(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO

(10) Identifikator dokumenta: HR P20040455 A2

HR P20040455 A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) Int. Cl.[7]: A 01 N 43/56

(21) Broj prijave u HR: P20040455A
(22) Datum podnošenja prijave patenta u HR: 21.05.2004.
(43) Datum objave prijave patenta u HR: 30.04.2005.
(86) Broj međunarodne prijave: PCT/EP02/12672
Datum podnošenja međunarodne prijave 13.11.2002.
(87) Broj međunarodne objave: WO 03/043422
Datum međunarodne objave 30.05.2003.

(31) Broj prve prijave: 101 57 339.1 (32) Datum podnošenja prve prijave: 22.11.2001. (33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: DE

(71) Podnositelj prijave: Bayer CropScience GmbH, Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt, DE
(72) Izumitelji: Hans Philipp Huff, Eberlestrasse 18, 65817 Eppstein, DE
Monika Schmitt, Bottenhorner Weg 9, 60489 Frankfurt am Main, DE
Lothar Willms, Königsteiner Strasse 50, 65719 Hofheim, DE
Andreas Van Almsick, Am Breul 4b, 61184 Karben, DE
Erwin Hacker, Margarethenstrasse 16, 65239 Hochheim, DE
Hermann Bieringer, Eichenweg 26, 65817 Eppstein, DE
(74) Punomoćnik: CPZ - CENTAR ZA PATENTE d.d., ZAGREB, HR

(54) Naziv izuma: **SINERGISTIČKO HERBICIDNO SREDSTVO KOJE SADRŽI HERBICID IZ SKUPINE BENZOILPIRAZOLA**

(57) Sažetak: Izum se odnosi na herbicide koji sadrže A) najmanje jedan spoj iz skupine benzoilpirazola i B) najmanje jedan spoj iz skupine herbicida koji su učinkoviti protiv monokotilnih i/ili dikotilnih korova. Ovi herbicidi su mnogo učinkovitiji od herbicida koji se primjenjuju pojedinačno.

HR P20040455 A2

OPIS IZUMA

Izum se odnosi na tehničko područje sredstava za zaštitu bilja koja se mogu upotrijebiti protiv rasta neželjenih biljaka i koja kao aktivnu tvar sadrže kombinaciju od najmanje dva herbicida.

Izum se posebno odnosi na herbicidno sredstvo koje kao aktivnu tvar sadrži herbicid iz skupine benzoilpirazola u kombinaciji s najmanje jednim daljnjim herbicidom.

Herbicidi iz gore navedene skupine benzoilpirazola su poznati iz mnogobrojnih dokumenata. Tako je nekoliko benzoilpirazola s herbicidnim djelovanjem opisano u EP-A0 203 428, US 4,643, 757, WO 97/23135 i u prioritom starijoj, ali još ne objavljenoj njemačkoj patentnoj prijavi DE 10016116.2.

Međutim, primjena benzoilpirazola koji su poznati iz tih dokumenata je u praksi često povezana s nedostacima. Tako herbicidna učinkovitost poznatih spojeva nije uvijek dovoljna, ili se pri dovoljnoj herbicidnoj učinkovitosti opažaju neželjena oštećenja korisnih biljaka.

Učinkovitost herbicida ovisi, između ostalog, o vrsti upotrijebljenog herbicida, o njegovoj primjenskoj količini, o pripravi, o dotičnim štetnim biljkama koje se žele suzbiti, o klimatskim uvjetima i o uvjetima tla, itd. Daljnji kriterij je trajanje djelovanja, odnosno brzina razgradnje herbicida.

Također se, prema potrebi, moraju uzeti u obzir i promjene osjetljivosti štetnih biljaka prema aktivnoj tvari, koje se mogu pojaviti kod dulje primjene ili na geografski ograničenom području. Takove promjene se pokazuju kao jači ili slabiji gubitak djelovanja i mogu se samo uvjetno kompenzirati s povećanjem primjenskih količina herbicida.

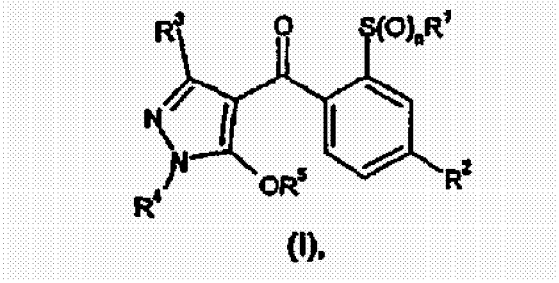
Zbog velikog broja mogućih utjecajnih faktora praktički ne postoji nijedna pojedinačna aktivna tvar koja u sebi objedinjuje željena svojstva za različite zahtjeve, posebno što se tiče vrsta korova i klimatskih zona. Uz to postoji i stalan problem da se povišeno djelovanje postigne sa sve manjim primjenskim količinama herbicida. Male primjenske količine ne smanjuju samo količinu aktivne tvari koja je potrebna za aplikaciju, već one u pravilu također smanjuju i količinu pomoćnih sredstava potrebnih za formuliranje. Oboje ograničava gospodarske troškove i poboljšava ekološku podnošljivost obrade s herbicidima.

