

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 268 804 K PATENTU

(21) PV 6646-85
(22) Přihlášeno 18 09 85
(30) Právo přednosti od 19 09 84 (652 710)
21 08 85 US (767 141)

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 02 01 91

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴

A 01 N 47/10//
A 01 N 47/16

(72) Autor vynálezu PALLOS FERENC MARCUS, WALNUT CREEK, CALIFORNIA,
GRAY REED ALDEN, SARATOGA, CALIFORNIA (US)

(73) Majitel patentu STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT,
CONNECTICUT (US)

(54) Herbicidní kompozice

(57) Herbicidně účinné thiolkarbamáty se používají v kombinaci s určitými thiolkarbamátovými, thiolkarbamátsulfony, thiolkarbamátsulfoxidovými, dithiolkarbamátovými nebo karbamátovými sloučeninami, které fungují jako prodlužovače účinnosti a které jsou přítomny v množství dostatečném k minimalizaci půdní degradace a prodloužení životnosti thiolkarbamátových herbicidů v půdě. Výsledkem je významně zvýšená a prodloužená herbicidní účinnost thiolkarbamátových herbicidů a možnost déletrvající účinné jednotlivé nebo vícenásobné aplikace herbicidu. Tyto herbicidní kompozice mohou popřípadě obsahovat nevytotoxické antidotálně účinné množství antidota thiolkarbamátových herbicidů.

Vynález se týká herbicidní kompozice, obsahující herbicidně účinné množství thiolkarbamátového herbicidu spolu s účinným množstvím prodlužovače účinnosti. Jako prodlužovač účinnosti je přítomen určitý thiolkarbamát, thiolkarbamátsulfon, thiolkarbamátsulfoxid, thionokarbamat, dithiolkarbamát nebo karbamát. Prodlužovač účinnosti slouží k prodloužení doby účinnosti jednotlivé nebo několikanásobné aplikace thiolkarbamátového herbicidu při potlačování nežádoucího růstu rostlin.

Thiolkarbamáty jsou v zemědělství známy jako herbicidy, používané pro potlačování plevelů v plodinách, jako je mezi jinými kukurice, brambory, fazole, řepa, špenát, tabák, rajčata, vřesovka, rýže, podzemnice olejná a soja. Thiolkarbamáty se primárně používají preemergentně. Bylo zjištěno, že jsou zvlášť účinné, jsou-li vpraveny do půdy před sasetím plodiny. Jako herbicid je thiolkarbamát nejkoncentrovanější ihned po aplikaci. Jak dlouho se potom uchová počáteční koncentrace, záleží z velké části na konkrétní použité půdě. Rychlost, kterou klesá koncentrace thiolkarbamátového herbicidu po jeho aplikaci, se mění od typu k typu půdy. To je zřejmé z pozorovaného rozsahu skutečného potlačení plevelů po uplynutí významné doby.

Prodlužovače účinnosti podle tohoto vynálezu prodlužují životnost thiolkarbamátových herbicidů v půdě, která byla předtím jednou nebo vícekrát ošetřena thiolkarbamátovým herbicidem, nebo v půdě, která nebyla předem ošetřena thiolkarbamátovým herbicidem. Půda, která byla předem ošetřena thiolkarbamátovým herbicidem, se nazývá "předem ošetřená půda", zatímco půda, která nebyla takto ošetřena, se nazývá "neošetřená půda".

Za určitých povětrnostních a jiných podmínek thiolkarbamátové herbicidy degradují rychleji v předem ošetřené půdě určitých typů než v neošetřené půdě. Takováto předem ošetřená půda se považuje za schopnou degradovat thiolkarbamátové herbicidy vyšší rychlostí ve srovnání s neošetřenou půdou.

Prodlužovače účinnosti podle tohoto vynálezu zabráňují rychlé půdní degradaci thiolkarbamátového herbicidu. Prodlužovače účinnosti nejen zabráňují rychlé půdní degradaci thiolkarbamátových herbicidů v předem ošetřené půdě, ale také prodlužují dobu herbicidní účinnosti thiolkarbamátových herbicidů v neošetřené půdě.

Půda v mnohých dále uvedených příkladech, ukazujících účinnost reprezentativních prodlužovačů účinnosti podle vynálezu, byla předem ošetřena. Toto předběžné ošetření je organizováno tak, že simuluje polní podmínky, přičemž pole je opakovaně ošetřováno thiolkarbamátovým herbicidem. Simulace se uskutečňuje dalším ošetřením zde používané experimentální půdy v průběhu týdnů od prvního ošetření místo po několika ročních obdobích jako na polích. Takto krátká doba mezi ošetřeními způsobuje vysokou kondicionaci půdy.

Zlepšení přetrvání thiolkarbamátového herbicidu v půdě, způsobené prodlužovačem účinnosti, může být manifestováno různými způsoby. Zlepšené přetrvání v půdě může být zjištěno testy herbicidní účinnosti, přičemž stupeň poškození plevelu se měří po určené době, uplynulé od aplikace herbicidu. V tomto testu vykazuje prodlužovač účinnosti vzrůst herbicidní účinnosti thiolkarbamátu zvýšením jeho přetrvání v půdě, a tím prodloužením doby jeho účinnosti.

Některé prodlužovače účinnosti thiolkarbamátů, spadající do rozsahu tohoto vynálezu, jsou popsány jako fytocidy v patentu Velké Británie č. 862 548 a jako herbicidy v patentech USA č. 2 989 393 a 2 916 370. Avšak v těchto třech patentech jsou aplikované dávky sloučenin příliš vysoké ve srovnání s komerčními aplikačními dávkami a s dávkami použitými v dále uvedených příkladech. Podobně thiolkarbamáty, vztahující se k prodlužovačům účinnosti podle tohoto vynálezu, jsou popsány jako herbicidy při aplikaci ve velmi vysokých dávkách v patentech USA č. 2 901 498 a 2 916 369. Nikde v citovaných patentech však není ani zmínka o problému rychlé půdní degradace thiolkarbamátových herbicidů ani o prodlužování životnosti thiolkarbamátů v půdě.

Pro to, aby mohl být thiolkarbamát, thiolkarbamátsulfon, thiolkarbamátsulfoxid, thionokarbamat, dithiolkarbamát nebo karbamát považován za prodlužovač účinnosti podle vy-

nálezu, je velmi žádoucí, aby existoval významný rozdíl mezi herbicidní účinností prodlužovače zkoušeného samostatně a herbicidní účinností kompozice thiolkarbamátu s prodlužovačem, aplikované ve stejné dávce a stejným způsobem.

Vynález se týká nové herbicidní kompozice s prodlouženou životností v půdě, která obsahuje herbicidně účinné množství thiolkarbamátového herbicidu a účinné množství prodlužovače účinnosti, tvořeného thiolkarbamátem, thiolkarbamátsulfonem, thiolkarbamátsulfoxidem, thionokarbamátem, dithiokarbamátem nebo karbamátem. Kompozice může dále obsahovat v podstatě nevytotoxické antidotálně účinné množství antidota thiolkarbamátového herbicidu.

Prodloužení účinnosti thiolkarbamátového herbicidu je způsobováno prodlužovačem jak v předem ošetřené, tak v neošetřené půdě.

Předmětem vynálezu je herbicidní kompozice, obsahující jako herbicidně účinnou složku 0,2 až 30 hmotnostních dílů thiolkarbamátu obecného vzorce I



kde

R^1 je C_1 - C_6 alkyl, fenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 halogenalkyl nebo C_7 - C_9 fenylalkyl, mono- nebo poly-substituovaný na fenylovém kruhu halogenem,

R^2 a R^3 jsou buď nezávisle vybrány z C_1 - C_6 alkylů nebo C_5 - C_7 cykloalkylů nebo spojeny a tvoří C_4 - C_9 alkylen,

a dále obsahující jako prodlužovač účinnosti 1 hmotnostní díl sloučeniny obecného vzorce II



kde

Y je kyslík nebo síra,

Z je kyslík nebo síra,

R^4 je C_2 - C_8 alkenyl, C_2 - C_8 alkenyl, C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 alkyl, substituovaný dioxolanylen, kyano skupinou nebo jednou nebo více hydroxyskupinami nebo C_1 - C_4 alkoxy skupinami, C_1 - C_3 alkyl, substituovaný jednou, dvěma nebo třemi halogenovými skupinami, C_1 - C_6 alkylthioalkyl, benzyl, benzyl substituovaný jednou nebo více halogenovou nebo trifluor-methylou skupinou, C_3 - C_6 alkinyl, C_3 - C_4 alkinyl, substituovaný fenylem, fenyl nebo fenyl substituovaný halogenem, jednou nebo více nitroskupinami, C_1 - C_4 alkoxy skupinou, C_1 - C_4 alkylem nebo C_1 - C_4 halogenalkylovou skupinou,

R^5 je C_2 - C_6 alkenyl substituovaný fenylem nebo jednou nebo více halogenovými skupinami, C_2 - C_6 alkenyl, C_1 - C_8 alkenyl, C_1 - C_8 alkyl substituovaný jednou nebo více halogenovými skupinami nebo C_3 - C_6 alkinyl,

R^6 je vodík, C_2 - C_6 alkenyl substituovaný fenylem nebo jednou nebo více halogenovými nebo C_1 - C_4 alkoxy skupinami, C_2 - C_6 alkenyl, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 alkyl substituovaný C_3 - C_6 cykloalkylem nebo jednou nebo více halogenovými skupinami, C_3 - C_6 alkinyl, furfuryl nebo benzyl,

s těmito výjimkami:

je-li Y síra, Z kyslík, R^4 allyl, 2-methylallyl, 2-butenyl, 3-chlorallyl nebo n-butyl a R^5 allyl, pak R^6 je jiné než propyl nebo butyl,

je-li Y síra, Z kyslík, R^4 buď C_1-C_5 alkyl, substituovaný benzyl, C_3-C_6 halogenalkyl, 2-chlorethyl, methylthioethyl nebo propargyl a R^5 C_1-C_5 alkyl, pak R^6 je jiné než C_1-C_6 alkyl a

je-li Y síra a Z kyslík, R^4 allyl, 3-chlorallyl, ethyl, n-butyl, methoxymethyl nebo ethoxymethyl, pak R^5 a R^6 nejsou současně allyl.

Herbicidně účinným thiolkarbamátem může být výhodně sloučenina obecného vzorce I, kde R^1 je C_1-C_6 alkyl, allyl nebo halogenallyl, R^2 je C_1-C_6 alkyl a R^3 je C_1-C_6 alkyl nebo C_5-C_7 cykloalkyl.

Výhodná je rovněž sloučenina obecného vzorce I, kde R^1 a R^2 jsou nezávisle C_1-C_6 alkyl a R^3 je C_1-C_6 alkyl nebo cyklohexyl.

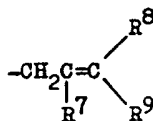
Další výhodná sloučenina je sloučenina obecného vzorce I, kde R^1 a R^2 jsou nezávisle C_1-C_4 alkyl a R^3 je buď C_1-C_4 alkyl nebo cyklohexyl.

Ještě výhodnější je sloučenina obecného vzorce I, kde R^1 je n-propyl nebo ethyl, R^2 je n-propyl, n-butyl, isobutyl nebo ethyl a R^3 je n-propyl, isobutyl, cyklohexyl nebo ethyl.

Jako příklady thiolkarbamátových herbicidů podle vynálezu lze uvést S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát (EPTAM^R), S-ethylhexahydroazepin-1-karbothioát (ORDRAM^R), S-ethyl-N,N-diisobutylthiolkarbamát (SUTAN^R), S-n-propyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát (VERNAM^R), S-ethyl-N-ethyl-N-cyklohexylthiolkarbamát (RO-NSET^R), S-n-propyl-N-n-butyl-N-ethylthiolkarbamát (TILLAM^R), S-(2,3-dichlorallyl)-N,N-diisopropylthiolkarbamát (diallate), S-(2,3,3-trichlorallyl)-N,N-diisopropylthiolkarbamát (triallate) nebo S-(4-chlorfenyl)-methyl-N,N-diethylthiolkarbamát (thiobencarb).

Prodlužovačem účinnosti může být výhodně sloučenina obecného vzorce II, kde Y a Z mají výše uvedený význam, R^4 je C_2-C_6 alkenyl, C_2-C_8 alkenyl substituovaný jednou, dvěma nebo třemi halogenovými skupinami, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkyl substituovaný dioxolanylem, kyanoskupinou nebo jednou nebo dvěma C_1-C_2 alkoxykupinami, C_1-C_3 alkyl substituovaný jednou nebo dvěma halogenovými skupinami, C_1-C_4 alkylthioalkyl, benzyl, benzyl substituovaný halogenem, C_3-C_4 alkinyl, C_3-C_4 alkinyl substituovaný fenylem, fenyl nebo fenyl substituovaný C_1-C_2 alkylem, halogenem nebo jednou nebo více nitroskupinami, R^5 je C_3-C_8 alkenyl substituovaný fenylem nebo jednou, dvěma nebo třemi halogenovými skupinami, C_3-C_8 alkenyl, C_1-C_6 alkyl, C_1-C_6 alkyl substituovaný halogenem nebo C_3-C_4 alkinyl, R^6 je vodík, C_3-C_8 alkenyl substituovaný fenylem nebo jednou, dvěma nebo třemi halogenovými skupinami, C_3-C_6 -alkenyl, C_1-C_6 alkyl, C_1-C_6 alkyl substituovaný C_1-C_2 alkoxykupinou, C_3-C_4 cykloalkylem nebo halogenem, benzyl, C_3-C_4 alkinyl nebo furfuryl.

