: $72-76^\circ\text{C}$.

c) 21,9 g nátrium - 2 - klór - 4 - trifluor - metil - fenolat, 32,7 g 2 - nitro - 4 - fluor - benzoil - malonsav - dietil - észter és 100 ml vízmentes dimetil-szulfid elegyét 50°C -on kevertetünk. 24 órás reakcióidő után a reakcióelegyet 100 ml vízzel hígítjuk, és háromszor 50 ml benzollal extraháljuk. A benzolos fázist vízmentes magnézium-szulfáton szárítjuk és az oldószert desztillációval távolítjuk el. A keletkező sárga olajat: az 5 - [2 - klór - 4 - (trifluor - metil)fenoxi] - 2 - nitro - benzoil - malonsav - dietil - észtert benzol - hexán elegyből kristályosítjuk át. Termelés: 39,8 g; op.: $72-76^\circ\text{C}$.

2. példa

*5-[2,6-diklór-4-(trifluor-metil)fenoxi]-
2-nitro-benzoil-malonsav-dietil-észter*

45,8 g 5 - [2,6 - diklór - 4 - (trifluor - metil)fenoxi] - 2 - nitro - benzoil - bromid 50 ml éteres oldatához szobahőmérsékleten kevertetés közben 20 perc alatt hozzácsepegtetjük 17,6 g dietil-malonátból készült dietil-kálium-malonát 50 ml éteres oldatát. A beadagolást követően a reakcióelegyet 1 órán át refluxoltatjuk, majd lehűlés után keverés közben 50 ml 20 t %-os kénsavat adunk hozzá. A fázisokat szétválasztjuk, a vizes fázist kétszer 50 ml éterrel extraháljuk. A szerves fázisokat egyesítés után vízzel, majd nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mossuk, és az oldószert desztillációval távolítjuk el. A keletkező sárgás olaj 5 - [2,6 - diklór - 4 - (trifluor - metil)fenoxi] - 2 - nitro - benzoil - malonsav - dietilészter lassan megszilárdul. Termelés: 49,9 g; op.: $84-88^\circ\text{C}$.

3. példa

5-(2-klór-4-(trifluor-metil)fenoxi)-
2-klór-benzoil-malonsav-dietil-észter

35,0 g 5 - [2 - klór - 4 - (trifluor - metil)fenoxi] - 2 - klór - benzoészav és 10,1 g trietil-amin 100 ml toluolban oldott, só - jég keverékkel 0 °C-ra hűtött elegyhez 12,1 g pivaloil-kloridot adagolunk olyan sebességgel, hogy a hőmérséklet ne emelkedjék 0 °C fölé. Az adagolás, valamint az azt követő keverés (15 - 20 perc) során trietil-amin-hidroklorid válik ki. Ezután a pivaloil-kloridos adagolót a dietil-magnézium-malonát éteres oldatát (17,6 g dietil-malonátból készült) tartalmazó csepegtetőtölcsérre cseréljük. Az éteres oldat becsepegtetése közben a hőmérsékletet - 5 és 0 °C között tartjuk. Egy éjszakai állás után a reakcióelegyhez 200 ml 5 %-os kénsavoldatot adunk. A vizes fázist ezután kétszer 50 ml éterrel extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat híg kénsavval, majd nátrium-hidrogén-karbonát oldattal mossuk, és vízmentes nátrium-szulfát felett szárítjuk. Az oldószer eltávolítása után az 5 - [2 - klór - 4 - (trifluor - metil) - fenoxi] - 2 - klór - benzoil - malonsav - dietil - észter enyhén sárgás kristályok alakjában megszilárdul. Termelés: 44,3 g; op.: 59 - 65 °C.

A fentiekkel analóg módon, a pivaloil-klorid helyett 10,9 g klórhangyasav-etil-észtert alkalmazva, 41,8 g terméket kapunk, amelynek olvadáspontja 60 - 64 °C.