Metoda koja se često koristi za poboljšavanje primjenskog profila herbicida sastoji se u kombinaciji aktivne tvari s jednom ili više drugih aktivnih tvari, koje doprinose željenim dodatnim svojstvima. Iz WO 01/28341 su poznate kombinacije herbicidno učinkovitih benzoilnih derivata zajedno s drugim herbicidima. Iz WO 97/31535, WO 98/68526, WO 98/54967, WO 00/02703 i WO 00/03591 su poznate kombinacije herbicidno učinkovitih benzoilpirazola zajedno s drugim herbicidima. U svakom slučaju, kod kombinirane primjene više aktivnih tvari nerijetko se pojavljuje fizička i biološka nepodnošljivost, npr. nedovoljna postojanost zajedničke formulacije, raspadanje aktivne tvari, odnosno antagonizam aktivnih tvari. Suprotno tome, poželjne su kombinacije aktivnih tvari s povoljnim profilom djelovanja, s višom postojanošću i po mogućnosti sa sinergistički pojačanim učinkom, koji omogućuju smanjenje primjenskih količina u usporedbi s pojedinačnom aplikacijom aktivnih tvari koje se kombiniraju.

Zadatak predloženog izuma je priprava herbicidnih sredstava koji u usporedbi sa stanjem tehnike imaju poboljšana svojstva.

Predmet izuma su odabrana herbicidna sredstva koja su karakterizirana s učinkovitim sadržajem

A) najmanje jednog spoja opće formule (I) kao i njegove u poljoprivredi uobičajene soli (komponente A)



(I),

u kojoj formuli

R^1 je metil ili etil;

R^2 je trifluormetil, fluor, klor ili brom;

R^3 je vodik ili metil;

R^4 je metil ili etil;

R^5 je vodik, metilsulfonil, etilsulfonil, n-propil-sulfonil, fenilsulfonil, 4-metilfenilsulfonil, benzil, benzoilmetil, nitrobenzoilmetil ili 4-fluorbenzoilmetil i

n je 0, 1, ili 2, i

B) najmanje jednog spoja (komponenta B) iz skupine

B1 inhibitora biosinteze razgranatih amino kiselina:
amidosulfuron (B1.1), bensulfuron (B1.2), etoksi-sulfuron (B1.3), halosulfuron (B1.4), imazetapir (B1.5), jodosulfuron-metil-natrij (B1.6), metsulfuron (B1.7), nikosulfuron (B1.8), sulfosulfuron (B1.9), tifensulfuron -metil (B1.10), tribenuron (B1.11), N-[(4,6-dimetoksi-pirimidin-2-il)-aminokarbonil]-2-metoksikarbonil-5 -metil-sulfonilaminometil-benzolsulfonamid (mezosulfuron) (B1.12) i N-[(4,6-dimetoksi-pirimidin-2-il)-amino karbonil]-2-di-metilaminokarbonil-5-formilamino-benzolsulfonamid (foram-sulfuron) (B1.13), prokarbazon natrij (MKH 6561) (B1.14), flukarbazon (MKH 6562) (B1.15), amikarbazon (MKH 31866) (B1.16), florasulam (B1.17), flupirsulfuron-metil-natrij (B1.18);

B2 inhibitora prijenosa elektrona u fotosintezi:
atrazin (B2.1), bromoksinil (B2.2), izoproturon (B2.3), metribuzin (B2.4), propanil (B2.5);

B3 sintetikih auksina:
MCPA (B3.1), 2,.4-D (B3.2), mekoprop (CCMP) (B3.3), dikamba (B3.4), diflufenzopir (B3.5), fluroksipir (B3.6), kvinklorak (B3.7);

B4 inhibitora biosinteze masnih kiselina:
bentiokarb (B4.1), klodinafop-propargil (B4.2), diklofop-metil (B4.3), fenoksaprop-P-etil (B4.4), tralkoksidim (B4.5);

B5 inhibitora diobc stanicc:
acetoklor (B5.1), alaklor (B5.2), anilofos (B5.3), flufenacet (B5.4), metolaklor (B5.5), tenilklor (B5.6), flufenacet (B5.7), mefenacet (B5.8);

B6 inhibitora biosinteze masnih kiselina-biosinteze karotinoida:
diflufenikan (B6.1), klomazon (B6.2);

B7 glifozata (B7.1) i

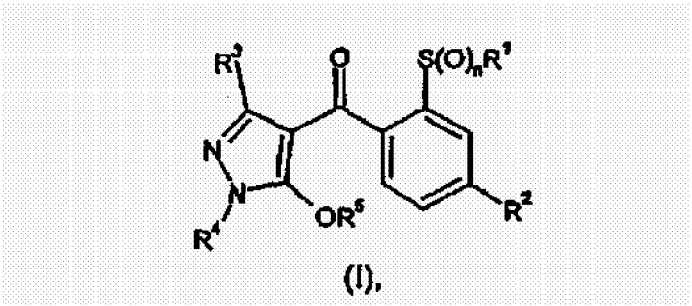
B8 glufozinata (B8.1),

pri čemu to sredstvo sadrži spojeve formule (I) ili njihove soli (komponenta A) i spojeve skupina B1 do B8 (komponenta B) u masenom omjeru od 1:2000 do 2000:1.

Spojevi formule (I) su poznati iz WO 01/74785 i oni se mogu proizvesti, na primjer, tamo opisanim postupkom ili postupkom koji je poznat DE 25 13 750 i EP-A 0 186 117. Stoga se ova tri navedena dokumenta smatraju ovdje dijelom ovog opisa.

Kemijske strukture gore navedenih aktivnih tvari pod njihovim općim nazivima poznate su, na primjer, iz "The Pesticide Manual", 12. izdanje, 2000, British Crop Protection Council. Foramsulfuron je poznat kao herbicid npr. iz WO 95/10507, a mezosulfuron je kao herbicid poznat npr. iz WO 95/10507.