Výhodná je rovněž sloučenina obecného vzorce II, kde Y a Z mají právě uvedený význam, R^4 je vinyl, allylová skupina, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkyl substituovaný dioxolanylem nebo kyanoskupinou, C_1-C_2 alkyl substituovaný halogenem, C_2-C_4 alkylthioalkyl, benzyl, benzyl substituovaný halogenem, C_3-C_4 alkinyl, C_3-C_4 alkinyl substituovaný fenylem, fenyl nebo fenyl substituovaný halogenem nebo jednou nebo dvěma nitroskupinami, R^5 je allylová skupina, C_3-C_6 alkenyl substituovaný fenylem, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkyl substituovaný halogenem nebo C_3-C_4 alkinyl, R^6 je vodík, allylová skupina, C_3-C_6 alkenyl substituovaný fenylem, C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 alkyl substituovaný C_1-C_2 alkoxykupinou nebo C_3-C_4 cykloalkylem, C_3-C_4 alkinyl, furfuryl nebo benzyl, přičemž allylová skupina má strukturu



kde R^7 je vodík, halogen nebo C_1-C_3 alkyl, R^8 je vodík, halogen nebo C_1-C_3 alkyl a R^9 je vodík, halogen nebo C_1-C_3 alkyl.

Dalším výhodným prodlužovačem účinnosti je sloučenina obecného vzorce II, kde Y a Z

mají právě uvedený význam, R^4 je vinyl, 2-methylallyl, 2-butenyl, 3-butenyl, allyl, 3-halogenallyl, 2-halogenallyl, trihalogen-2-butenyl, trihalogen-3-butenyl, ethyl, methyl, n-propyl, n-butyl, isobutyl, isopropyl, 2'-(1,3-dioxolanyl)ethyl, kyanomethyl, 3-kyanopropyl, 2-halogenethyl, methylthiomethyl, o-halogenbenzyl, 2-butiny, propargyl, fenyl nebo o-halogenfenyl, R^5 je allyl, 2-halogenallyl, 3-halogenallyl, isobutyl, 2-butenyl, nebo n-propyl, R^6 je vodík, C_1 - C_2 alkyl substituovaný halogenem nebo C_1 - C_2 alkoxyakupinou, C_3 - C_4 cykloalkyl, 3-halogenallyl, 2-halogenallyl, isobutyl, 2-butenyl, allyl, furfuryl, benzyl nebo 2-methylallyl.

Výhodným prodlužovačem účinnosti je dále sloučenina obecného vzorce II, kde Y a Z mají právě uvedený význam, R^4 je vinyl, 2-methylallyl, 2-butenyl, allyl, 3-chlorallyl, 3,4,4-trifluor-3-butenyl, 3,4,4-trifluor-2-butenyl, ethyl, methyl, kyanomethyl, 2'-(1,3-dioxolanyl)ethyl, 2-chlorethyl, methylthiomethyl, 2-butiny, propargyl, fenyl nebo 2-chlorfenyl, R^5 je 3-chlorallyl, 3-bromallyl nebo 2-chlorallyl a R^6 je 3-chlorallyl, 3-bromallyl, 2-methylallyl, benzyl, cyklopropylmethyl, 2-chlorallyl, furfuryl nebo methoxyethyl.

Zvláště výhodným prodlužovačem účinnosti je sloučenina obecného vzorce II, kde Y je kyslík nebo síra, Z je kyslík nebo síra, R^4 ethyl, methyl, vinyl, allyl, 2'-(1,3-dioxolanyl)ethyl, 2-chlorethyl, 2-butiny, propargyl nebo 2-chlorfenyl, R^5 je 3-chlorallyl a R^6 je 3-chlorallyl, cyklopropylmethyl, 2-methylallyl nebo benzyl.

Mezi konkrétní prodlužovače účinnosti, u kterých byla zjištěna účinnost v kompozicích podle vynálezu, patří například ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát, n-propyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát, n-butyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát, isobutyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát, methyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát, isopropyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát, kyanomethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)dithiolkarbamát, ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)dithiolkarbamát, methyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)dithiolkarbamát, allyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)dithiolkarbamát, 3-chlorallyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)dithiolkarbamát, n-propyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)karbamát, ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)karbamát, n-propyl-N-allylthiolkarbamát, ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thionokarbamat, ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamátsulfoxid, ethyl-N-3-chlorallyl-N-2-methylallyldithiolkarbamát, ethyl-N,N-bis-(3-bromallyl)thiolkarbamát, vinyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)karbamát, allyl-N-3-chlorallyl-N-cyklopropylmethylkarbamát, allyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)karbamát, allyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát, allyl-N-3-chlorallyl-N-2-methylallylkarbamát, allyl-N-3-chlorallyl-N-benzylkarbamát, 2-butenyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)dithiolkarbamát, 2-butenyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát, 2-methylallyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát, 2-butenyl-N,N-bis-3-chlorallylkarbamát, 3,4,4-trifluor-3-butenyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)dithiolkarbamát, 3,4,4-trifluor-2-butenyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)dithiolkarbamát, 3-chlorallyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)dithiolkarbamát, 3-chlorallyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát, 2'-(1,3-dioxolanyl)ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)dithiolkarbamát, kyanomethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)dithiolkarbamát, 2-chlorethyl-N-3-chlorallyl-N-2-methylallylkarbamát, 2-chlorethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)karbamát, methylthiomethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)dithiolkarbamát, 2-butiny-N,N-bis-(3-chlorallyl)karbamát, propargyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)karbamát, propargyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát, propargyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)karbamát, 2-butiny-N,N-bis-(3-chlorallyl)karbamát, 2-chlorfenyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát a fenyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát.

Kompozic podle vynálezu je možno použít k prodlužování životnosti thiolkarbamátových herbicidů v půdě tak, že se na půdu obsahující thiolkarbamátový herbicid nebo na půdu, na kterou se má aplikovat thiolkarbamátový herbicid, aplikuje v účinném množství určitý thiolkarbamátový, dithiolkarbamátový nebo karbamátový prodlužovač účinnosti, schopný prodloužit životnost thiolkarbamátového herbicidu v půdě.

Kompozic podle vynálezu je rovněž možno použít k potlačování nežádoucí vegetace tak, že se na místo, kde je potlačení žádoucí, aplikuje herbicidně účinné množství thiol-

karbamátového herbicidu a účinné množství prodlužovače účinnosti, tvořeného thiolkarbamátem, thiolkarbamátsulfonem, thiolkarbamátsulfoxidem, thionokarbamátem, dithiolkarbamátem nebo karbamátem a schopného prodloužit životnost thiolkarbamátového herbicidu v půdě.

Kompozic podle vynálezu je rovněž možno použít k minimalizaci půdní degradace thiolkarbamátových herbicidů.

Termíny "alkyl", "alkoxy", "alkylthio" a "alkenyl" se zde používají ve svém obvyklém významu, a zahrnují tedy jak skupiny s přímým řetězcem, tak rozvětvené, například methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sek.butyl, terc.butyl, methoxy, ethoxy, isopropoxy, terc.butoxy, methylthio, ethylthio, n-butylthio, allyl, 2-methylallyl atd. Termíny "alkylen" a "alkenylen" zde označují dvojzvané uhlovodíkové zbytky, které jsou nasyčené, resp. nenasyčené, a rovněž zahrnují jak skupiny s přímým řetězcem, tak rozvětvené. Například: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$, atd. Všechna uváděná rozmezí počtu uhlíkových atomů zahrnují spodní i horní hranici.

Termín "halogenalkenyl" zde zahrnuje alkenylovou skupinu, která je substituována, tj. mono- nebo poly-substituována, halogenem. Polysubstituce se vztahuje na sloučeniny, substituované jedním nebo více halogenovými atomy, jako jsou například skupiny 3,3-dichlorallyl nebo 2,3-dibromallyl. Všechna rozmezí počtu uhlíkových atomů zahrnují spodní i horní hranici.

Termíny "halogen", "halogenový atom" označují atomy fluoru, chloru, bromu a jodu a rovněž jejich libovolné kombinace.

Termín "herbicid" zde označuje sloučeninu, která v záporném smyslu reguluje nebo modifikuje růst rostlin. Termín "herbicidně účinné množství" označuje množství sloučeniny, které vykazuje záporný modifikační účinek na růst rostlin. "Rostlinami" se míní klíčící semena, vzešlé rostlinky a vzrostlá vegetace včetně kořenů a nadzemních částí. Záporné regulační nebo modifikační účinky zahrnují všechny odchylky od přirozeného vývoje, například usarcení, retardaci, defoliaci, desikaci, regulaci, oslabení, odnožování, stimulaci, usychání listů, krnění apod.

Výraz "prodloužit životnost thiolkarbamátu v půdě" zde označuje účinek, kterým je v průběhu času uchovávána herbicidní účinnost thiolkarbamátu. Prodloužená životnost v půdě může být manifestována pomalejší rychlostí poklesu schopnosti usarcovat plevel.

Prodlužovač účinnosti se používá v množství dostatečném k významnému prodloužení životnosti thiolkarbamátového herbicidu v půdě.

Mnohé thiolkarbamátové herbicidy, spadající do rozsahu tohoto vynálezu, je možno připravit postupem popsáným v patentu USA č. 2 913 327, jiné mohou být připraveny způsobem, popsáným v patentech USA č. 3 582 314, 3 330 821 a 3 330 643.

Bis-(3-halogenallyl)thiolkarbamátové prodlužovače účinnosti, spadající do rozsahu tohoto vynálezu, je možno připravit reakcí bis-(3-halogenallyl)aminu s příslušně substituovaným chlorthioformiátem v přítomnosti hydroxidu sodného, triethylaminu nebo jiných vhodných basí a rozpouštědel. Způsob je plně popsán v příkladech 1, 2 a 3.

Příprava ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamátu je popsána ve 3 stupních v příkladu 1. Příprava symetricky substituovaného bis-halogenallylaminu je uvedena ve stupních (a) a (b). Nesymetricky substituované výchozí aminy mohou být připraveny standardními učešnicovými postupy, například jako metoda č. 436, Alkylation of Amines, str. 666 a násled., Wagner, R. B. a Zook, H. D., Synthetic Organic Chemistry, New York, John Wiley and Sons, Inc. (1953). Primární, sekundární a terciární aminy je možno oddělit destilací. Ostatní výchozí aminy je možno připravit klasickými syntesami, analogickými postupy v kapitole 24, Amines, str. 653 až 727 citované práce Wagnera a Zooka.

Příklad 1

Příprava ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamátu

Stupeň (a): Příprava N,N-bis-(3-chlorallyl)kyanamidu

Hydroxid sodný (120 g, 20% vodný roztok, 0,6 mol) se po kapkách přidá za míchání do 25,2 g (0,3 mol) 50% vodného roztoku kyanamidu (dostupného od fy American Cyanamide of Canada, Limited). Během přidávání se teplota udržuje mezi 0 a 8 °C.

Po skončení přidávání se ke směsi přidá po kapkách 55,5 g (0,5 mol) 1,3-dichlorpropenu (dostupného od firem Columbia Organics a Dow Chemical Company) a 3,4 g (0,01 mol) tetrabutylfosfoniumbromidu.

Reakční směs se pak pomalu zahřeje na 80 °C, kdy směs získá oranžově hnědou barvu. Zahřívá se na 80 °C po dobu 40 min, pak se ochladí na teplotu místnosti.

Produkt se pak extrahuje etherem a promyje třikrát vodou. Pak se použijí běžné metody sušení nad síranem hořečnatým, filtrace a vytěšňovací destilace. Nezareagovaný výchozí materiál se odstraní na rotační odparce za vysokého vakua.

Výtěžek je 87 %. Produkt (41,5 g) se získá jako oranžově hnědý olej. Struktura produktu byla potvrzena hmotovou spektroskopií, nukleárně magnetickou resonancí a infračervenou spektroskopií jako N,N-bis-(3-chlorallyl)kyanamid.

Stupeň (b): Příprava N,N-bis-(3-chlorallyl)aminu

N,N-bis-(3-chlorallyl)kyanamid (38,2 g, 0,2 mol) se umístí do baňky a přidá se 16 ml koncentrované H_2SO_4 v 92 ml vody. Získaná směs se za míchání 4 h refluxuje a pak po ochlazení směsi na teplotu místnosti se přidá 50 ml vody. Směs se extrahuje 50 ml etheru a etherový extrakt se odloží. K vodné fázi se přidá 200 ml vody. Za míchání v ledové lázni se pomalu po kapkách přidá roztok 47,4 g NaOH v 92 ml vody. Po skončení přidávání se směs extrahuje třikrát etherem, etherové fáze se spojí, promyje dvakrát vodou, vysuší nad síranem hořečnatým, sfiltrují a podrobí destilaci. Výtěžek je 85 %. Produkt (28,2 g) byl získán jako oranžově hnědá kapalina.