4. példa

5-(2,4,6-triklór-fenoxi)-2-nitro-benzoil-
malonsav-dietil-észter

500 ml-es keverővel és adagoló tölcsérrel ellátott lombikba 9,52 g vízmentes magnézium-kloridot és 100 ml száraz acetonitrilt mérünk be. A heterogén elegyhez 16,0 g dietil-malonátot adunk és a reakcióedényt jégfürdőbe helyezve 28 ml trietil-amint adagolunk. Az oldathoz 0 °C-on 15 perces kevertetés után 38,1 g 5 - (2,4,6 - triklór - fenoxi) - 2 - nitrobenzoil - kloridot csepegtetünk. Az elegyet 0 °C-on 1 órán át, majd szobahőmérsékleten 12 órán keresztül kevertetjük. Ezután 0 °C-ra hűtjük és 60 ml 5 M sósav oldatot adunk a reakcióelegyhez. A keletkező oldatot háromszor 100 ml éterrel extraháljuk, és az egyesített extraktumokat magnézium-szulfáton szárítjuk. Az oldószer és a dietil-malonát nyomok eltávolítása után keletkező enyhén sárga olaj lassan megszilárdul. Termelés: 45,0 g; op.: 71 - 73 °C.

Az előbbi példákban részletesen ismertetett eljárásokkal további (I) általános képletű vegyületeket állítottunk elő. A vegyületeket - az R¹ - R⁵ helyettesítők, valamint az olvadáspont és az NMR spektrum fő jellemzőinek megadásával - az I. táblázatban foglaltuk össze.

30

I. táblázat

Sorszám	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Op. (°C)	¹ H - N M R (ppm)
1.	CF ₃	Cl	H	NO ₂	C ₂ H ₅	72 - 76	1,10 (m, CH ₃); 4,1 (m, CH ₂); 4,93 (s, CH); 7,6 (m, ar-H)
2.	CF ₃	Cl	Cl	NO ₂	C ₂ H ₅	84 - 88	1,0 (m, CH ₃); 4,3 (m, CH ₂); 5,0 (s, CH); 8,0 (m, ar-H)
3.	CF ₃	Cl	H	Cl	C ₂ H ₅	59 - 65	1,1 (m, CH ₃); 4,0 (m, CH ₂); 4,7 (s, CH); 7,6 (m, ar-H)
4.	Cl	Cl	Cl	NO ₂	C ₂ H ₅	71 - 73	1,0 (m, CH ₃); 4,0 (m, CH ₂); 4,95 (s, CH); 7,9 (m, ar-H)
5.	Cl	Cl	H	NO ₂	C ₂ H ₅	62 - 65	1,15 (m, CH ₃); 4,1 (m, CH ₂); 4,90 (s, CH); 7,7 (m, ar-H)
6.	CF ₃	Cl	H	CN	C ₂ H ₅	87 - 93	1,1 (m, CH ₃); 4,0 (m, CH ₂); 4,85 (s, CH); 7,7 (m, ar-H)
7.	CF ₃	F	H	H	C ₂ H ₅	olaj	1,0 (m, CH ₃); 4,0 (m, CH ₂); 4,8 (s, CH); 7,8 (m, ar-H)
8.	CF ₃	H	F	NO ₂	C ₂ H ₅	47 - 49	1,0 (m, CH ₃); 4,1 (m, CH ₂); 4,9 (s, CH); 7,8 (m, ar-H)
9.	CH ₃	H	Cl	Br	C ₂ H ₅	olaj	0,95 (m, CH ₃); 4,0 (m, CH ₂); 4,8 (s, CH); 7,7 (m, ar-H)
10.	CF ₃	H	Cl	NO ₂	CH ₃	olaj	3,67 (s, CH ₃); 4,8 (s, CH); 7,8 (m, ar-H)
11.	NO ₂	Cl	H	NO ₂	C ₂ H ₅	olaj	1,05 (m, CH ₃); 4,1 (m, CH ₂); 4,87 (s, CH); 7,6 (m, ar-H)
12.	CN	Cl	H	Cl	C ₂ H ₅	olaj	1,10 (m, CH ₃); 4,0 (m, CH ₂); 4,7 (s, CH); 7,6 (m, ar-H)
13.	CH ₃ S	Cl	H	Cl	CH ₃	olaj	3,7 (m, CH ₃ , CH ₃ S); 4,8 (s, CH); 7,8 (m, ar-H)
14.	Cl	CF ₃	H	NO ₂	C ₂ H ₅	67 - 71	1,10 (m, CH ₃); 4,0 (m, CH ₂); 4,80 (s, CH); 7,65 (m, ar-H)
15.	CF ₃	H	Cl	NO ₂	CH ₃ , C ₃ H ₇	olaj	3,71 (m, OCH ₃); 1,02 (m, CCH ₃); 3,95 (m, CH ₂); 4,81 (s, CH); 7,6 (m, ar-H)