Prednost se daje herbicidnim sredstvima koja kao komponentu (A) sadrže spoj formule (I) s dolje navedenim značenjem:



(I),

Broj	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	n
(A1)	CH_3	CF_3	H	CH_3	H	2
(A2)	CH_3	CF_3	CH_3	CH_3	H	2
(A3)	CH_3	CF_3	CH_3	CH_2CH_3	H	2
(A4)	CH_3	CF_3	H	CH_2CH_3	H	2

Pri tome, posebno su zanimljiva herbicidna sredstva sa sinergistički učinkovitim sadržajem jedne ili više slijedećih kombinacija dvaju spojeva (A)+(B):

(A1)+(B1.1), (A1)+(B1.2), (A1)+(B1.3), (A1)+(B1.4), (A1)+(B1.5), (A1)+(B1.6), (A1)+(B1.7), (A1)+(B1.8), (A1)+(B1.9), (A1)+(B1.01), (A1)+(B1.11), (A1)+(B1.12), (A1)+(B1.13), (A1)+(B1.14), (A1)+(B1.15), (A1)+(B1.16), (A1)+(B1.17), (A1)+(B1.18);

(A2)+(B1.1), (A2)+(B1.2), (A2)+(B1.3), (A2)+(B1.4), (A2)+(B1.5), (A2)+(B1.6), (A2)+(B1.7), (A2)+(B1.8), (A2)+(B1.9), (A2)+(B1.01), (A2)+(B1.11), (A2)+(B1.12), (A2)+(B1.13), (A2)+(B1.14), (A2)+(B1.15), (A2)+(B1.16), (A2)+(B1.17), (A2)+(B1.18);

(A3)+(B1.1), (A3)+(B1.2), (A3)+(B1.3), (A3)+(B1.4), (A3)+(B1.5), (A3)+(B1.6), (A3)+(B1.7), (A3)+(B1.8), (A3)+(B1.9), (A3)+(B1.01), (A3)+(B1.11), (A3)+(B1.12), (A3)+(B1.13), (A3)+(B1.14), (A3)+(B1.15), (A3)+(B1.16), (A3)+(B1.17), (A3)+(B1.18);

(A4)+(B1.1), (A4)+(B1.2), (A4)+(B1.3), (A4)+(B1.4), (A4)+(B1.5), (A4)+(B1.6), (A4)+(B1.7), (A4)+(B1.8), (A4)+(B1.9), (A4)+(B1.01), (A4)+(B1.11), (A4)+(B1.12), (A4)+(B1.13), (A4)+(B1.14), (A4)+(B1.15), (A4)+(B1.16), (A4)+(B1.17), (A4)+(B1.18);

(A1)+(B2.1), (A1)+(B2.2), (A1)+(B2.3), (A1)+(B2.4), (A1)+(B2.5);

(A2)+(B2.1), (A2)+(B2.2), (A2)+(B2.3), (A2)+(B2.4), (A2)+(B2.5) ;

(A3)+(B2.1), (A3+B2.2), (A3)+(B2.3), (A3)+(B2.4), (A3)+(B2.5);

(A4)+(B2.1), (A4)+(B2.2), (A4)+(B2.3), (A4)+(B2.4), (A4)+(B2.5);

(A1)+(B3.1), (A1)+(B3.2), (A1)+(B3.3), (A1)+(B3.4), (A1)+(B3.5), (A1)+(B3.6), (A1)+(B3.7);

(A2)+(B3.1), (A2)+(B3.2), (A2)+(B3.3), (A2)+(B3.4), (A2)+(B3.5), (A2)+(B3.6), (A2)+(B3.7);

(A3)+(B3.1), (A3)+(B3.2), (A3)+(B3.3), (A3)+(B3.4), (A3)+(B3.5), (A3)+(B3.6), (A3)+(B3.7);

(A4)+(B3.1), (A4)+(B3.2), (A4)+(B3.3), (A4)+(B3.4), (A4)+(B3.5), (A4)+(B3.6), (A4)+(B3.7);

(A1)+(B4.1), (A1)+(B4.2), (A1)+(B4.3), (A1)+(B4.4), (A1)+(B4.5);

(A2)+(B4.1), (A2)+(B4.2), (A2)+(B4.3), (A2)+(B4.4), (A2)+(B4.5);

(A3)+(B4.1), (A3)+(B4.2), (A3)+(B4.3), (A3)+(B4.4), (A3)+(B4.5);

(A4)+(B4.1), (A4)+(B4.2), (A4)+(B4.3), (A4)+(B4.4), (A4)+(B4.5);

(A1)+(B5.1), (A1)+(B5.2), (A1)+(B5.3), (A1)+(B5.4), (A1)+(B5.5), (A1)+(B5.6), (A1)+(B5.7), (A1)+(B5.8);

(A2)+(B5.1), (A2)+(B5.2), (A2)+(B5.3), (A2)+(B5.4), (A2)+(B5.5), (A2)+(B5.6), (A2)+(B5.7), (A2)+(B5.8);

(A3)+(B5.1), (A3)+(B5.2), (A3)+(B5.3), (A3)+(B5.4), (A3)+(B5.5), (A3)+(B5.6), (A3)+(B5.7), (A3)+(B5.8);

(A4)+(B5.1), (A4)+(B5.2), (A4)+(B5.3), (A4)+(B5.4), (A4)+(B5.5), (A4)+(B5.6), (A4)+(B5.7), (A4)+(B5.8);

(A1)+(B6.1), (A1)+(B6.2), (A2)+(B6,1), (A2)+(B6.2), (A.3)+(B6.1), (A3)+(B6.2), (A4)+(B6.1), (A4)+(B6.2);

(A1)+(B7.1), (A2)+(B7.1), (A3)+(B7.1), (A4)+(B7.1);

(A1)+(B8.1), (A2)+(B8.1), (A3)+(B8.1), (A4)+(B8.1).