Stupeň (c): Příprava ethyl-N,N-di-3-chlorallylthiolkarbamátu

Bis-(3-chlorallyl)amin (52,3 g, 0,315 mol) se po kapkách přidá k ethylchlorthioformiátu (37,4 g, 0,300 mol) v přítomnosti hydroxidu sodného (13,2 g, 0,330 mol), vody (100 ml) a ethyletheru (200 ml) v 500 ml baňce. Reakční baňka se suchým ledem ochladí na 5 až 10 °C; reakce je exothermní.

Směs se fázově rozdělí. Etherová fáze se promyje zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a vodou, vysuší nad síranem hořečnatým a zkoncentruje v rotační odparce.

Hmotnost zbylé kapaliny je 73,1 g. Teoretický výtěžek je 95,9 %. Index lomu je $n_D^{30} = 1,5341$. Produkt byl potvrzen nukleárně magnetickou resonancí (NMR), kombinací plynové chromatografie a hmotové spektroskopie (GC-MS) a infračervenou spektroskopií (IR).

Příklad 2

Příprava n-butyl-N,N-bis-3-chlorallylthiolkarbamátu

Bis-(3-chlorallyl)amin (1,2 g) se smísí s 0,7 g triethylaminu (TEA) a 30 ml dichlormethanu. Směs se ochladí v ledové lázni. Teplota se udržuje pod 18 °C. Po kapkách se přidá n-butylchlorthioformiát (1,1 g).

Směs se pak 2 h míchá při teplotě místnosti. Produkt se pak extrahuje běžným způsobem, tj. směs se jednou promyje nasyceným bikarbonátem sodným a pak jednou vodou. Příští den se směs vysuší nad síranem hořečnatým, sfiltruje a podrobí destilaci.

Produkt (2,3 g) byl zaznamenán jako čirý žlutý olej. Index lomu je $n_D^{30} = 1,5414$. Struktura byla potvrzena NMR, GC-MS a IR.

Příklad 3

Příprava benzyl-N,N-bis-3-chlorallylthiolkarbamátu

K přípravě uvedené sloučeniny se použije stejného postupu jako v příkladu 2. Použije se 1,4 g benzylchlorthioformiátu.

Produkt (2,4 g) byl získán jako čirý oranžově žlutý viskózní olej. Index lomu je $n_D^{30} = 1,5896$. Struktura byla potvrzena NMR, GC-MS a IR.

Výše citovaný patent Velké Británie č. 862 548 popisuje přípravu některých thiolkarbamátových prodlužovačů účinnosti podle tohoto vynálezu takto:

"sloučeniny, používané v kompozicích, mohou být vyrobeny různými způsoby, například reakcí merkaptidu alkalického kovu a příslušným karbamylchloridem, reakcí organického chlorthioformiátu s příslušným aminem (jako prostředek pro reakci s kyselinou se použije buď amin samotný nebo hydroxid sodný), reakcí organického chlorthioformiátu s aminhydrochloridem s prostředkem pro reakci s kyselinou nebo reakcí karbonylsulfidu s aminem a prostředkem pro reakci s kyselinou" (str. 3, ř. 44 až 57).

Další příklady příprav je možno nalézt ve výše citovaných patentech včetně patentů USA č. 2 916 369 (diallylthiokarbamáty), 2 901 498 (nižší alkyl-N-alkyl, N-allylthiokarbamáty), 2 977 209 (příprava fenyl-N,N-di-n-propylthiokarbamátu), 2 989 393 (příprava sloučenin, vztahujících se k thiokarbamátovým prodlužovačům účinnosti podle vynálezu, kde R^4 je alkylthioalkyl) a 2 916 370 (příprava sloučenin, kde R^4 je nižší alkyl, R^5 je chloralkenyl a R^6 je alkyl nebo alkenyl).

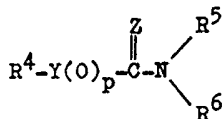
Thiolkarbamátsulfonové, thiolkarbamátsulfoxidové, thionokarbamátové, karbamátové a dithiolkarbamátové prodlužovače účinnosti, spadající do rozsahu tohoto vynálezu, je možno připravit reakcemi, analogickými reakcím, popsaným výše pro thiolkarbamátové prodlužovače.

Pro přípravu karbamátových prodlužovačů účinnosti, spadajících do rozsahu vynálezu, je známo několik způsobů, které jsou analogické postupům, používaným pro syntesu thiolkarbamátu. Jedním z vhodných způsobů je reakce příslušně substituovaného chlorformiátu se sekundárním aminem v přítomnosti akceptoru kyseliny.

Zobecněný postup přípravy dithiolkarbamátových prodlužovačů účinnosti podle tohoto vynálezu zahrnuje reakci příslušného sekundárního aminu se sirouhlíkem v přítomnosti báze, jako je hydroxid sodný. Získaná sůl dithiolkarbamátové kyseliny se pak nechá reagovat s příslušně substituovaným organickým halogenidem.

Sloučeniny, které je možno připravit výše popsanými způsoby a které byly zkoušeny zde popsanými postupy, jsou vedeny z hlediska struktury v následující tabulce.

Tabulka sloučenin



č.	sloučeniny	R^4	P	R^5	R^6	Y	Z
1	C_2H_5-		0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
2	$n-C_3H_7-$		0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
3	$n-C_4H_9-$		0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
4	$iso-C_4H_9-$		0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
5	CH_3-		0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
6	$iso-C_3H_7-$		0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
7	benzyl		0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
8	$n-C_3H_7-$		0	$-C_2H_5$	-H	S	0
9	$n-C_3H_7-$		0	$n-C_3H_7$	-H	S	0
10	C_2H_5-		0	allyl	-H	S	0
11	$n-C_3H_7-$		0	allyl	-H	S	0
12	$n-C_4H_9-$		0	allyl	-H	S	0

13	n-C ₃ H ₇ -	0	iso-C ₄ H ₉	-H	S	0
14	fenyl	0	n-C ₃ H ₇ -	-n-C ₃ H ₇	S	0
15	n-C ₄ H ₉ -	0	3-chlorallyl	allyl	S	0
16	2-chlorallyl	0	allyl	allyl	S	0
17	allyl	0	3-chlorallyl	allyl	S	0
18	allyl	0	3-chlorallyl	n-C ₃ H ₇	S	0
19	allyl	0	n-C ₃ H ₇	-H	S	0
20	2-methylallyl	0	allyl	allyl	S	0
21	CH ₃ SCH ₂ -	0	allyl	n-C ₃ H ₇	S	0
22	CH ₃ SCH ₂ -	0	iso-C ₄ H ₉	iso-C ₄ H ₉	S	0
23	2-butenyl	0	allyl	allyl	S	0
24	2-butenyl	0	allyl	2-methylallyl	S	0
25	propargyl	0	allyl	allyl	S	0
26	2-kyanoethyl	0	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	S	0
27	C ₂ H ₅ SCH ₂ -	0	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	S	0
28	C ₂ H ₅ SCH ₂ -	0	allyl	allyl	S	0
29	CH ₃ SC ₂ H ₄ -	0	allyl	allyl	S	0
30	C ₂ H ₅ -	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
31	n-C ₃ H ₇ -	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
32	n-C ₄ H ₉ -	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
33	iso-C ₄ H ₉ -	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
34	iso-C ₃ H ₇ -	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
35		0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
36	CH ₃ -	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
37	3-chlorallyl	0	allyl	allyl	S	S
38	3-chlorallyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
39	allyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
40	CH ₃ -	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
41	3,3-dichlorallyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
42		0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
43	C ₂ H ₅ -	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
44	kyanomethyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
45	C ₂ H ₅ -	0	3-chlorallyl (vys. cis)**	3-chlorallyl (vys. cis)**	S	0
46	C ₂ H ₅ -	0	3-chlorallyl (vys. trans)**	3-chlorallyl (vys. trans)**	S	0
47	C ₂ H ₅	0	2-butenyl	2-butenyl	S	0
48	C ₂ H ₅	0	propargyl	propargyl	S	0
49	C ₂ H ₅ -	0	propargyl	propargyl	0	0
50	C ₂ H ₅ -	0	3,3-dichlorallyl	3,3-dichlorallyl	S	0
51	C ₂ H ₅ -	0	allyl	3-chlorallyl	S	0
52	C ₂ H ₅ -	0	cinnamyl	cinnamyl	S	0
53	allyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
54	ethyl	0	2-chlorallyl	2-chlorallyl	S	0
55	1-methylallyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
56	2-chlorallyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
57	3-chlorallyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
58	propargyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
59	propargyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
60	CH ₃ SCH ₂ -	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0

61	CH ₃ SCCH ₂ -	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
62	3-kyanopropyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
63	3-kyanopropyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
64	ethyl	0	allyl	allyl	S	S
65	allyl	0	allyl	allyl	S	S
66	(3-fenyl)-2-propinyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
67	(3-fenyl)-2-propinyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
68	fenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
69	allyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
70	(2,2,2-trichlorethyl)	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
71	vinyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
72	(4-nitro)-fenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
73	3-chlorpropyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
74	2-chlorethyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
75	methoxyethoxymethyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
76	methoxyethoxymethyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
77	(4-methoxy)fenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
78	(4-chlor)fenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
79	p-tolyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
80	(4-chlor)fenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
81	(3-trifluormethyl)fenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
82	fenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
83	fenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
84	(2-chlor)fenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
85	ethyl	0	3-chlorallyl	furfuryl	S	0
86	ethyl	0	3-chlorallyl	methoxyethyl	S	0
87	(2-chlor)ethyl	0	3-chlorallyl	methoxyethyl	0	0
88	(2-chlor)ethyl	0	3-chlorallyl	furfuryl	0	0
89	allyl	0	3-chlorallyl	methoxyethyl	S	S
90	allyl	0	allyl	methoxyethyl	0	0
91	2-methylallyl	0	allyl	2-methylallyl	S	0
92	ethyl	0	3-chlorallyl (vys. cis)**	3-chlorallyl (vys. trans)**	S	0
93	allyl	0	3-chlorallyl	furfuryl	S	0
94	allyl	0	3-chlorallyl	methoxyethyl	S	0
95	allyl	0	3-chlorallyl	furfuryl	S	S
96	ethyl	0	3-chlorallyl	(2-methyl)allyl	S	0
97	(2-chlor)ethyl	0	3-chlorallyl	(2-methyl)allyl	0	0
98	ethyl	0	3-chlorallyl	(2-methyl)allyl	S	S
99	krotyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
100	ethyl	1	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
101	ethyl	2	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
102	ethyl	0	3-chlorallyl	vodík	S	0
103	allyl	0	3-chlorallyl	vodík	0	0
104	allyl	0	3-chlorallyl	(2-methyl)allyl	0	0
105	(2,3-dihydroxy)propyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
106	ethyl	0	(2-chlor)ethyl	(2-chlor)ethyl	S	0
107	ethyl	0	3-chlorallyl	cyklopropylmethyl	S	0
108	allyl	0	3-chlorallyl	cyklopropylmethyl	0	0
109	ethyl	0	3-chlorallyl	benzyl	S	0
110	allyl	0	3-chlorallyl	benzyl	0	0
111	allyl	0	2-chlorethyl	vodík	0	0
112	(2,4-dinitro)fenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
113	2'-(1,3-dioxolanyl)ethyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S

114	ethyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	S
115	(2,2-diethoxy)ethyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
116	allyl	0	3-chlorallyl	(2-methyl)allyl	0	0
117	(2,3-dihydroxy)propyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
118	allyl	0	allyl	(methoxy)ethyl	0	0
119	(2'-dioxolanyl)methyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
120	2-butenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
121	propargyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
122	2-butenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
123	(3,4,4-trifluor)-3-butenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
124	krotyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
125	(3,4,4-trifluor)-3-butenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	0
126	2-butenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
127	propargyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
128	2-butenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	0	0
129	(3,4,4-trifluor)-3-butenyl	0	3-chlorallyl	3-chlorallyl	S	S
130	fenyl	0	allyl	allyl	S	0
131	fenyl	0	isopropyl	isopropyl	S	0
132	fenyl	0	isobutyl	isobutyl	S	0

** Výrazy "vys. cis" a "vys. trans" se vztahují na šarže sloučenin, obsahující vysoký podíl isomerů cis,cis nebo trans,trans, kde oba substituenty R^5 a R^6 jsou cis, resp. trans. Je-li R^5 cis a R^6 trans, vztahuje se tento výraz na sloučeniny s vysokým podílem isomerů cis,trans.

Prodlužování účinnosti podle vynálezu se provádí tak, že se thiolkarbamátový, thiolkarbamátsulfonový, thiolkarbamátsulfoxidový, thionokarbamatový, dithiolkarbamátový nebo karbamátový prodlužovač účinnosti aplikuje na půdu na ošetřované ploše spolu s thiolkarbamátovým herbicidem. Obě sloučeniny mohou být aplikovány současně v jedné směsi nebo v oddělených formulacích, nebo mohou být aplikovány postupně v libovolném pořadí. Při postupné aplikaci je výhodné aplikovat sloučeniny v co nejkratší době po sobě.

Prodloužení účinnosti herbicidu se dostavuje v širokém rozmezí hmotnostních poměrů obou sloučenin. Je však vhodné aplikovat sloučeniny ve hmotnostním poměru asi 0,2 : 1 až asi 30 : 1 (herbicid/prodlužovač), výhodně asi 0,5 : 1 až asi 20 : 1 a nejvýhodnější asi 0,5 : 1 až asi 12 : 1.