Kompozíciók előállítása

A) példa

0,01 t % hatóanyag-mennyiséget tartalmazó granulátum. A 89 t %-os technikai 1. vegyületből metilénklorid oldószer felhasználásával 2 tömeg % töménységű oldatot készítünk 2,3 gramm technikai hatóanyag és 97,7 gramm metilénklorid összemérésével. Lődige 20 típusú örvényáramú keverőbe 4000 gramm, diatomaföldből kalcinálással készített savas karakterű olyan gyöngy-kovaföld hordozót helyezünk, amelynek szemcséi a 0,5–2 mm átmérőjű szemcsefrakciót képviselik. 5 gramm/perc adagolási sebességgel Tee-Jet 10 080 szórófejen keresztül 20 gramm hatóanyag-premixet (2 t %-os töménységű oldat) porlasztunk a granulátumhordozóra, miközben a Lődige típusú keverőben a keverést 50 ford/perc sebességgel fenntartjuk. A szorpciós típusú granulátumot végül csomagoljuk.

B) példa

95 t % hatóanyag mennyiséget tartalmazó perme-
tezhető por. Előzetesen forgókéses malomban (ún.
kávédaráló-típus) 97 t %-os tisztaságú 2. hatóanyag
240 grammját dörzsmozsárban összekeverjük 2,5
gramm Cab-O-Sil M5 amorf szilíciumdioxiddal, mint
vivőanyaggal és 7,5 gramm Dispergiermittel 1494
diszpergálószerezrel, amely kémiailag szulfonált krezol
és formaldehid kondenzátumának nátriumsója. A por
alakú keveréket örvénysugármalomban (Alpine
JMRS-80) 5 bar injektor-levegőnyomás, 4,5 bar örlő-
levegőnyomás mellett 250 g/óra betáplálási sebes-
séggel megőröljük. Az előállított perme-
tezhető por – annak ellenére, hogy külön nedvesítőszer-
t nem tartalmaz – jól nedvesedik, maximális szemcseátmérője 20
mikrométer, lebegősebessége 10 g/l töménységű per-
metlében 30 perc után 30 °C-on CIPAC standard
D vízben 84 %-os, és CIPAC standard A vízben 91 %-
os. (A CIPAC standard D víz összkeménysége: 342
ppm, pH-ja: 6–7, benne a kalcium- és magnézium-
sók aránya: 80 : 20. A CIPAC standard A víz összkeménysége: 20 ppm, pH-ja: 5–6, benne a kalcium- és
magnéziumsók aránya: 50 : 50.)

C) példa

24 t % hatóanyag-mennyiséget tartalmazó emulzió-
koncentrátum. 400 gramm ciklohexanonban 40–45
°C-on feloldunk 40 gramm Tween 85 (etoxilált szorbi-
tán trioleát) és 30 gramm Sapogenat T-180 (etoxilált

tributylfenol) emulgátorokat, majd 250 gramm techni-
kai, 96 t %-os 7. hatóanyagot. Az oldódást keveréssel
segítjük elő. Az oldódás befejezése után 200 gramm
ioncserélt víz és 70 gramm etilén-glikol elegyében öntjük
intenzív keverés közben a 40–45 °C-os hatóanyag-
oldatot, majd megkezdjük a 15–20 °C hőmérsékletre
való visszahűtést. A keverés befejezése előtt 10 gramm
Silicon SRE (dimetilszilikonolaj 30 t %-os emulziója)
habzágátlószer adagolunk az emulzióhoz, majd 5
perc múlva az előállítás a keverés megszüntetésével
lezárul.

Biológiai alkalmazási példa

10 × 10 × 10 cm-es műanyag edényekben dunai ho-
mokba fűmagokat és kultúrnövények magvait vetet-
tük. A különböző hatóanyagú, C példa szerinti emul-
geálható koncentrátum alakban elkészített kompozí-
ciókat 0,3 és 1 kg/ha hatóanyag dózisban a homok
felszínére (preemergens kezelés), ill. a vetés után 3
hétrel a növényre (posztemergens kezelés) permetez-
zük. A műanyag edényeket a növények normális nö-
vekedéséhez szükséges mennyiségű vízzel naponta ön-
töztük, s üvegházban tartottuk. A kezelés eredménye-
it 4 hetes kísérleti periódus után értékeltük ki 0-tól
10-ig terjedő skála segítségével, ahol 0 = tünetmentes,
10 = 100 %-ban elpusztult növényeket jelent.