U kombinacijama prema izumu potrebne su u pravilu primjenske količine u području od 1 do 2000 g, ponajprije 10 do 500 g, posebno povoljno 10 do 250 g aktivne tvari po hektaru (ai/ha) komponente A) i 1 do 2000 g, ponajprije 1 do 500 g, posebno povoljno 5 do 250 g komponente B).

Maseni omjeri upotrijebljenih komponenata A) u B) mogu se mijenjati u širokim područjima. Količinski omjer je ponajprije u području od 1:50 do 50:1, naročito u području od 1:20 do 20:1. Optimalni maseni omjeri mogu ovisiti o dotičnom području aplikacije, o spektru korova i o upotrijebljenoj kombinaciji aktivnih tvari, i oni se mogu utvrditi i prethodnim pokusima.

Sredstva prema izumu mogu se upotrijebiti za selektivno suzbijanje godišnjih i trajnih monokotilnih i dikotilnih korova u žitaricama (kao što su, na primjer, ječam, zob, raž, pšenica), u kulturama kukuruza i riže, kao i u transgenskim

korisnim biljnim kulturama, ili na korisnim biljnim kulturama selektiranim klasičnim putem, koje su otporne prema aktivnim tvarima A) i B). Ova se sredstva mogu također upotrijebiti za suzbijanje neželjenih korova u plantažnim kulturama, kao što su uljne palme, kokosove palme, kaučukovac, citrusi, ananas, pamuk, kava, kakao i drugo, kao i u voćarstvu i vinogradarstvu. Zbog njihove dobre podnošljivosti, ova sredstva su posebno prikladna za primjenu u žitaricama i u kukuruzu, a posve posebno u žitaricama.

Sredstva prema izumu obuhvaćaju širok spektar korova. Prikladna su za suzbijanje godišnjih i trajnih korova kao što su npr. vrste korova Abuthylon, Alopecurus, Avena, Chenopodium, Cynoden, Cyperus, Digitaria, Echinochloa, Elymus, Galium, Ipomoea, Kochia, Lamium, Matricaria, Polygonum, Scirpus, Setaria, Sorghum, Veronica, Viola i Xanthium.

Daljnja prednost sredstava prema izumu sastoji se također i u njihovom odličnom djelovanju protiv mnogih korova koji su u međuvremenu postali rezistentni prema sulfonilurei, kao što je na primjer Kochia.

Herbicidna sredstva prema izumu odlikuju se također i time da se ona upotrebljavaju u kombinacijama, pri čemu je ograničeno učinkovito doziranje komponenata A) i B) prema pojedinačnim doziranjima, tako da je omogućeno smanjenje potrebnih primjenskih količina aktivnih tvari (sinergistički učinak).

Predmet izuma je također postupak za suzbijanje neželjenog rasta biljaka, koji je karakteriziran time, da se jedan ili više herbicida A) s jednim ili više herbicida B) aplicira na štetne biljke, na njihove dijelove ili na oranicu.

Kod zajedničke primjene herbicida tipa A) i B) pojavljuje se učinak veći od čistog zbroja (= sinergistički učinak) . Pri tome, djelovanje u kombinacijama je jače od očekivanog zbroja djelovanja upotrijebljenih pojedinačnih herbicida i djelovanja dotičnih pojedinačnih herbicida A) i B). Sinergistički učinci omogućuju smanjenje primjenskih količina, suzbijanje širih spektara korova i neželjenih trava, brže uspostavljanje herbicidnog učinka, dulje trajanje djelovanja, bolju kontrolu korova sa samo jednom, odnosno s manje aplikacija kao i proširenje mogućeg vremenskog razmaka primjene. Ta svojstva su potrebna u praktičnom suzbijanju korova da bi se poljoprivredne kulture oslobodile od neželjenih konkurentnih biljaka i da se time prinos osigura i/ili povisi kvalitativno i kvantitativno. Što se tiče opisanih svojstava, tehnički standard je s ovim novim kombinacijama vidljivo nadmašen.

Kombinacije aktivnih tvari prema izumu mogu biti u obliku miješanih formulacija komponenata A) i B), prema potrebi s daljnjim uobičajenim pomoćnim sredstvima za formuliranje, koje se zatim za primjenu razrjeđuju s vodom na uobičajen način, ili u obliku takozvane mješavina za spremnik, koje se proizvode zajedničkim razrjeđivanjem odvojeno formuliranih ili djelomično odvojeno formuliranih komponenata s vodom.

Komponente A) i B) mogu se formulirati na različite načine ovisno o unaprijed zadanim biološkim i/ili kemijsko -fizičkim parametrima. Kao mogućnosti formuliranja u obzir dolaze na primjer: prah za prskanje (WP), emulzijski koncentrat (EC), vodene otopine (SL), emulzije (EW) kao emulzije ulja u vodi i emulzije vode u ulju, otopine ili emulzije za prskanje, disperzije na osnovi ulja ili vode, suspoemulzije, praškasta sredstva (DP), sredstva za namakanje, granulati za aplikaciju u tlu ili za posipavanje ili granulati koji se mogu dispergirati u vodi (WG), ULV formulacije, mikrokapsule i voskovi.