Thiolkarbamátové herbicidy, jejichž životnost v půdě má vynález za účel prodlužovat, zahrnují sloučeniny, uvedené v patentech USA č. 2 913 327, 3 582 314, 3 330 821 a 3 330 643 a výhodně zahrnují S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát, S-ethyl-N,N-diisobutylthiolkarbamát, S-n-propyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát, S-n-propylethyl-n-butylthiolkarbamát, S-ethyl-N-ethyl-N-cyklohexylthiolkarbamát, S-ethylhexahydro-1H-azepin-1-karbothioát, S-benzyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát, S-(4-chlorbenzyl)-N,N-diethylthiolkarbamát, S-benzyl-N-ethyl-N-1,2-dimethylpropylthiolkarbamát, S-benzyl-N,N-di-sek.butylthiolkarbamát, S-(2,2,3-trichlorallyl)-N,N-diisopropylthiolkarbamát, a S-(2,3-di-chlorallyl)-N,N-diisopropylthiolkarbamát.

O mnohých chemických látkách bylo zjištěno, že jsou účinné jako antidota thiolkarbamátových herbicidů a výhodné kompozice podle tohoto vynálezu mohou obsahovat jedno nebo více takových antidot. Rozsah plodin, na které kompozice podle vynálezu je použitelná, může být značně rozšířen použitím antidota pro ochranu jedné plodiny před poškozením a pro zvýšení selektivity kompozice vůči plevelům. Mezi významnější typy antidot patří amidy halogenalkanových kyselin, deriváty aromatických oximů, thiazolkarboxylové kyseliny a deriváty a 1,8-naftalanhydrid.

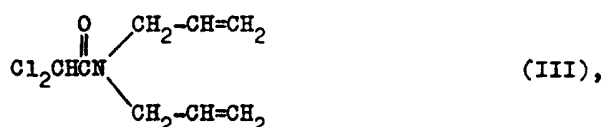
Amidy halogenalkanových kyselin mají obecný vzorec



kde R je mono- nebo poly-halogenalkylová skupina. Halogenem může být chlor, brom nebo jod, výhodným halogenem je chlor a výhodnou skupinou R je obecně dichlormethyl $\text{Cl}_2\text{CH}-$, tzn. že sloučeniny jsou amidy dichloroctové kyseliny. V těchto sloučeninách je dusík dále substituován alespoň jednou další funkční skupinou. Tato skupina sloučenin rovněž zahrnuje sloučeniny, ve kterých dusík tvoří se substituenty část heterocyklického kruhu, jak je popsáno dále.

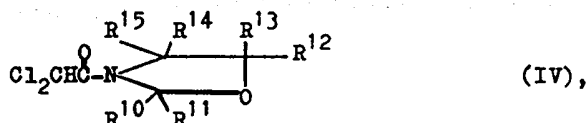
Antidota tohoto typu jsou popsána v četných publikacích, například v patentech USA č. 4 021 224, 4 256 481 a 4 294 764 a v britském patentu č. 1 521 540. Patent USA č. 4 021 224 obsahuje široký výčet takovýchto typů sloučenin a popisuje četné možnosti mono- nebo di-substituce na dusíkovém atomu.

Jedním z typů antidot popsanych v patentu USA č. 4 021 224 je N,N-diallyldichloracetamid vzorce III



který je obsažen jako antidotum v některých obchodních produktech obsahujících thiol-karbamátové herbicidy.

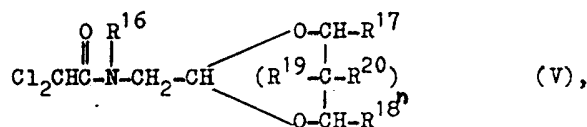
Jinou skupinou amidů halogenalkanových kyselin jsou sloučeniny, kde dusíkový atom je obsažen v oxazolidinovém kruhu. R je výhodně dichlormethyl a tyto oxazolidiny mají obecný vzorec IV



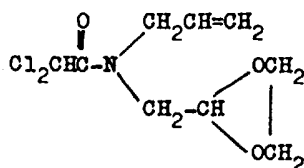
kde R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} a R^{15} jsou nezávisle vodík, nižší alkyl nebo fenyl, nebo R^{10} a R^{11} společně tvoří alkylenevou skupinu, výhodně butylen, pentylen nebo hexylen, popřípadě substituovaný jednou nebo dvěma methylovými skupinami. Sloučeniny těchto typů jsou popsány v četných patentech, například v patentech USA č. 4 021 224 a 4 256 481. Mezi representativní sloučeniny tohoto typu patří (není-li zvlášť uvedeno, představuje zbytek vodík): 2,2-dimethyl-N-dichloracetyloxazolidin ($\text{R}^{10} = \text{R}^{11} = \text{methyl}$), 2,2,5-trimethyl-N-dichloracetyloxazolidin ($\text{R}^{10} = \text{R}^{11} = \text{methyl}$), 2,2-dimethyl-5-n-propyl-N-dichloracetyloxazolidin ($\text{R}^{10} = \text{R}^{11} = \text{methyl}$, $\text{R}^{14} = \text{n-propyl}$), 2,2-dimethyl-5-fenyl-N-dichloracetyloxazolidin ($\text{R}^{10} = \text{R}^{11} = \text{methyl}$, $\text{R}^{14} = \text{fenyl}$), 2,2-spirocyclohexyl-N-dichloracetyloxazolidin (R^{10} společně s R^{11} tvoří pentamethylen).

Jiné sloučeniny, kde R^{10} a R^{11} společně tvoří alkylen, jsou uvedeny například v britských patentech č. 1 512 540 a 2 023 582 a v maďarském patentu č. 181 621.

Třetí typ amidu halogenalkanové kyseliny je obecně popsán v patentu USA č. 4 294 764 a má obecný vzorec V



kde R^{16} je alkyl, alkenyl nebo alkynyl, R^{17} , R^{18} , R^{19} a R^{20} jsou nezávisle vodík nebo methyl a n je 0 nebo 1. Representativní sloučeninou tohoto typu je N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-2,2-dichloracetamid, který má vzorec



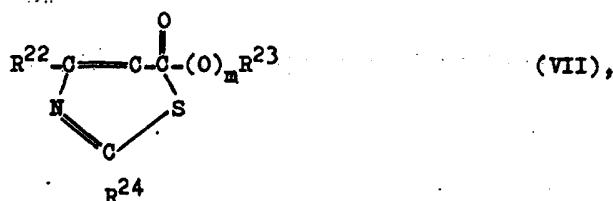
Tato sloučenina odpovídá sloučenině předchozího obecného vzorce, kde R^{16} je propenyl, R^{17} a R^{18} je vodík a n je 0.

Deriváty oximů, které jsou vhodné pro použití jako antidota s thiolkarbamátovými herbicidy, jsou popsány například v patentech USA č. 4 070 389 a 4 269 775 a mají obecný vzorec VI



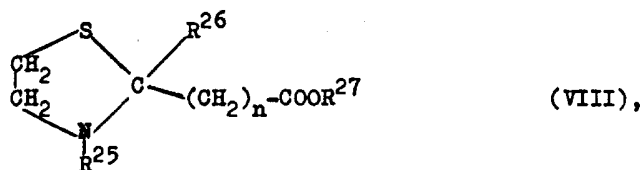
kde R^{21} je kyanoskupina nebo jiný ze zbytků uvedených v patentu USA č. 4 269 775. Reprezentativními sloučeninami tohoto typu jsou ty, kde R^{21} je kyanoskupina a ty, kde R^{21} je 1,3-dioxolan-2-yl. Druhá sloučenina má chemický název O-2-(1,3-dioxolanyl)methyl/-alfa-kyanobenzaldoxim.

Thiazolkarboxylové kyseliny a deriváty, vhodné pro použití jako antidota thiolkarbamátů, jsou obecně popsány v patentu USA č. 4 199 506 a mají obecný vzorec VII



kde R^{22} je alkyl, halogenalkyl nebo trialkoxymethyl, R^{23} je vodík, agrochemicky přijatelný kation nebo některý hydrokarbamylový nebo substituovaný hydrokarbamylový zbytek a R^{24} je chlor, brom, jod, nižší alkoxyakupina nebo substituovaná nebo nesubstituovaná fenoxyskupina. Představitelem této skupiny je benzyl-2-chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolkarboxylát (R^{22} = trifluormethyl, R^{23} = benzyl, R^{24} = chlor, $m = 1$).

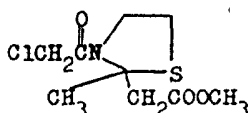
Jiné vhodné antidotum thiolkarbamátových herbicidů je popsáno v evropském patentu č. 0104495 a má obecný vzorec VIII



kde R^{25} je skupina $-C-R^{28}$, kde R^{28} je C_1 - C_3 halogenalkyl obsahující 1 až 3 halogenové atomy

nebo fenylová skupina, popřípadě substituovaná, R^{26} je vodíkový atom, methyl nebo fenyl, R^{27} je C_1 - C_8 alkyl, C_5 - C_6 cykloalkyl, cyklohexymethyl, fenyl, popřípadě substituovaný, benzyl, popřípadě substituovaný, allyl nebo propargyl a n je 0 nebo 1.

Představitelem této skupiny je sloučenina vzorce



Množství daného antidota, používaného v kombinaci s kompozicí thiolkarbamátový herbi-

cid/prodlužovač účinnosti podle tohoto vynálezu, a způsob použití se mění podle konkrétního použitého antidota, chráněné plodiny, množství nebo dávky aplikovaného herbicidu a půdy a klimatických podmínek zemědělského prostředí, kde se má směs aplikovat. Výběr konkrétního antidota pro použití v kompozicích thiolkarbamátový herbicid/prodlužovač účinnosti, způsob, jakým se má aplikovat (například tanková směs, aplikace do brázdy, ošetření osiva atd.), stanovení účinnosti, která je nefytotoxická, ale antidotální, a množství nutné k dosažení tohoto výsledku lze snadno určit s pomocí zkušebních postupů uvedených v citovaných patentech, například v patentu USA č. 4 021 224, v souladu s běžnou praxí.

Další údaje o antidotech a způsobech jejich použití jsou uvedeny v patentech USA č. 3 959 304, 3 989 503, 3 131 509, 3 564 768, 4 137 070, 4 294 764, 4 256 481, 4 415 353 a 4 415 352. Dalším vhodným antidotem je 1,8-naftalanhydrid.

Antidotum se aplikuje spolu s thiolkarbamátovým herbicidem a thiolkarbamátovým, thiolkarbamátsulfonovým, thiolkarbamátsulfoxidovým, thionkarbamátovým, dithiolkarbamátovým nebo karbamátovým prodlužovačem účinnosti v nefytotoxickém antidotálně účinném množství. "Nefytotoxický" se rozumí množství antidota, které způsobuje nanejvýš menší poškození příslušného druhu plodiny. "Antidotálně účinným" se rozumí množství antidota, které podstatně snižuje rozsah poškození, způsobeného thiolkarbamátovým herbicidem na příslušném druhu plodiny. Výhodný hmotnostní poměr herbicidu k antidotu je asi 0,1 : 1 až asi 40 : 1. Výhodnější je hmotnostní poměr asi 3 : 1 až asi 25 : 1 a nejvýhodnější asi 5 : 1 až asi 20 : 1.

Následující příklady ilustrují kompozice, metody a účinky podle vynálezu, avšak neomezují jeho rozsah.

Příklady účinku prodlužovače účinnosti:

Příklad 4

Zkoušky zlepšení herbicidní účinnosti

Tabulka I uvádí údaje ze zkoušek herbicidní účinnosti reprezentativních prodlužovačů účinnosti, spadajících do rozsahu vynálezu, a ukazuje jejich účinek, spočívající v prodloužení herbicidní účinnosti thiolkarbamátových herbicidů. Účinek se projevuje při srovnání rozsahu potlačení plevelů na zkušebních plochách, ošetřených thiolkarbamátovým herbicidem, oproti podobným plochám, ošetřeným jak thiolkarbamátovým herbicidem, tak prodlužovačem účinnosti podle tohoto vynálezu. Při zkouškách se použije písčitohlinitá půda fy Sunol California, která byla pro simulaci typického ple s předchozími aplikacemi herbicidů předem ošetřena thiolkarbamátovým herbicidem.

Ve většině případů byly zkoušky prováděny s formulací thiolkarbamátu a antidota (viz dále uvedený postup 2) kromě zkoušek, jejichž výsledky jsou označeny jednou hvězdičkou a při kterých byla půda předem ošetřena a pak znovu ošetřena samotným thiolkarbamátovým herbicidem (viz dále uvedený postup 1A a 1B).

Účinek prodlužovače na minimalizaci degradace thiolkarbamátového herbicidu v půdě se pak ověřuje srovnáním herbicidní účinnosti herbicidu nebo herbicidu s antidotem, je-li aplikován samostatně, s herbicidní účinností, jsou-li tyto formulace aplikovány spolu s prodlužovačem v různých dávkách. Samotný herbicid nebo herbicid s antidotem bez prodlužovače vykazují v kondicionované půdě zanedbatelnou herbicidní účinnost, tzn. 0 až 5 %. Prodlužovač účinnosti v každém případě značně zvýšil herbicidní účinnost v kondicionované půdě.