Összehasonlító kísérleteket végeztünk két, kereske-
delmi forgalomban szereplő gyomirtószer hatóanya-
gával: acifluorfen /kémiai neve: nátrium - 5 - [2 - klór
- 4 - (trifluor - metil) - fenoxi] - 2 - nitro - benzoát/ és
oxifluorfen /kémiai neve: 2 - klór - 1 - (3 - etoxi - 4
- nitrofenoxi) - 4 - trifluor - metil - benzol/.

A 2. táblázatban bemutatott eredmények szerint a
találmány szerinti készítmények fűszérű és széles leve-
lű gyomok elleni hatásosságának átlagértéke – külö-
nösen preemergens alkalmazás esetén – felül-
múlja a referencia hatóanyagokat.

A példában ismertetett kezelési módszerekkel ösz-
szehasonlítottuk több kultúrnövény tűrőképességét a
találmány szerinti kompozíciókkal szemben. Meg-
állapítottuk, hogy a két sziklevele kultúrnövények
valamennyi találmány szerinti kompozíciót jól tűrik:
a gyomok irtásához szükséges mennyiségben alkal-
mazva egyik vegyület sem okoz károsító tüneteket.
Megállapítottuk, hogy a találmány szerinti kompozí-
ciókat preemergensen a kukorica, napraforgó és a
hüvelyes növények jól tűrik, míg a referencia vegyü-
leteként használt oxifluorfen és acifluorfen csak a
szója tolerálja megfelelően ilyen kezelés esetén.

II. táblázat

Értékelési számok gyomok és kultúrnövények esetében kikelés előtt (pre) és kikelés után (post) eljárásban

Példa- szám (vegyü- let)	Adag kg/ha ható- anyag	Ama- ranthus retro- flexus		Cheno- podium album		Echino- chloa crus-galli		Setaria italica		Szója		Borsó		Kukorica		Napra- forgó	
		pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post
1.	0,3	6	6	6	8	6	5	6	5	0	0	0	0	0	4	0	6
	1,0	9	8	9	10	8	9	10	10	0	2	1	6	1	8	2	10
2.	0,3	6	6	6	8	6	5	6	5	0	0	0	0	0	4	0	6
	1,0	9	8	9	10	8	9	10	10	0	2	1	6	0	8	2	10
3.	0,3	5	4	5	5	4	4	4	4	0	0	0	0	0	4	0	6
	1,0	8	5	8	6	6	6	8	6	0	2	1	3	0	6	0	8
4.	0,3	9	8	8	8	6	5	6	5	0	0	0	2	0	4	0	6
	1,0	10	10	10	10	10	10	10	10	1	2	1	6	1	8	2	8
5.	0,3	9	8	8	9	7	5	6	5	0	0	0	2	0	4	0	6
	1,0	10	10	10	10	10	10	10	10	1	2	1	6	1	8	2	8
6.	0,3	6	6	6	6	6	4	4	5	0	0	0	2	0	3	0	6
	1,0	8	7	8	7	8	6	8	6	0	2	1	6	0	6	0	8
7.	0,3	6	4	6	4	6	4	5	5	0	0	0	2	0	3	0	6
	1,0	8	5	8	5	8	6	8	6	0	2	1	6	0	6	0	8
8.	0,3	4	4	6	4	6	4	5	5	0	0	0	2	0	3	0	6
	1,0	6	6	8	6	8	6	8	6	0	2	1	6	0	6	0	8
9.	0,3	4	4	4	4	7	4	5	5	0	0	0	2	0	3	0	6
	1,0	6	5	6	5	8	6	8	6	1	2	1	6	0	6	0	8
10.	0,3	8	10	6	10	8	8	8	8	0	0	0	2	0	4	0	6
	1,0	10	10	9	10	10	10	10	10	1	2	1	7	2	8	2	10
11.	0,3	6	4	6	6	7	6	6	5	0	0	0	0	0	4	0	5
	1,0	8	5	7	8	8	7	10	8	0	2	1	6	1	6	2	10
12.	0,3	6	4	5	6	8	6	7	5	0	0	0	0	0	3	1	6
	1,0	7	5	7	8	10	10	8	6	0	1	1	5	1	6	2	8
13.	0,3	4	4	4	4	5	5	5	5	0	0	0	0	0	3	0	5
	1,0	7	6	6	5	8	6	8	6	1	2	1	3	1	5	1	6
14.	0,3	6	5	7	6	7	6	8	7	0	0	0	0	0	4	0	6
	1,0	8	6	8	7	9	8	10	10	0	2	1	6	1	8	0	8
15.	0,3	6	7	6	7	6	6	5	6	0	0	0	0	0	4	0	6
	1,0	8	9	10	9	9	9	10	10	0	2	1	6	1	8	2	10
Aci- fluor- fen stand.	0,3	6	7	5	7	8	6	8	7	3	0	4	2	6	4	6	6
	1,0	8	10	8	10	8	9	10	10	6	2	8	7	8	8	10	10
oxi- fluor- fen stand.	0,3	6	6	6	6	6	8	6	7	3	0	4	3	6	4	6	6
	1,0	8	10	8	10	8	10	10	10	6	3	9	8	8	9	10	10