Ti pojedinačni tipovi formulacija su načelno poznati i opisani su, na primjer, u: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", svezak 7, C. Hauser Verlag München, 4. izdanje, 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N. Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3. izdanje, 1979, G. Goodwin Ltd. London. Potrebna pomoćna sredstva za formulacije, kao što su inertni materijali, tenzidi, otapala i daljnji dodaci, su također poznati i opisani su npr. u: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Cariers", 2. izdanje, Darland Books, Caldwell N. J., H. v. Olfen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2. izdanje, J. Wiley & Sons, N. Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2. izdanje, Interscience, N. Y. 1950; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MCPubl. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Enciklopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schonfeldt, "Grenzflachenaktive Athilenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", svezak 7, C. Hauser Verlag München, 4. izdanje, 1986.

Na osnovi tih formulacija mogu se također proizvesti i kombinacije s tvarima koje djeluju pesticidno, ali na drugačiji nalin, kao što su drugi herbicidi, fungicidi ili insekticidi, kao što su zaštitna sredstva, gnojiva i/ili sredstva za regulaciju rasta, npr. u obliku gotove formulacije ili kao mješavine za spremnik.

Prahovi za prskanje (prahovi koji se mogu navlažiti) su pripravci koji se mogu jednoliko dispergirati u vodi, koji pored aktivne tvari i osim sredstva za razrjeđivanje ili inertnog materijala, sadrže još i tenzide ionske i/ili neionske vrste (sredstvo za kvašenje, sredstvo za dispergiranje), npr. polioksietilirane alkilfenole, poli-oksetilirane masne alkohole ili masne amine, alkansulfonate ili alkilbenzol-sulfonate, ligninsulfonsku kiselinu natrij, 2,2'-dinaftil-metan-6,6'-di sulfonsku kiselinu natrij, di-butilnaftalin-sulfonsku kiselinu natrij ili također oleoil-metiltaurinsku kiselinu natrij.

Emulzijski koncentrati se mogu proizvesti npr. otapanjem aktivne tvari u organskom otapalu kao što je butanol, cikloheksanon, dimetilformamid, ksilol ili također aromati ili ugljikovodici višeg vrelišta s dodatkom jednog ili više tenzida ionske ili neioniske naravi (emulgatori). Kao emulgatori se mogu upotrijebiti na primjer: kalcijeve soli alkilaril-sulfonske kiseline, kao Ca-dodecilbenzol-sulfonat, ili neionski eraulgatori, kao poliglikol esteri masnih kiselina, alkilarilpoliglikol eter, poliglikol eteri masnih alkohola, kondenzacijski proizvodi propilenoksid-etilen-oksida, alkilpolieter, sorbitan ester masne kiseline, polioksetilensorbitan ester masne kiseline ili polioksietilensorbit ester.

Praškasta sredstva dobiju se općenito mljevenjem aktivne tvari s vrlo usitnjenim krutim tvarima, kao što su npr. talk, prirodne gline, kao kaolin, bentonit i pirofilit, ili dijatomejska zemlja.

Granulati se mogu proizvesti propuštanjem aktivne tvari na granuliranom apsorpcijskom inertnom materijalu kroz mlaznicu ili nanošenjem koncentrata aktivne tvari pomoću ljepila, npr. polivinilalkohola, poliakrilne kiseline natrija ili također mineralnih ulja na površinu nosača kao što je pijesak, kaolinit ili granulirani inertni materijal. Po želji, prikladne aktivne tvari mogu se također granulirati u uređajima za granuliranje koji su uobičajeni za proizvodnju gnojiva u mješavinama s gnojivima.

Granulati koji se mogu dispergirati u vodi proizvode se u pravilu uobičajenim postupcima, kao što je sušenje raspršivanjem, granuliranje u vibracijskim slojevima, granuliranje u tanjurastim uređajima, miješanje u mješalicama velike brzine i ekstrudiranje bez krutog inertnog materijala.

Agrokemijske formulacije sadrže u pravilu 0,1 do 99 mas. %, naročito 0,2 do 95 mas. % aktivnih tvari tipova A) i B), pri čemu su ovisno o načinu formuliranja uobičajene slijedeće koncentracije: U prahovima za prskanje koncentracija aktivne tvari iznosi npr. pribl. 10 do 95 mas. %, a ostatak do 100 mas. % se sastoji iz uobičajenih sastojaka formulacije. Kod emulzijekih koncentrata koncentracija aktivne tvari iznosi pribl. 5 do 80 mas. %. Praskaste formulacije sadrže najčešće 5 do 20 mas. % aktivne tvari, a otopine za prskanje sadrže pribl. 0,2 do 20 mas. % aktivne tvari. Kod granulata, kao što su granulati koji se mogu dispergirati, sadržaj aktivne tvari djelomično ovisi o tome je li aktivan spoj prisutan u tekućem ili krutom obliku, te o upotrijebljenom pomoćnom sredstvu za granuliranje i o punilu. U pravilu, kod granulata koji se mogu dispergirati u vodi sadržaj aktivne tvari je između 10 i 90 mas. %. Osim toga, navedene formulacije aktivne tvari sadrže prema potrebi u svakom slučaju uobičajena sredstva za prianjanje, kvašenje, dispergiranje, emulgiranje, konzervanse, sredstva za zaštitu od smrzavanje, otapala, punila, bojila i nosače, sredstva protiv stvaranja pjene, inhibitore hlapijenja i sredstva za regulaciju pH vrijednosti i podešavanje viskoznosti.