Poslední sloupec v tabulce I ukazuje neexistující nebo zanedbatelnou herbicidní účinnost každého prodlužovače účinnosti v neošetřené půdě při dávce 4,48 kg/ha. Ve většině případů byl prodlužovač účinnosti vpraven do půdy předseťově, kromě případů, kdy byl aplikován v dávce 4,48 kg/ha povrchově preemergentně a které jsou označeny PRE (viz dále uvedený postup 3A a 3B).

Dále uvedené postupy uvádějí podrobnosti metod, použitých k dosažení výsledků, uvedených v tabulce I.

1. Zkoušky s S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamátem bez antidota

A. Předběžné ošetření půdy

Zředěním emulgovatelného kapalného koncentrátu obsahujícího 0,72 kg/l (76,8 % hmotnostních) S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamátu ve 200 ml vody se připraví roztok o výsledné koncentraci herbicidu 2 000 mg/l. 200 ml tohoto roztoku se pak přidá k 90,8 kg půdy, ke které bylo předem přidáno hnojivo 17-17-17 (hmotnostní poměr $N-P_2O_5-K_2O$) v hmotnostní koncentraci do 50 ppm, vztaženo na půdu. Směs se 10 až 30 min míchá v otočné míchačce.

Půda se pak umístí do kulatých plastových nádob o průměru 19 cm a hloubce 19 cm. Aplikované množství herbicidu odpovídá 3,36 kg/ha. Půda se upěchuje a vyrovná a řádkovačem se obtiskne jeden řádek přes šířku nádoby. Řádek se osije ježatkou kuří nohou *Echinochloa crus-galli*. Zasiije se dostatečné množství semen, aby se získalo několik rostlin. Nádobu se pak umístí do skleníku, udržovaného na 20 až 30 °C, a denně se zavlažují sprinklerem.

Asi po šesti týdnech od ošetření se půda nechá vyschnout a odstraní se listy rostlin. Půda se pak nechá projít sítí o velikosti 0,64 cm k odstranění kořenů rostlin a hrud.

B. Herbicidní test

Zředěním emulgovatelného kapalného koncentrátu obsahujícího 0,72 kg/l (76,8 % hmotnostních) S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamátu v 675 ml vody se připraví roztok o výsledné koncentraci herbicidu 1,14 mg/ml. 5 ml tohoto roztoku po přidání k 1,36 kg půdy poskytuje v půdě množství ekvivalentní 3,36 kg herbicidu na hektar.

Prodlužovače účinnosti se použijí v technické formě. Každý reprezentativní prodlužovač je rozpuštěn v 5 ml acetonu a 14,5 ml vody, takže výsledná koncentrace prodlužovače v roztoku je 1,54 mg/ml. 5 ml tohoto roztoku po přidání k 1,36 kg půdy poskytuje v půdě množství ekvivalentní 4,48 kg prodlužovače na hektar.

5 ml roztoku prodlužovače a 5 ml roztoku herbicidu se smísí v tanku. Výsledná směs o objemu 10 ml se pak přidá k 1,36 kg půdy a vpraví do půdy v otočné míchačce. Půda pak obsahuje 3,36 kg herbicidu na hektar a 4,48 kg prodlužovače na hektar.

Některé prodlužovače, jak je uvedeno v tabulce, byly zkoušeny v různých dávkách. V tom případě se příslušný objem roztoku prodlužovače smísí v tanku s 5 ml zásobního roztoku herbicidu a poskytuje požadované aplikační dávky 0,56, 1,12 nebo 2,24 kg/ha.

Ošetřená půda se pak umístí do hliníkových nádob o přibližné hloubce 8,9 cm, šířce 19,5 cm a délce 6,4 cm. Půda se upěchuje a vyrovná a řádkovačem se obtiskne 6 řádků přes šířku plochy. Zkoušejí se tyto plevely:

název	zkratka	latinský název
ježatka kuří noha	WG	<i>Echinochloa crus-galli</i> L.
oves hluchý	WO	<i>Avena fatua</i> (L.)
	SHC	<i>Sorghum bicolor</i> (L.) Moench

Jako indikátor růstu se dále použije širok-milo *Sorghum bicolor* R-10. Ježatka kuří noha se použije ve dvou řádcích. Použije se rovněž jeden řádek kukuřice seté *Zea mays* (L.) DeKalb XL-25A.

Semena se zasijí v dostatečném počtu, aby se získalo přibližně 20 až 25 rostlin v řádku. Plochy se pak umístí do skleníku udržovaného při teplotě 21 až 30 °C a denně se zavlažují sprinklerem.

Přibližně 3 týdny po ošetření se zhodnotí stupeň potlačení plevelu a zaznamená se jako procentický podíl ve srovnání s růstem stejného druhu stejného stáří na kontrolní ploše, který byl zaseta do kondicionované půdy, která však nebyla ošetřena herbicidem ani prodlužovačem. Hodnoty se pohybují od 0 do 100 %, přičemž 0 představuje žádný účinek a stejný vzrůst zkoušené rostliny jako u neošetřené kontrolní rostliny a 100 % znamená úplné usmrcení.

2. Zkoušky s S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamátem a antidotem N,N-diallyldichloracetamidem

Použijí se v podstatě stejné postupy jako v 1A a 1B, avšak spolu s herbicidem se aplikuje jako antidotum N,N-diallyldichloracetamid.

Formulují se zásobní roztoky jako v 1B a navíc se připraví zásobní roztok thiolkarbamátového herbicidu a antidota:

Emulgovatelný kapalný koncentrát S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamátu (82,8 %) a N,N-diallyldichloracetamidu (6,9 %) se zředí vodou tak, že výsledná koncentrace thiolkarbamátového herbicidu v roztoku je 1,14 mg/ml. Hmotnostní poměr thiolkarbamátového herbicidu k antidotu je 12 : 1.

Aplikuje se příslušné množství zásobního roztoku každého reprezentativního prodlužovače pro dosažení potřebné aplikační dávky. Postupuje se podle 1B včetně hodnotících kritérií.

Výsledky v tabulce I, neoznačené hvězdičkou, se týkají zkoušek, kdy bylo podle postupu 1 předseťově vpraveno do půdy 3,36 kg/ha thiolkarbamátového herbicidu, 0,28 kg/ha antidota a 4,48, 2,24, 1,12, resp. 0,56 kg/ha prodlužovače účinnosti.

3. Screeningové herbicidní testy samotného prodlužovače účinnosti

Poslední sloupec tabulky I, jak výše uvedeno, obsahuje screeningové herbicidní údaje pro reprezentativní prodlužovače účinnosti, zkoušené samostatně v dávce 4,48 kg/ha. Ve většině případů byly prodlužovače do půdy vpraveny předseťově; v případech označených hvězdičkou byly aplikovány preemergentně povrchově.

3A. Zkouška předseťového vpravování

Použije se písčitohlinitá půda fy Sunol California, ke které bylo přidáno hnojivo 17-17-17 (hmotnostní poměr N-P₂O₅-K₂O) v hmotnostní koncentraci do 50 ppm, vztaženo na půdu.

Prodlužovače účinnosti se použijí v technické formě. Přidávají se k 5 ml acetonu a 14,5 ml vody, takže výsledná koncentrace prodlužovače v roztoku je 1,54 mg/ml. 5 nebo 10 ml tohoto roztoku se přidává v otočné míchačce k 1,36 kg půdy, důkladně se promísí a poskytuje v půdě množství prodlužovače účinnosti ekvivalentní 4,48 kg/ha.

Ošetřená půda se umístí do hliníkových nádob o přibližné hloubce 6,4 cm, šířce 8,9 cm a délce 19,0 cm. Půda se upěchuje a vyrovná a řádkovačem se obtiskne 6 řádků přes šířku plochy. Zkoušejí se tyto plevely:

název	zkratka	latinský název
ježatka kuří noha	WG	Echinochloa crus-galli
oves hluchý	WO	Avena fatua
	SH	Sorghum bicolor

Jako indikátor růstu rostlin se dále použije širok-milo Sorghum bicolor R-10 a jako indikátor sensitivity plodiny kukuřice setá Zea mays X-10. Použijí se dva řádky ježatky kuří nohy. Ostatní druhy plevelů, indikátor růstu a plodina se použijí vždy v jednom řádku.

Semena se zasijí v dostatečném počtu, aby se získalo v každém řádku několik rostlin na centimetr. Plochy se pak umístí do skleníku, udržovaného na 21 až 30 °C, a denně se zavlažují sprinklerem. Dva týdny po ošetření se stanoví stupeň poškození nebo potlačení

srovnáním s neošetřenými kontrolními rostlinami stejného stáří. Pro každý druh se zaznamenává procentický podíl poškození, přičemž 0 znamená žádné poškození a 100 % představuje usmrcení.

3B. Preemergentní herbicidní test

Den před ošetřením se semena osmi různých druhů plevelů zasijí do hlinitopísčité půdy v jednotlivých řádcích přes šířku plochy, přičemž každý druh je v jednom řádku. Použijí se tyto rostliny: bér zelený *Setaria viridis* (PT), ježatka kuří noha *Echinochloa crus-galli* (WG), oves hluchý *Avena fatua* (WO), Ipomoea lacunosa (AMG), Abutilon theophrasti (VL), Brassica juncea (MD), laskavec ohnutý *Amaranthus retroflexus* (PW) nebo Rumex crispus (CD) a Cyperus esculentus (YNG). Zasije se dostatečné množství semen, aby se po vzejití získalo v řádku asi 20 až 40 rostlin v závislosti na velikosti rostlin.

Na analytických váhách se na kousku pergaminového vážicího papírku vyváží 600 mg zkoušeného prodlužovače účinnosti. Papírek se sloučeninou se umístí do 60ml čiré láhve se širokým hrdlem a rozpustí ve 45 ml acetonu nebo jiného rozpouštědla. 18 ml tohoto roztoku se převede do 60ml čiré láhve se širokým hrdlem a zředí 22 ml směsí vody a acetonu (19 : 1), obsahující dostatečné množství polyoxyethylensorbitanmonolaurátu jako emulgátoru pro vznik roztoku o konečné koncentraci 0,5 % objemových. Roztok se pak rozpráší na osetou plochu pomocí lineárního rozprašovacího stolu, kalibrovaného na výkon 748 l/ha. Aplikovaná dávka je 4,48 kg/ha.

Po ošetření se plochy umístí ve skleníku při teplotě 21 až 27 °C a zavlažují se sprinklerem. Dva týdny po ošetření se stanoví stupeň poškození nebo potlačení srovnáním s neošetřenými kontrolními rostlinkami stejného stáří. Pro každý druh se zaznamená procento poškození, přičemž 0 znamená žádné poškození a 100 % představuje úplné potlačení.

Výsledky, uvedené v tabulce I, ukazují, že každý z prodlužovačů účinnosti značně zvyšuje herbicidní účinnost samotného herbicidu nebo formulací herbicidu s antidotem v kondicionované půdě. Tyto výsledky jsou neočekávatelné, poněvadž jak vyplývá z posledního sloupce tabulky, nemá žádný prodlužovač sám o sobě významnou herbicidní účinnost.

Tabulka Ia

Herbicidní účinnost a prodlužovací účinnost prodlužovačů účinnosti

c = průměr ze dvou zkoušek

e = průměr ze tří zkoušek

y = herbicidní účinnost samotného prodlužovače v dávce 4,48 kg/ha PPI, není-li uvedeno jinak

herbicid: Eradicane, tj. S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát, obsahující antidotum N,N-diallyldichloracetamid ve hmotnostním poměru 12 : 1

nebo

EPTAM, tj. S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát bez antidota

* označuje, že byl použit EPTAM místo Eradicane

aplikační dávka herbicidu: 3,36 kg/ha

herbicidní účinnost samotného EPTAMu nebo Eradicane v kondicionované půdě, tj. bez prodlužovače, je pouze 0 až 5 % potlačení plevelů

aplikační dávka prodlužovače: jak uvedeno

dobu hodnocení: 3 týdny po ošetření

půda: předem ošetřená (kondicionovaná) pro zkoušky prodlužovací účinnosti

neošetřená (nekondicionovaná) pro herbicidní screening samotných prodlužovačů

PRE = preemergentní povrchová aplikace

PPI = předseťové vpravení

Eradicane + prodlužovač

* = EPTAM + prodlužovač

kg/ha herbicidu: 3,36

kg/ha prodlužovače:

y

samotný prodlužovač

č. slouč.	0,056	1,12	2,24	4,48	4,48 kg/ha
1	70 [±]	81 [±]	87 [±]	100 [±]	7 ^e
	58	82	96	96	
	61	75	95	97	
	68	86	95	98	
	62	86	92	98	
	80	91	94	96	
	66	74	82	89	
2	21	58	74	98	0
3	28	47	65	96	0
4	25	50	85	97	0
5	40	82	92	96	0
6	26	38	65	85	0
7	12	24	44	63	0
8				34 [±]	0
9				62 [±]	0
	6 [±]	15 [±]	29 [±]	50 [±]	
10				69 [±]	0
	4 [±]	12 [±]	18 [±]	27 [±]	
11				85 [±]	0
	2 [±]	11 [±]	21 [±]	40 [±]	
12				73 [±]	0
	4 [±]	7 [±]	16 [±]	29 [±]	
13				51 [±]	0
14				38 [±]	0
15				78 [±]	34
	4 [±]	18 [±]	33 [±]	59 [±]	
16				92 [±]	57
17				100 [±]	46
18				100 [±]	69
19				81 [±]	0
	6 [±]	14 [±]	38 [±]	47 [±]	
20				89 [±]	63
21				100 [±]	46
22				94 [±]	21
	6 [±]	23 [±]	38 [±]	71 [±]	
23				61 [±]	29
24				63 [±]	14
25				92 [±]	50
26				35 [±]	0
27				47 [±]	15
28				48 [±]	8
29				66 [±]	23
30	43	51	76	96	0
31	12	36	65	84	0
32	6	19	42	55	0
33	0	5	20	36	0
34	0	2	20	52	0