Szabadalmi igénypontok

1. Herbicid kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,01–95 tömeg % mennyiségben (I) általános képletű fenoxi-benzoil-malonészter-származékot tartalmaz – a képletben

R¹ halogénatomot vagy ciano-, nitro-, metil-, metiltio- vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

R² és R³ egymástól függetlenül hidrogénatomot, halogénatomot vagy trifluor-metil-csoportot jelent,

R⁴ hidrogénatomot, halogénatomot, ciano-csoportot vagy nitro-csoportot jelent, és

R⁵ 1–4 szénatomos alkil-csoportot jelent – szilárd és/vagy folyékony hordozóanyagokkal, előnyösen kovafölddel, szilícium-dioxiddal és/vagy ciklohexanonnal, és adott esetben egyéb segédanyagokkal, előnyösen felületaktív anyagokkal, előnyösen etoxilezett tributil-fenollal, vagy alkil-szulfonátokkal együtt. (Elsőbbsége: 1985. október 1.)

2. Az 1. igénypont szerinti herbicid kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan fenoxi-benzoil-malonészter-származékot tartalmaz, amelynek (I) általános képletében R¹ trifluor-metil-csoportot, R² klóratomot, R³ hidrogénatomot, R⁴ nitro-csoportot és R⁵ etil-csoportot jelent. (Elsőbbsége: 1985. október 1.)

3. Az 1. igénypont szerinti herbicid kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan fenoxi-benzoil-malonészter-származékot tartalmaz, amelynek (I) általános képletében R¹ trifluor-metil-csoportot, R² és R³ klóratomot, R⁴ nitro-csoportot és R⁵ etil-csoportot jelent. (Elsőbbsége: 1985. október 1.)

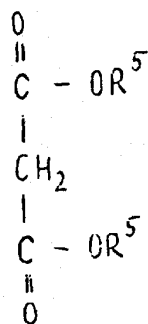
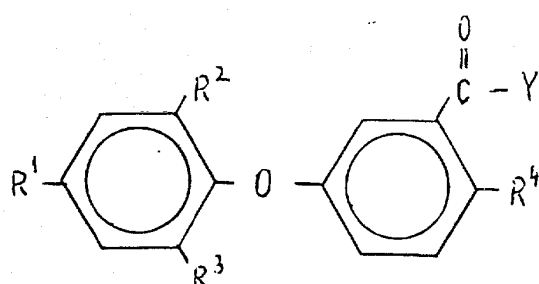
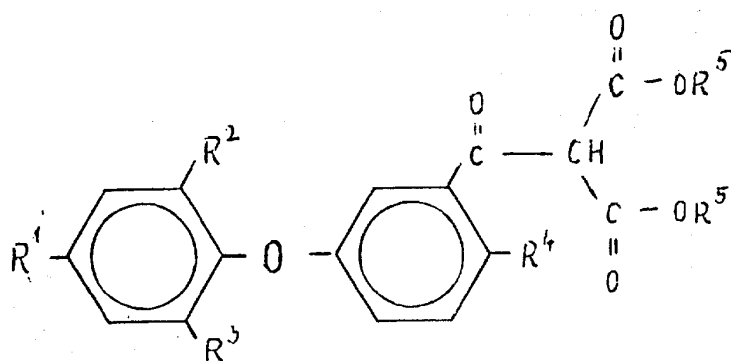
4. Az 1. igénypont szerinti herbicid kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan fenoxi-benzoil-malonészter-származékot tartalmaz, amelynek (I) általános képletében R¹ és R² klóratomot, R³ hidrogénatomot, R⁴ nitro-csoportot és R⁵ etil-csoportot jelent. (Elsőbbsége: 1985. október 1.)