Formulacije, koje se nalaze u uobičajenom obliku za prodaju, se za primjenu, prema potrebi, razreduju na uobičajen način, npr. prah za prskanje, emulzijski koncentrati, disperzije i granulati koji se mogu dispergirati u vodi razrjeđuju se s vodom. Praškasti pripravci, granulati koji se apliciraju u tlu ili oni koji se posipavaju, kao otopine za prskanje, obično se prije primjene više ne razrjeđuju s daljnjim inertnim tvarima.

Aktivne tvari se mogu aplicirati na biljke, na dijelove biljaka, na sjeme biljaka ili na površinu predviđenu za sadnju (oranicu), ponajprije na zelene biljke i na dijelove biljaka i prema potrebi dodatno na oranicu.

Jedna mogućnost primjene je zajednička aplikacija aktivnih tvari u obliku mješavine za spremnik, pri čemu se optimalno formulirane koncentrirane formulacije ili pojedinačne aktivne tvari pomiješaju zajedno u spremniku i aplicira se dobivenu juhu za prskanje.

Zajednička herbicidna formulacija kombinacije prema izumu komponenata A) i B) ima prednost u lakom rukovanju, jer su količine komponenata već namještene u međusobnom pravilnom omjeru. Osim toga, pomoćna sredstva u formulaciji mogu se međusobno optimalno podesiti, dok mješavina u spremniku različitih formulacija može dati neželjene kombinacije pomoćnih tvari.

A. Primjeri formulacija

a) Praškasto sredstvo (WP) se dobije tako da se 10 mas. dijelova aktivne tvari/mješavine aktivnih tvari pomiješa s 90 mas. dijelova talka kao inertnog materijala i usitni se u udarnom mlinu.
b) Prah koji se može lako dispergirati u vodi, odnosno ovlaživi prah (WG) dobije se tako da se 25 mas. dijelova aktivne tvari/mješavine aktivnih tvari pomiješa sa 64 masena dijela kvarca koji sadrži kaolin kao inertnim materjalom, 10 masenih dijelova ligninsulfonske kiseline kalija i 1 mas. dio oleoilmetiltaurinske kiseline natrija kao sredstva za kvašenje i dispergiranje, i samelje se u palčastom mlinu.
c) Koncentrat koji se može lako dispergirati ili suspendirati u vodi dobije se tako da se 20 masenih dijelova aktivne tvari/mješavine aktivnih tvari pomiješa sa 6 mas. dijelova alkilfenolpoliglikol etera (®Triton X 207), 3 mas. dijela izotridekanolpoliglikol etera (8 EO) i 71 mas. dijelom parafinskog mineralnog ulja (s područjem vrelišta npr. pri pribl. 255 pa sve do iznad 277°C), i smelje se u tarnom kugličnom mlinu do veličine čestica ispod 5 mikrona.

d) Emulzijski koncentrat (EC) se dobije iz 15 masenih dijelova aktivne tvari/mješavine aktivnih tvari, 75 mas. dijelova cikloheksanona kao otapala i 10 mas. dijelova oksetiliranog nonilfenola kao emulgatora.

e) Granulat koji se može dispergirati u vodi dobije se tako da se 75 masenih dijelova aktivne tvari/mješavine aktivnih tvari, 10 mas. dijelova lingninsulfonske kiseline kalcija, 5 mas. dijelova natrijevog lauril sulfata, 3 mas. dijela polivinilalkohola i 7 mas. dijelova kaolina, samelje se u palčastom mlinu i prah se granulira u oscilatoru prskanjem vode kao tekućine za granuliranje.

f) Granulat koji se može dispergirati u vodi dobije se također i tako da se 25 masenih dijelova aktivne tvari/mješavine aktivnih tvari, 5 mas. dijelova 2, 2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonska kiselina natrija, 2 mas. dijela oleilmetiltaurinska kiselina natrija, 1 mas. dio polivinilalkohola, 17 mas. dijelova kalcijevog karbonata i 50 mas. dijelova vode homogenizira u mlinu za koloide i prethodno usitni, zatim se samelje u kugličnom mlinu i tako dobivenu suspenziju se usitni u tornju za prskanje pomoću mlaznice za jednu tvar i osuši.

B. Biološki primjeri

Biljke kulture rasle su na otvorenom na gredicama veličine 5 do 10 m^2 na različitim tlima i pod različitim klimatskim uvjetima, pri čemu je za pokus korištena prirodna prisutnost korova, odnosno njegovih sjemenki. Obrada sa sredstvima prema izumu, odnosno s pojedinačno apliciranim herbicidima A) i B) izvršena je nakon izbijanja korova i biljaka kulture u pravilu u stadiju od 2 do 4 lista. Aplikacija aktivnih tvari ili kombinacija mješavina aktivnih tvari, koje su bile formulirane kao WG, WP ili EC, izvršena je nakon izbijanja. Nakon 2 do 8 tjedana izvršeno je očno ocjenjivanje u usporedbi s neobrađenom usporedbenom skupinom. Pri tome se je pokazalo da sredstva prema izumu imaju sinergistički herbicidan učinak protiv gospodarski važnih mono- i dikotilnih korova, to jest da sredstva prema izumu imaju većinom veći, djelomično značajno viši herbicidni učinak od onoga koji bi odgovarao zbroju učinaka pojedinačnih herbicida.