18	CS 268 804 B2				
35	0	8	13	27	0
36	8	12	38	78	0
37				47	0
	29	35	46	74	
38				87	0
	68	90	92	96	
39				89	0
	77	95	95	95	
40				87	0
	70	82	92	97	
41				34	0 PRE
42				67	2
	47	55	71	82	
43				88	0
	64	77	89	95	0
44				92	0
	65	86	88	95	
45	16	32	61	81	5
46	85	96	97	97	7
	60	83	85	91	
52	13	35	40	49	0 PRE
53	77	99	99	99	0
	100	99	100	100	
54	33	40	51	79	0 PRE
55				91	0
	54	70	86	97	
56				100	0
	34	57	64	94	
57				80	0
	41	50	64	93	
58				89	5
	70	79	97	97	
59				97	0
	29	42	50	63	
				70	
60				82	0
	25	44	61	94	
61				94	0
	39	70	89	96	
62				90	0
				92	0
	20	39	75	96	
63				47	0
				53	0
64				64	30
				75	38
65				94	28
				98	55
	68	56	68	100	
66				27 ^c	0 ^c
	25	30	60	96	
67				41 ^c	0 ^c
68				49 ^c	0 ^c
69				100	0

				98	0
	100	100	100	100	
70				27 ^c	0 ^c
71				100	0
				97	0
	99	99	100	100	
72				38 ^c	0 ^c
73				54 ^c	0 ^c
74				97	
				96	0 ^c
	94	82	99	100	
75				49	0
76				31	0
77				31	0
78				22	0
79				46	0
80				35	0
81				22	0
82				47	0
83				88	0
	52	71	61	94	
84				100	0
	84	75	98	99	
85				97	6
	32	33	62	99	
86				100	62
	74	54	93	99	
87				94	0
	12	0	16	67	
88				78	0
	37	76	70	74	
89				98	0
	22	27	82	99	
90				32	0
91				89	73
92	94	98	100	100	30
93				100	0
	53	28	64	97	
94				100	35
	57	66	97	100	
95				81	0
	46	29	53	47	
96				96	79
97				96	0
	81	74	92	94	
98				93	8
	72	61	90	93	
99				82	0
	72	68	75	89	
100				94	0
	43	52	68	89	
101				34	0
	32	26	22	50	
102				91	16

20	CS 268 804 B2				
103				18	0
104				94	0
105				21	0
106				22	0
107				100	89
108				99	0
	93	99	100	100	
	75	96	99	99	
109				82	47
110				98	0
	80	86	97	100	
111				71	0
112				67	0
113				89	0
	89	87	91	99	
114				98	0
	64	93	98	98	
115				13	0
116				94	0
	71	89	99	98	
117				21	0
118				32	0
119				24	0
124				90	0
125				95	0
126				99	0
	65	62	76	77	
127				100	0
	94	98	100	99	
128				100	0
	92	99	99	95	
129				100	0
	57	63	69	91	
130				21	0
131				14	0
132				24	10

Příklad účinnosti herbicidu bez prodlužovače v kondicionované půdě vyšší než 5 %

Zkoušejí-li se herbicidní kompozice nebo kompozice herbicidu s antidotem v kondicionované půdě samotné, tj. bez prodlužovače účinnosti, je jejich herbicidní účinnost zřídka vyšší než 0 až 5 %. S použitím stejného postupu jako v uvedeném příkladu byly získány výsledky, uvedené v tabulce Ib. Jediný rozdíl oproti tabulce Ia je, že jsou tabelovány dávky samotného EPTAMU^R nebo Eradicanu^R na kondicionovanou půdu. Čísla sloučenin odpovídají číslům v tabulce sloučenin.

Tabulka Ib

Herbicidní účinnost a prodlužovací účinnost prodlužovačů účinnosti

c = průměr ze dvou zkoušek

e = průměr ze tří zkoušek

y = herbicidní účinnost samotného prodlužovače v dávce 4,48 kg/ha PPI, není-li uvedeno jinak

herbicid: Eradicane, tj. S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát, obsahující antidotum N,N-diallyldichloracetamid ve hmotnostním poměru 12 : 1

nebo

EPTAM, tj. S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát bez antidota

* označuje, že byl použit EPTAM místo Eradicane

aplikační dávka herbicidu: 3,36 kg/ha

aplikační dávka prodlužovače: jak uvedeno

doba hodnocení: 3 týdny po ošetření

půda: předem ošetřená (kondicionovaná) pro zkoušky prodlužovací účinnosti

neošetřená (nekondicionovaná) pro herbicidní screening samotných prodlužovačů

PRE = preemergentní povrchová aplikace

PPI = předseťové vpravení

č. prodlužovače	Eradicane + prodlužovač * = EPTAM + prodlužovač kg/ha herbicidu: 3,36 kg/ha prodlužovače:					y samotný prodlužovač
	0,00	0,056	1,12	2,24	4,48	4,48 kg/ha
1	6 ^c	80	88	98	94	7 ^e
	10 ^c	77	78	92	94	
47	21 ^{c*}				83 [±]	7
	10 ^c	2	16	32	72	
48	21 ^{c*}				78 [±]	21
	10 ^c	11	27	45	63	
49	21 ^{c*}				43 [±]	-
50	21 ^{c*}				70 [±]	0
	10 ^c	5	11	25	50	0
51	21 ^{c*}				96 [±]	59
	10 ^c	53	83	89	91	
120	12				99	
121	12				100	
122	12				100	
123	12				100	

Příklad 5

Zkoušky odloženého setí v předem ošetřené půdě

Tento příklad uvádí další údaje o herbicidní účinnosti reprezentativního prodlužovače účinnosti podle vynálezu a ukazuje jeho účinek na prodloužení herbicidní účinnosti tří různých thiolkarbamátových herbicidních kompozic obsahujících vždy antidotum. Účinek se pozoruje jako v příkladu 4 porovnáním potlačení plevelů po určené době od aplikace na zkušebních plochách, ošetřených kompozicí thiolkarbamátového herbicidu s antidotem, s podobnými plochami, ošetřenými stejnou kompozicí, obsahující navíc reprezentativní prodlužovač účinnosti.

V tomto příkladu se použijí tyto thiolkarbamátové herbicidy: S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát (EPTAM^R), S-ethyl-N,N-diisobutylthiolkarbamát (SUTAN^R) a S-n-propyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát (VERNAM^R). Jako antidotum se použije N,N-diallyldichloracetamid ve hmotnostním poměru (herbicid/antidotum) k EPTAMu^R 12 : 1, k SUTANu^R 24 : 1 a k VERNAMu^R 12 : 1. Jako reprezentativní prodlužovač účinnosti se v tomto příkladu použije N,N-di-3-chlorallylthiolkarbamát, tj. sloučenina č. 1 ve výše uvedené tabulce sloučenin.

A. Předběžné ošetření půdy (1. ošetření)

Hliníkové nádoby o hloubce 7,6 cm, šířce 15,24 cm a 20,32 cm se naplní písčitohlinitou půdou fy Sunol California. Do každé ze dvou ploch půdy se s pomocí míchačky betonu o objemu 18,9 l zamíchá 10 ml vodného zásobního roztoku obsahujícího 11,1 mg EPTAMu^R a 0,925 mg antidota. Zásobní roztok se připraví suspendováním 134,1 mg emulgovatelného kon-

centrátu, obsahujícího 0,80 kg/l EPTAMu^R a 0,067 kg/l N,N-diallyldichloracetamidu, ve 100 ml vody. Dávkuje se 3,36 kg/ha EPTAMu^R a 0,28 kg/ha antidota.

Dvě další plochy půdy se předběžně ošetří 10 ml roztoku obsahujícího 11,1 mg VERNAMu^R a 0,925 mg antidota. Zásobní roztok se připraví suspendováním 132,1 mg emulgovatelného koncentrátu obsahujícího 0,80 kg/l VERNAMu^R a 0,067 kg/l antidota ve 100 ml vody. Dávkuje se 3,36 kg/ha VERNAMu^R a 0,28 kg/ha antidota.

Další dvě plochy půdy se předběžně ošetří 10 ml roztoku obsahujícího 14,8 mg SUTANu^R a 0,615 mg antidota. Tento zásobní roztok se připraví suspendováním 173,7 mg emulgovatelného koncentrátu, obsahujícího 0,80 kg/l SUTANu^R a 0,034 kg/l antidota, ve 100 ml vody. Dávkuje se 4,48 kg/ha SUTANu^R a 0,19 kg/ha antidota.

Plochy půdy, ošetřené výše uvedenými thiolkarbamátovými herbicidy v kombinaci s antidoty, se umístí na 6 týdnů do skleníku při 21 až 32 °C a udržuje se na nich vlhkost lehkým zavlažováním sprinklerem. Během předběžného ošetření se plochy neosívají.

B. Ošetření herbicidem (2. ošetření)

6 týdnů po 1. ošetření, popsaném v části A, se jedna plocha z každé dvojice ploch půdy, které byly předběžně ošetřeny stejnou herbicidní kompozicí, znovu ošetří stejnou kompozicí herbicidu s antidotem zamícháním 10 ml zásobního roztoku, připraveného stejným způsobem jako v části A, do celého objemu půdy v míchačce betonu v objemu 18,9 l (aplikace PPI).

Druhá plocha z každé dvojice se ošetří tankovou směsí obsahující 10 ml zásobního roztoku, připraveného postupem podle části A, v kombinaci s 10 ml zásobního roztoku obsahujícího 3,7 mg ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamátu jako prodlužovače účinnosti. Zásobní roztok prodlužovače se připraví rozpuštěním 37 mg technického ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamátu v 5 ml acetonu, obsahujícího 2 kapky směsi polyoxyethylenových esterů sorbitanmonolaurátu, a přidáním 95 ml vody. 20 ml tankové směsi, obsahující herbicid spolu s antidotem a prodlužovačem, se předseťově vpraví do půdy pomocí míchačky betonu o objemu 18,9 l, jak uvedeno výše. Půda se pak vrátí zpět do hliníkové nádoby.

Na každé ploše půdy se ihned (0 dní odkladu) zasyje jeden řádek přibližně 50 semen ježatky kuří nohy *Echinochloa crus-galli* do hloubky 1,27 cm. Plochy půdy se lehce zavlažují a umístí se do skleníku při 21 až 32 °C. Druhý řádek ježatky kuří nohy se zasyje na každé ploše 2 dny po 2. ošetření a další řádky se zasyjí 5, 8, 12, resp. 21 dní po 2. ošetření.

4 týdny po zasetí se zaznamenávají výsledky potlačení plevelů a současně zasetých řádků. Záznamy se tedy provádějí 28. až 49. den po 2. ošetření.

Tyto výsledky jsou uvedeny v tabulce II, která ukazuje, že herbicidní účinnost všech tří thiolkarbamátových herbicidů je značně prodloužena, je-li v herbicidní kompozici zahrnut prodlužovač účinnosti. Prodlužovač, zkoušený v dávce 1,12, resp. 4,48 kg/ha v neošetřené půdě, nevykazuje vůči ježatce kuří noze řádnou herbicidní účinnost.

Tabulka II

Herbicidní účinnost při odloženém setí v předem ošetřené půdě

herbicid: S-ethyl-N,N-dipropylthiolkarbamát (EPTAM^R)

S-propyl-N,N-dipropylthiolkarbamát (VERNAM^R)

S-ethyl-N,N-diisobutylthiolkarbamát (SUTAN^R)

antidotum: N,N-diallyldichloracetamid

prodlužovač účinnosti: S-ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát (sloučenina č. 1)

doba hodnocení: 28 dní po každém zasetí ježatky kuří nohy

1. ošetření		2. ošetření po 6 týdnech				% potlačení ježatky 28. až 49. den po 2. ošetření						
herbicide	antidotum	herbicide	antidotum	prodl. dny odkladu setí								
(kg/ha)	(kg/ha)	(kg/ha)	(kg/ha)	(kg/ha)	0	2	5	8	12	21		
žádný	0	0	žádný	0	0	0	0	0	0	0	0	0
EPTAM	3,36	0,28	EPTAM	3,36	0,28	0	20	0	0	0	0	0
EPTAM	3,36	0,28	EPTAM	3,36	0,28	1,12	100	98	95	50	15	0
VERNAM	3,36	0,28	VERNAM	3,36	0,28	0	0	0	0	0	0	0
VERNAM	3,36	0,28	VERNAM	3,36	0,28	1,12	98	100	100	100	100	100
SUTAN	4,48	0,19	SUTAN	4,48	0,19	0	60	20	30	10	30	0
SUTAN	4,48	0,19	SUTAN	4,48	0,19	1,12	99	99	99	100	100	97 ⁺

Příklad 6

Zkoušky odloženého setí v neošetřené půdě

Ve všech ohledech se postupuje stejně jako v příkladu 5, avšak použitá písčitohlinitá půda fy Sunol California se nepodrobuje předběžnému ošetření podle postupu v příkladu 5A.