5. Eljárás az (I) általános képletű fenoxi-benzoil-malonészter-származékok előállítására – a képletben R¹ halogénatomot vagy ciano-, nitro-, metil-, metiltio- vagy trifluor-metil-csoportot jelent, R² és R³ egymástól függetlenül hidrogénatomot, halogénatomot vagy trifluor-metil-csoportot jelent, R⁴ hidrogénatomot, halogénatomot, ciano-csoportot vagy nitro-csoportot jelent, és

R⁵ 1–4 szénatomos alkil-csoportot jelent –, *azzal jellemezve*, hogy

a) (II) általános képletű fenoxi-benzoésav-származékot – képletben R¹, R², R³ és R⁴ jelentése a tárgyi kör szerinti és Y halogénatomot, ciano-csoportot, 1–4 szénatomos alkil-csoportot tartalmazó alkil-karbonil-oxi-csoportot vagy 1–4 szénatomos alkil-csoportot tartalmazó alkil-oxi-karbonil-oxi-csoportot jelent – (III) általános képletű malonészter – a képletben R⁵ jelentése a tárgyi kör szerinti – alkálifém- vagy alkáliföldfém-származékával, előnyösen kálium- vagy magnézium-származékával, vagy alkáliföldfém vegyület, előnyösen magnézium-klorid jelenlétében (III) általános képletű malonészterrel – a képletben R⁵ jelentése a fenti – reagáltatunk; vagy b) (IV) általános képletű fenolt – a képletben R¹, R² és R³ jelentése a tárgyi kör szerinti – vagy annak alkálifém sóját (V) általános képletű benzoésav-származékkal – képletben R⁴ és R⁵ jelentése a tárgyi kör szerinti és Z halogénatomot jelent – reagáltatunk. (Elsőbbsége: 1986. június 27.)

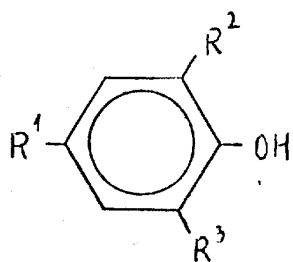
6. Eljárás az (I) általános képletű fenoxi-benzoil-malonészter-származékok előállítására – a képletben R¹ halogénatomot vagy ciano-, nitro-, metil-, metiltio- vagy trifluor-metil-csoportot jelent, R² és R³ egymástól függetlenül hidrogénatomot, halogénatomot vagy trifluor-metil-csoportot jelent, R⁴ hidrogénatomot, halogénatomot, ciano-csoportot vagy nitro-csoportot jelent, és R⁵ 1–4 szénatomos alkil-csoportot jelent –, *azzal jellemezve*, hogy (II) általános képletű fenoxi-benzoésav-származékot – képletben R¹, R², R³ és R⁴ jelentése a tárgyi kör szerinti és Y halogénatomot, ciano-csoportot, 1–4 szénatomos alkil-csoportot tartalmazó alkil-karbonil-oxi-csoportot vagy 1–4 szénatomos alkil-csoportot tartalmazó alkil-oxi-karbonil-oxi-csoportot jelent – (III) általános képletű malonészter – a képletben R⁵ jelentése a tárgyi kör szerinti – alkálifém- vagy alkáliföldfém-származékával, előnyösen kálium- vagy magnézium-származékával, vagy alkáliföldfém vegyület, előnyösen magnézium-klorid jelenlétében (III) általános képletű malonészterrel – a képletben R⁵ jelentése a fenti – reagáltatunk. (Elsőbbsége: 1985. október 1.)



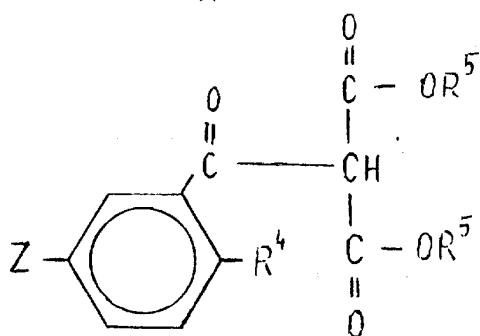
196 884

Nemzetközi osztályozás: A 01 N 31/14;
C 07 C 43/257

5



IV



V

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Megjelent: a Műszaki Könyvkiadó gondozásában

COPYLUX Nyomdaipari és Sokszorosító Kiszövetkezet