Nadalje, herbicidni učinci sredstva prema izumu nalaze se iznad očekivanih vrijednosti prema Colby-ju. Suprotno tome, biljke kulture se nisu oštetile *s* obradom ili su se oštetile samo neznatno.

Kad opažene vrijednosti učinka mješavina premašuju samo sa stvaran zbroj vrijednosti u pokusima provedenim s pojedinačnim aplikacijama, one tada također premašuju očekivanu vrijednost po Colba-ju, koju se računa po slijedećoj formuli (usporedi S.R. Colby, u Weeds 15 (1967) str. 20 do 22):

$$E = A + B - \frac{A \times B}{100}$$

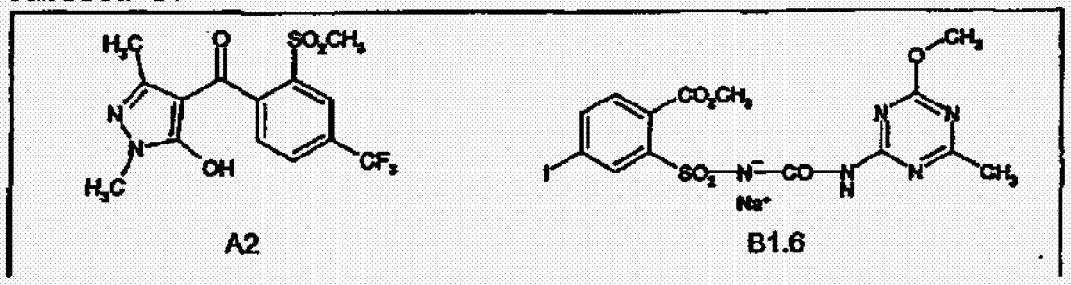
Pri tome:

A, B = u svakom slučaju učinak komponente A, odnosno B u postocima kod doziranja a, odnosno b grama ai/ha;

E = očekivana vrijednost u % kod doziranja a+b grama ai/ha.

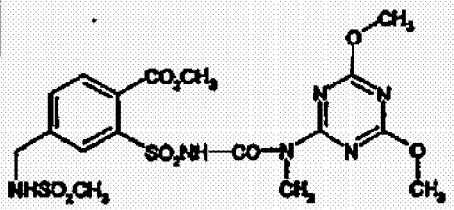
Opažene vrijednosti u slijedećim primjerima pokusa nalaze se iznad očekivanih vrijednosti po Colby-ju. U tablici 1 su prikazane komponente (A) i (B) u skladu s pokusima. U tablicama 2 do 4 navedeni su herbicidni učinci pojedinačnih komponenata (A) i (B), iz kojih se vide vrijednosti po Colby-ju za mješavine prema izumu i teorijske vrijednosti.

Tablica 1.

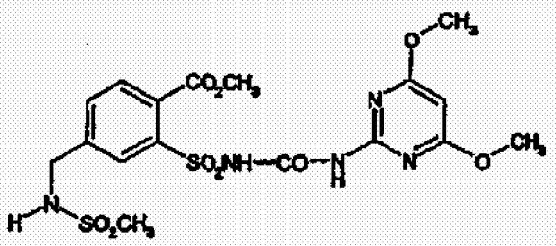


A2

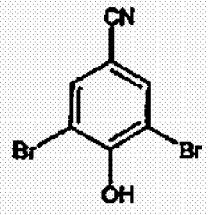
B1.6



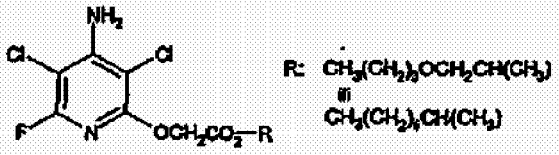
B1.12



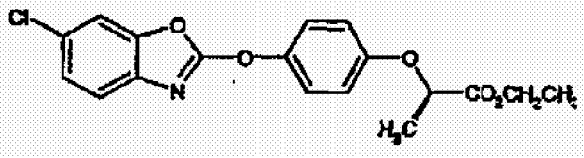
B1.13



B2.2



B3.6



B4.4

Tablica 2

Herbicid	Doziranje	Herbicidni učinak protiv POLCO	Vrijednost po Colby-ju
A2	75	90%	
B1.6	2,5	56%	
B1.12	7,5	70%	
A2+B1.6	75+2.5	99%	96%
A2+B1.12	75+7,5	99%	96%

Tablica 3:

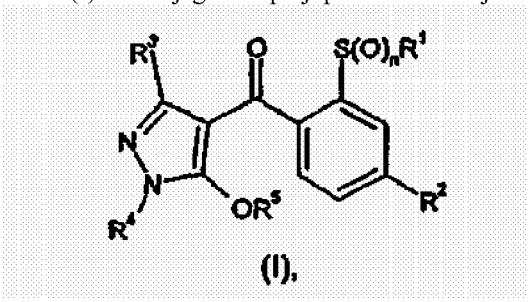
Herbicid	Doziranje	Herbicidni učinak protiv POLCO	Vrijednost po Colby-ju
A2	75	20%	
B1.12	7,5	70%	
B4.4	60	80%	
A2+B1.12	75+7,5	85%	76%
A2+B4.4	75+60	90%	84%

Tablica 4:

Herbicid	Doziranje	Herbicidni učinak protiv POLCO	Vrijednost po Colby-ju
A2	75	84%	
B2.2	280	61%	
A2+B2.2	75+280	99%	94%

PATENTNI ZAHTJEVI

1. Herbicidno sredstvo, **naznačeno time,** da ima učinkoviti sadržaj
   A) najmanje jednog spoja opće formule (I) kao i njegove u poljoprivredi uobičajene soli (komponente A)



(I),

u kojoj formuli
R^1 je metil ili etil;
R^2 je trifluormetil, fluor, klor ili brom;
R^3 je vodik ili metil;
R^4 je metil ili etil;
R^5 je vodik, metilsulfonil, etilsulfonil, n-propil-sulfonil, fenilsulfonil, 4-metilfenilsulfonil, benzil, benzoilmetil, nitrobenzoilmetil ili 4-fluorbenzoilmetil i
n je 0, 1, ili 2, i

   B) najmanje jednog spoja (komponenta B) iz skupine
   B1 inhibitora biosinteze razgranatih amino kiselina:
   amidosulfuron (B1.1), bensulfuron (B1.2), etoksi-sulfuron (B1.3), halosulfuron (B1.4), imazetapir (B1.5), jodosulfuron-metil-natrij (B1.6), metsulfuron (B1.7), nikosulfuron (B1.8), sulfosulfuron (B1.9), tifensulfuron-metil (B1.10), tribenuron (B1.11), N-[(4,6-dimetoksi-pirimidin-2-il)-aminokarbonil]-2-metoksikarbonil-5-metil-sulfonilaminometil-benzolsulfonamid (mezosulfuron) (B1.12) i N-[(4,6-dimetoksi-pirimidin-2-il)-aminokarbonil]-2-di-metilaininokarbonil-5-formilamino-benzolsulfonamid (foram-sulfuron) (B1.13), prokarbazon natrij (MKH 6561) (B1.14), flukarbazon (MKH 6562) (B1.15), amikarbazon (MKH 31866) (B1.16), florasulam (B1.17), flupirsulfuron-metil-natrij (B1.18),
   B2 inhibitora prijenosa elektrona u fotosintezi:
   atrazin (B2.1), bromoksinil (B2.2), izoproturon (B2.3), metribuzin (B2.4), propanil (B2.5);
   B3 sintetikih auksina:
   MCPA (B3.1), 2,4-D (B3.2), mekoprop (CCMP) (B3.3), dikamba (B3.4), diflufenzopir (B3.5), fluroksipir (B3.6), kvinklorak (B3.7);
   B4 inhibitora biosinteze masnih kiselina:

bentiokarb (B4.1), klodinafop-propargil (B4.2), diklofop-metil (B4.3), fenoksaprop-P-etil (B4.4), tralkoksidim (B4.5);

B5 inhibitora diobe stanice:

acetoklor (B5.1), alaklor (B5.2), anilofos (B5.3), flufenacet (B4.4), metolaklor (B5.5), tenilklor (B5.6), flufenacet (B5.7), mefenacet (B5.8);

B6 inhibitora biosinteze masnih kiselina-biosinteze karotinoida:

diflufenikan (B6.1), klomazon (B6.2);

B7 glifozata (B7.1) i

B8 glufozinata (B8.1),

pri čemu to sredstvo sadrži spojeve formule (I) ili njihove soli (komponenta A) i spojeve skupina B1 do B8 (komponenta B) u masenom omjeru od 1:2000 do 2000:1.

2. Herbicidno sredstvo prema zahtjevu 1, **naznačeno time,** da ono kao komponentu A) sadrži spoj opće formule (I) u kojoj

R^1 je metil;
R^2 je trifluormetil;
R^3 je vodik ili metil;
R^4 je metil ili etil;
R^5 vodik i
n je 2.

3. Herbicidno sredstvo prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačeno time,** da se maseni omjer A:B komponenata A) i B) kombiniranog herbicida nalazi u području od 1:50 do 50:1.
4. Herbicidno sredstvo prema zahtjevu 3, **naznačeno time,** da se maseni omjer A:B komponenata A) i B) kombiniranog herbicida nalazi u području od 1:20 do 20:1.
5. Herbicidno sredstvo prema bilo kojem zahtjevu 1 do 4, **naznačeno time,** da ono sadrži 0,1-99 mas. % herbicida A) i B) i 99 do 0,1 mas. % sredstava za formuliranje koja su uobičajena u zaštiti bilja.
6. Postupak za suzbijanje neželjenog rasta biljaka, **naznačen time,** da se jedan ili više herbicida A) s jednim ili više herbicida B) aplicira na štetne biljke, na dijelove štetnih biljaka ili na površinu sa sadnju, pri čemu je kombinacija herbicida A) i B) definirana kao u bilo kojem zahtjevu 1 do 5.
7. Upotreba kombinacije herbicida A) i B) kao herbicidnog sredstva za suzbijanje neželjenog rasta biljaka, pri čemu je kombinacija herbicida A) i B) definirana kao u bilo kojem zahtjevu 1 do 5.

SAŽETAK

Izum se odnosi na herbicide koji sadrže A) najmanje jedan spoj iz skupine benzoilpirazola i B) najmanje jedan spoj iz skupine herbicida koji su učinkoviti protiv monokotilnih i/ili dikotilnih korova. Ovi herbicidi su mnogo učinkovitiji od herbicida koji se primjenjuju pojedinačno.