Opakuje se postup z příkladu 5B, avšak setí se koná 0. 7. 14. 21. a 28. den po 1., tj. jediném ošetření půdy.

Tabulka III opět ukazuje, že prodlužovač účinnosti prodlužuje životnost všech tří thiolkarbamátových herbicidů v kompozici s antidotem v půdě. Jak výše uvedeno, prodlužovač (sloučenina č. 1) nevykazuje žádnou herbicidní účinnost vůči ježatce kuří noze, je-li zkoušen v dávce 1,12, resp. 4,48 kg/ha v neošetřené půdě.

Tabulka III

Herbicidní účinnost při odloženém setí v neošetřené půdě

herbicide: S-ethyl-N,N-dipropylthiolkarbamát (EPTAM^R)

S-propyl-N,N-dipropylthiolkarbamát (VERNAM^R)

S-ethyl-N,N-diisobutylthiolkarbamát (SUTAN^R)

antidotum: N,N-diallyldichloracetamid

prodlužovač účinnosti: ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát (sloučenina č. 1)

doba hodnocení: 28 dní po každém zasetí ježatky kuří nohy

1. ošetření půdy		2. ošetření po 6 týdnech				% potlačení ježatky 28. až 49. den po 2. ošetření						
herbicide	antidotum	herbicide	antidotum	prodlužovač								
(kg/ha)	(kg/ha)	(kg/ha)	(kg/ha)	(kg/ha)	0	7	14	21	28			
žádný	0	0	žádný	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(kontrola)												
EPTAM	3,36	0,28	EPTAM	3,36	0,28	0	100	60	0	0	0	0
EPTAM	3,36	0,28	EPTAM	3,36	0,28	1,12	100	100	99	97	60	60
VERNAM	3,36	0,28	VERNAM	3,36	0,28	0	100	99	60	20	0	0
VERNAM	3,36	0,28	VERNAM	3,36	0,28	1,12	100	100	96	96	96	96
SUTAN	4,48	0,19	SUTAN	4,48	0,19	0	100	100	96	65	30	30
SUTAN	4,48	0,19	SUTAN	4,48	0,19	1,12	100	100	100	100	100	100

Příklad 7

Herbicidní účinnost ORDRAMu^R s prodlužovačem a bez prodlužovače v předem ošetřené půdě

Postupuje se podobně jako v příkladu 6 s těmito výjimkami:

- a) jako thiolkarbamát se použije S-ethylhexahydro-1H-azepin-1-karbothioát, obchodně známý jako ORDRAM^R
- b) herbicidní kompozice není antidotována
- c) půda se předem ošetřuje 10 týdnů před 2. ošetřením
- d) zásobní roztok ORDRAMu^R se připraví suspendováním 155,7 mg emulgovatelného kapalného koncentráту obsahujícího 0,72 kg/l (71,3 % hmotnostních) herbicidu ve 100 ml vody; 10 ml vodného zásobního roztoku tedy obsahuje 11,1 mg ORDRAMu^R a poskytuje aplikační dávku 3,36 kg/ha
- e) hodnocení se provádí přibližně 4 týdny po zasetí.

Tabulka IV ukazuje, že representativní prodlužovač účinnosti významně prodlužuje životnost ORDRAMu^R v předem ošetřené půdě.

Tabulka IV

Herbicidní účinnost ORDRAMu^R se sloučeninou č. 1 (ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamátem) jako prodlužovačem a bez ní

hodnocení: přibližně 4 týdny po 2. ošetření

1. ošetření	2. ošetření po 10 týdnech	% potlačení ježatky 28 dní po 2. ošetření
kontrola	kontrola	0
ORDRAM 3,36 kg/ha	ORDRAM 3,36 kg/ha	70
ORDRAM 3,36 kg/ha + prodlužovač 1,12 kg/ha	ORDRAM 3,36 kg/ha + prodlužovač 1,12 kg/ha	92

Příklad 8

Zkoušky herbicidní účinnosti s ORDRAMem^R a prodlužovačem v neošetřené půdě

Postupuje se podobně jako v příkladu 6, ale stejně jako v příkladu 7 se použije neantidotovaná kompozice ORDRAMu^R. Oproti příkladu 6 se jako zkušební plevely použijí *Cyperus esculentus* spolu s ježatkou kuří nohou, přičemž se v den ošetření (0 dní odkladu) zasadí 2 řádky hlíz *Cyperus* a 7., resp. 14. den po ošetření se zasije po řádku ježatky.

Tabulka V ukazuje, že representativní prodlužovač v dávce 1,12 kg/ha (PPI) prodlužuje herbicidní účinnost ORDRAMu^R 28., 35. a 42. den po ošetření půdy.

Tabulka V

Herbicidní účinnost ORDRAMu^R se sloučeninou č. 1 (ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamátem) jako prodlužovačem a bez ní.

ošetření	% potlačení ježatky 28 dní po zasetí (34 a 42 dní po ošetření) dny odkladu setí		% potlačení <i>Cyperus</i> <i>esculentus</i> 28 dní po ošetření a zasazení
	7	14	
kontrola	0	0	0
ORDRAM 3,36 kg/ha	80	30	60
ORDRAM 3,36 kg/ha + prodlužovač 1,12 kg/ha	95	70	85

Příklad 9

Herbicidní účinnost RO-NEETu^R s prodlužovačem a bez prodlužovače v předem ošetřené půdě

Postupuje se podobně jako v příkladu 7 s použitím S-ethyl-N-ethyl-N-cyklohexylthiol-

karbamátu, obchodně známého jako RO-NEET^R. Rozdíly oproti příkladu 7 jsou:

- a) mezi 1. a 2. ošetřením uplyne 8 týdnů
- b) na plochách se zasíjí dva řádky ježatky kuří nohy (WG) a po jednom řádku těchto plevelů:

zkratka:	latinský název:
GF	Setaria viridis
WC	Sorghum bicolor
WO	Avena fatua

c) zásobní roztok RO-NEETu^R se připraví suspendováním 149 mg emulgovatelného kapalného koncentráту obsahujícího 0,72 kg/l (74,3 % hmotnostní) herbicidu ve 100 ml vody, takže 10 ml zásobního roztoku obsahuje 11,1 mg herbicidu a poskytuje aplikační dávku 3,36 kg/ha.

Tabulka VI ukazuje, že v předem ošetřené půdě 4 týdny po ošetření má kompozice, obsahující RO-NEET^R a prodlužovač, značně větší herbicidní účinnost než kompozice, obsahující RO-NEET^R bez prodlužovače. Kompozice prodlužovač/RO-NEET^R má rovněž mírně lepší nebo srovnatelnou účinnost oproti ošetření RO-NEETem^R v neošetřené půdě.

Tabulka VI

Herbicidní účinnost RO-NEETu^R se sloučeninou č. 1 (ethyl-N,N-bis(3-chlorallyl)thiolkarbamátem) jako prodlužovačem a bez ní

doba hodnocení: 4 týdny po druhém ošetření

1. ošetření	2. ošetření	% potlačení plevelů			
		WG [*]	GF	WC	WO
kontrola	kontrola	0	0	0	0
kontrola	RO-NEET 3,36 kg/ha	97	90	96	90
RO-NEET 3,36 kg/ha	RO-NEET 3,36 kg/ha	60	65	60	60
RO-NEET 3,36 kg/ha	RO-NEET 3,36 kg/ha + + prodlužovač 1,12 kg/ha	90	99	98	100

* - průměr ze dvou řádků ježatky kuří nohy

Herbicidní kompozice podle vynálezu lze používat k potlačování růstu nežádoucí vegetace preemergentní nebo postemergentní aplikace na místě, kde je potlačení žádoucí, včetně předsetového a poseťového vpravení do půdy a povrchové aplikace. Kompozice jsou obvykle zahrnuty ve formulacích, vhodných pro snadnou aplikaci. Typické formulace obsahují další přísady nebo zředující nosiče, které jsou buď inertní nebo aktivní. Příklady těchto přísad jsou voda, organická rozpouštědla, prachové nosiče, granulované nosiče, povrchově aktivní prostředky, olej a voda, emulze voda-olej, smáčedla, dispergační činidla a emulgátory. Herbicidní formulace mají obvykle formu prachů, emulgovatelných koncentrátů, granulí a pelet nebo mikrokapslí.

Prachy jsou husté práškovité kompozice, které jsou určeny pro aplikaci v suché formě. Prachy jsou charakterizovány volnou tekutostí a rychlým usazováním, takže nemohou být snadno odváty větrem do oblastí, kde není jejich přítomnost žádoucí. Primárně obsahují účinnou látku a hustý volně tekoucí pevný nosič.

Jejich účinek je někdy zesilován přidavkem smáčedla a pro snadnost manipulace je často nutný přídatek inertního absorbujícího mlecího prostředku. Inertní nosič pro prachové kompozice podle tohoto vynálezu může být buď rostlinného nebo minerálního původu, smáčedlo je výhodně aniontové nebo neionogenní a vhodné mlecí přísady jsou minerálního původu.

Vhodnými inertními nosiči pro použití v prachových kompozicích jsou organické a anorganické prášky, které mají vysokou objemovou hustotu a volně velmi tekou. Jsou rovněž charakterizovány nízkým specifickým povrchem a slabou absorpcí kapalin. Vhodnými mlecími

přísadami jsou přírodní jíly, rozšířkové zeminy a syntetická minerální plniva odvozená od siliky nebo solikátu. Jako iontová a neionogenní smáčedla jsou nejvhodnější sloučeniny, známé jako smáčedla a emulgátory. Pevné prostředky jsou sice výhodné z hlediska snadnosti inkorporace, ale v prachových formulacích mohou být i některé kapalné neionogenní prostředky.

Výhodnými nosiči prachů jsou slídovité talky, pyroflyllit, husté kaolinové jíly, tabákový prach a mletý těžný fosforečnan vápenatý. Výhodnými mlecími přísadami jsou attapulgitový jíl, rozšířková silika, syntetická jemná silika a syntetický křemičitan vápenatý a hořečnatý.

Nejvhodnějšími smáčedly jsou sulfonáty alkylbenzenů a alkylnaftalenů, sulfatované mastné alkoholy, aminy nebo amidy kyselin, estery isothionátu sodného s kyselinami s dlouhým řetězcem, estery sulfosukcinátu sodného, sulfatované nebo sulfonované estery mastných kyselin, sulfonáty ropy, sulfonované rostlinné oleje a diterciální acetylenické glykoly. Výhodnými dispergačními prostředky jsou methylcelulosa, polyvinylalkohol, ligninsulfonáty, polymerní sulfonáty alkylnaftalenů, naftalensulfonát sodný, polymethylenbisnaftalensulfonát a natrium-N-methyl-N-(kyselina s dlouhým řetězcem)auráty.

Inertní pevné nosiče jsou v praších podle vynálezu obvykle přítomny v koncentracích asi 30 až 90 % hmotnostních z celkové kompozice. Mlecí přísada obvykle tvoří 5 až 50 % hmotnostních kompozice a smáčedlo tvoří asi 0 až 1,0 % hmotnostní kompozice. Prachové kompozice mohou rovněž obsahovat další povrchově aktivní látky, například dispergační prostředky, v koncentracích až asi 0,5 % hmotnostních a menší množství prostředků proti tvorbě koláče a antistatických prostředků. Velikost částic nosiče je obvykle v rozmezí 30 až 50 μm .

Emulgovatelné koncentráty jsou obvykle roztoky aktivních látek v rozpouštědlech nemísitelných s vodou spolu s emulgátorem. Před použitím se koncentrát ředí vodou na suspendovanou emulzi kapiček rozpouštědla.

Mezi typická rozpouštědla pro použití v emulgovatelných koncentrátech patří rostlinné oleje, chlorované uhlovodíky a s vodou nemísitelné ethery, estery a ketony.

Typickými emulgátory jsou aniontové a neionogenní povrchově aktivní látky nebo směsi těchto dvou skupin. Jako příklady lze uvést polyethoxy-alkoholy alkylů s dlouhým řetězcem nebo merkaptanů, alkylarylpolyethoxyalkoholy, sorbitanové estery mastných kyselin, estery polyoxyethylenglykolu s mastnými nebo pryskyřičnými kyselinami, kondenzáty mastných alkylolamidů, vápenaté a aminové soli sulfátů mastných alkoholů, sulfonáty ropy rozpustné v olejích nebo výhodně směsi těchto emulgátorů. Takovéto emulgátory tvoří asi 1 až 10 % hmotnostních kompozice.

Emulgovatelné koncentráty podle vynálezu jsou tedy tvořeny asi 15 až asi 50 % hmotnostními účinnými látky, asi 40 až 82 % hmotnostními rozpouštědly a asi 1 až 10 % hmotnostními emulgátory. Mohou být dále obsaženy jiné přísady, jako jsou rozlivové a adhesivní prostředky.

Granule a pelety jsou fyzikálně stabilní kompozice ve formě částic, obsahující účinnou složku lpící nebo distribuovanou uvnitř základní matrice koherentního inertního nosiče makroskopických rozměrů. Typická částice má průměr asi 1 až 2 mm. Pro snadnější uvolňování účinné látky z granule nebo pelety jsou často přítomny povrchově aktivní prostředky.

Nosič je minerálního nebo organického původu a obecně spadá do jednoho ze dvou typů: Prvním jsou pórézní, absorbující předem tvarované granule, například předem tvarovaný prosátý granulovaný attapulgit nebo tepelně expandovaný granulovaný prosátý vermikulit. Na tento nosič je možno rozprášit roztok účinné látky, který je absorbován, v koncentraci až 25 % z celkové hmotnosti. Druhým, který je rovněž vhodný pro pelety, jsou původně práškové kaolinové jíly, hydratovaný attapulgit nebo bentonitové jíly ve formě bentonitu sodného, vápenatého nebo hořečnatého. Mohou být rovněž přítomny vodorozpustné soli, na-

příklad sodné soli, k usnadnění desintegrace granulí nebo pelet v přítomnosti vlhkosti. Tyto přísady se mísí s účinnými složkami za vzniku směsí, které se granulují nebo peletizují a pak se suší a připravují se z nich formulace, kde je účinná složka rovnoměrně distribuována ve hmotě. Tyto granule a pelety je možno také vyrábět s 25 až 30 % hmotnostními účinné látky, ale častěji je pro optimální distribuci vyžadována koncentrace asi 10 % hmotnostních. Granulované kompozice podle vynálezu jsou nejvhodnější ve velikosti 15 až 30 mesh.

Povrchově aktivní látkou je obvykle běžné smáčedlo aniontového nebo neionogenního charakteru. Nejvhodnější smáčedla závisí na typu použitých granulí. Jsou-li předem tvarované granule poprašovány účinnou látkou v kapalně formě, jsou nejvhodnější neionogenní kapalná smáčedla mísitelná s rozpouštědlem. Tyto sloučeniny jsou obecně známy jako emulgátory a patří mezi ně alkylarylpolyetheralkoholy, alkylpolyetheralkoholy, polyoxyethylensorbitanové estery mastných kyselin, estery polyethylenglykolu s mastnými nebo pryskyřičnými kyselinami, kondenzáty alkylolamidů mastných kyselin, sulfonáty ropy rozpustné v oleji nebo sulfonáty rostlinných olejů nebo směsi těchto látek. Tyto prostředky obvykle tvoří až asi 5 % hmotnostních z celkové kompozice.

Jestliže se účinná složka nejprve smísí s práškovým nosičem a pak se směs granuluje nebo peletizuje, je možno opět použít kapalných neionogenních smáčedel, ale obvykle je výhodné přidat v mísicím stupni jedno z pevných práškových aniontových smáčedel. Tyto prostředky tvoří asi 0 až 2 % hmotnostní z celkové kompozice.

Výhodné granulované nebo peletizované formulace podle tohoto vynálezu tedy obsahují asi 5 až 30 % hmotnostních účinné složky, asi 0 až 5 % hmotnostních smáčedla a asi 65 až 95 % hmotnostních inertního nosiče.

Mikrokapsle sestávají z plně obalených kapiček nebo granulí obsahujících účinnou látku, kde obalujícím materiálem je inertní pórezní membrána, umožňující únik obalených látek do okolního prostředí kontrolovanou rychlostí za určenou dobu. Enkapsulované kapičky mají nejčastěji průměr 1 až 50 μm .

Obalená kapalina nejčastěji tvoří asi 50 až 95 % hmotnostních celé kapsle a může obsahovat kromě účinné složky malé množství rozpouštědla.

Enkapsulované granule jsou charakterizovány pórezními membránami, uzavírajícími otvory pórů granulovaného nosiče a zadržujícími uvnitř kapalinu, obsahující účinné složky, pro kontrolované uvolnění. Typická velikost průměru granulí je od 1 mm do 1 cm. Při agrochemickém použití je průměr granulí obvykle asi 1 až 2 mm. Podle vynálezu jsou použitelné granule, tvarované vytlačováním, aglomerací nebo tabletováním, stejně jako materiály v přirozeně se vyskytující formě. Jako příklady lze uvést vermikulit, sintrované granule jílu, kaolin, attapulgitový jíl, piliny a granulované uhlí.

Jako enkapsulační látky jsou vhodné například přírodní a syntetické kaučuky, celulosové materiály, kopolymery styren-butadien, polyakrylonitrily, polyakryláty, polyestery, polyamidy, polyurethany a škrobové xantháty.

Herbicidní kompozice podle tohoto vynálezu, obsahující thiolkarbamátový herbicid a thiolkarbamátový, thionokarbamátový, thiolkarbamátsulfonový, thiolkarbamátsulfoxidový, dithiolkarbamátový nebo karbamátový prodlužovač účinnosti a popřípadě antidotum, mohou být aplikovány do půdy řadovou injektáží s bezvodým amoniakem. Pro preemergentní injektážní aplikaci bezvodého amoniaku do půdy za zachování běžné obdělávané výměry může být herbicidní kompozice podle vynálezu zavedena do bezvodého potrubí s použitím měrného čerpadla, které umožňuje konstantní rychlost výstupu nezávislou na rychlosti výstupu bezvodého amoniaku. Dávkovací hadice herbicidní kompozice může ústít do dávkovacího potrubí amoniaku mezi měřidlem a rozdělovačem. Hloubka injektáže může být 10,2 až 12,7 cm. Injektovat herbicidní kompozice s bezvodým amoniakem je rovněž možno na neobdělávaných plochách.

V době, kdy jsou herbicidní kompozice podle vynálezu injektovány s bezvodým amoniakem, mohou být povrchově aplikovány a vpravovány jiné herbicidní produkty nebo mohou být použi-

ty postemergentní aplikace.

Každá z uvedených formulací může být připravena jako balení, obsahující jak herbicid, tak prodlužovač účinnosti spolu s dalšími složkami formulace (zředovadly, emulgátory, povrchově aktivními látkami atd.). Formulace mohou být rovněž připraveny metodou tankové směsi, při které se složky získají odděleně a smísí se na pěstebním místě. Herbicid a prodlužovač mohou být použity ve stejném typu formulace nebo každý v jiném typu, například herbicid ve formě mikrokapslí a prodlužovač ve formě emulgovatelného koncentrátu nebo naopak.

Jinou alternativou je postupná aplikace herbicidu a prodlužovače v libovolném pořadí. Tato metoda je však méně výhodná, poněvadž při současné aplikaci se získají účinnější výsledky.

Obecně je možno použít kteroukoli běžnou aplikační metodu. Místem aplikace může být půda, semena, semenáče nebo konkrétní rostliny stejně jako zaplavovaná pole. Výhodná je půdní aplikace. Prachy a kapalné kompozice mohou být aplikovány s pomocí poprašovačů, rámových a ručních postřikovačů a kombinovaných postřikovačů-poprašovačů. Kompozice mohou být rovněž aplikovány jako prachy a postřiky z letadel, poněvadž jsou účinné ve velice nízkých dávkách. Za účelem modifikace nebo potlačení růstu klíčících semen nebo vzcházejících semenáčů se například na půdu aplikují běžnými metodami prachové a kapalné kompozice a distribuují se v půdě do hloubky alespoň 1,27 cm pod povrchem půdy. Není nutné přimíchávat fytotoxické kompozice k částicím půdy. Místo toho mohou být tyto kompozice aplikovány pouhým postřikem nebo zavlažováním povrchu půdy. Fytotoxické kompozice podle tohoto vynálezu mohou být rovněž aplikovány přidáním k zavlažovací vodě, přiváděné na ošetřované pole. Tato aplikační metoda umožňuje penetraci kompozice do půdy při absorpci vody půdou. Prachové kompozice, granulované kompozice nebo kapalné formulace, aplikované na povrch půdy, mohou být pod povrchem půdy distribuovány běžnými prostředky, například diskováním, smykováním nebo mícháním.

Kompozice herbicid/prodlužovač účinnosti mohou být do půdy rovněž aplikovány skrze zavlažovací systémy. Touto metodou se kompozice přidávají přímo k zavlažovací vodě bezprostředně před zavlažováním pole. Tato metoda je použitelná ve všech geografických oblastech bez ohledu na množství srážek, poněvadž umožňuje náhradu přirozených srážek v kritických stadiích růstu rostlin. Typická koncentrace kompozice herbicid/prodlužovač účinnosti v zavlažovací vodě činí hmotnostně asi 10 až 150 ppm. Zavlažovací voda může být aplikována sprinklerovými systémy, povrchovými brázdami nebo zaplavováním. Tato aplikace se nejúčinněji provádí předtím, než plevely vyklíčí, buď časně na jaře před klíčením nebo v průběhu dvou dní po kultivaci pole.

Množství kompozice podle vynálezu, které je herbicidně účinné, závisí na charakteru potlačovaných semen nebo rostlin. Aplikační dávka účinné složky se pohybuje od asi 0,011 do asi 56 kg/ha, výhodně od asi 0,11 do asi 28 kg/ha, přičemž konkrétní množství závisí na celkových nákladech a požadovaných výsledcích. Odborníkovi je zřejmé, že kompozice vykazující nižší herbicidní účinnost vyžadují pro stejný stupeň potlačení vyšší dávku než účinnější sloučeniny.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Herbicidní kompozice, vyznačující se tím, že obsahuje jako herbicidně účinnou složku 0,2 až 30 hmotnostních dílů thiolkarbamátu obecného vzorce I



kde

R^1 je C_1 - C_6 alkyl, fenyl C_7 - C_9 fenylalkyl, C_3 - C_6 alkenyl, C_3 - C_6 halogenalkenyl nebo C_7 - C_9 fenylalkyl, mono- nebo poly-substituovaný na fenylovém kruhu halogenem,

R^2 a R^3 jsou buď nezávisle vybrány z C_1 - C_6 alkylů nebo C_5 - C_7 cykloalkylů nebo spojeny a tvoří C_4 - C_9 alkylen,

a dále obsahuje jako prodlužovač účinnosti 1 hmotnostní díl sloučeniny obecného vzorce II



kde

Y je kyslík nebo síra,

Z je kyslík nebo síra,

R^4 je C_2 - C_8 alkenyl, C_2 - C_8 alkenyl substituovaný jednou nebo více halogenovými skupinami, C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 alkyl substituovaný dioxolanylenem, kyanoskupinou, jednou nebo více hydroxyskupinami nebo C_1 - C_4 alkoxy skupinami, C_1 - C_3 alkyl substituovaný jednou, dvěma nebo třemi halogenovými skupinami, alkylthioalkyl, s celkovým počtem C-atomů 1 až 6, benzyl substituovaný jednou nebo více halogenovými nebo trifluormethylovými skupinami, C_3 - C_6 alkinyl, C_3 - C_4 alkinyl substituovaný fenylem, fenyl nebo fenyl substituovaný halogenem, jednou nebo více nitroskupinami, C_1 - C_4 alkoxy skupinou, C_1 - C_4 alkylem nebo C_1 - C_4 halogenalkylovou skupinou,

R^5 je C_2 - C_6 alkenyl substituovaný fenylem nebo jednou nebo více halogenovými skupinami, C_2 - C_6 alkenyl, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 alkyl substituovaný jednou nebo více halogenovými skupinami nebo C_3 - C_6 alkinyl,

R^6 je vodík, C_2 - C_6 alkenyl substituovaný fenylem nebo jednou nebo více halogenovými nebo C_1 - C_4 alkoxy skupinami, C_2 - C_6 alkenyl, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 alkyl substituovaný C_3 - C_6 cykloalkylem nebo jednou nebo více halogenovými skupinami, C_3 - C_6 alkinyl, furfuryl nebo benzyl,

s těmito výjimkami:

je-li Y síra, Z kyslík, R^4 allyl, 2-methylallyl, 2-butenyl, 3-chlorallyl nebo n-butyl a R^5 allyl, pak R^6 je jiné než propyl nebo butyl,

je-li Y síra, Z kyslík, R^4 buď C_1 - C_5 alkyl, substituovaný benzyl, C_3 - C_6 halogenalkyl, 2-chloretyl, methylthioethyl, nebo propargyl a R^5 C_1 - C_5 alkyl, pak R^6 je jiné než C_1 - C_6 alkyl, a

je-li Y síra a Z kyslík, R^4 allyl, 3-chlorallyl, ethyl, n-butyl, methoxymethyl nebo ethoxymethyl, pak R^5 a R^6 nejsou současně allyl.

2. Herbicidní kompozice podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako herbicidně účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R^1 je C_1 - C_6 alkyl, allyl nebo halogenallyl, R^2 je C_1 - C_6 alkyl, R^3 je C_1 - C_6 alkyl nebo C_5 - C_7 cykloalkyl.

3. Herbicidní kompozice podle bodu 2, vyznačující se tím, že jako herbicidně účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I, kde R^1 je C_1 - C_6 alkyl, R^2 je C_1 - C_6 alkyl a R^3 je C_1 - C_6 alkyl nebo cyklohexyl.

4. Herbicidní kompozice podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako herbicidně účinnou složku obsahuje S-ethyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát, S-ethyl-N-ethyl-N-cyklohexylthiolkarbamát, S-ethyl-N,N-diisobutylthiolkarbamát, S-n-propyl-N,N-di-n-propylthiolkarbamát nebo S-ethylhexahydro-1H-azepin-1-karbothioát.

5. Herbicidní kompozice podle bodu 4, vyznačující se tím, že jako prodlužovač účinnosti obsahuje ethyl-N,N-bis-(3-chlorallyl)thiolkarbamát. ,