

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 144 076

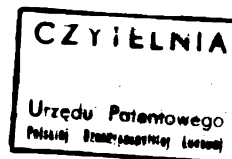
**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 84 08 23 (P. 249318)

**Pierwszeństwo: 83 08 24 Stany
Zjednoczone
Ameryki**

Zgłoszenie ogłoszono: 86 01 14

Opis patentowy opublikowano: 89 03 31



**Int. Cl.⁴ A01N 47/12
A01N 43/76**

Twórcy wynalazku: Edmund Jeremiah Gaughan, Eugene Gordon Teach

Uprawniony z patentu: Stauffer Chemical Company, Westport (Stany Zjednoczone Ameryki)

ŚRODEK CHWASTOBÓJCZY

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy o zdolności obniżania szkód w uprawach powodowanych chwastobójczymi tiokarbaminianami zawierający odpowiednie antydotum na herbicydy.

Znane są chlorowcoacylooksazolidyny działające jako antydotum na herbicydy. W następujących opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3 959 304, 3 989 503, 4 124 372, 4 186 130, 4 236 011, 4 243 811, 4 259 500, 4 268 677, 4 269 986, 4 299 964, 4 319 031, 4 350 517 i 4 354 867 opisano oksazolidyny działające jako antydotum, z których żadna nie zawiera podstawowej lub niepodstawionej grupy fenylowej w pozycji 5 pierścienia oksazolidyny. W opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 4 072 688 i 4 322 240 opisano chloroacylooksazolidyny działające jako antydotum na herbicydy, w których w pozycji 5 pierścienia oksazolidyny może występować niepodstawiona grupa fenylowa, zaś podstawiona grupa fenylowa może być ewentualnie podstawiona podstawnikiem w pozycji 2. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 249 931 opisano, między innymi oksazolidynami działającymi jako antydotum, chlorowcoacylooksazolidyny, w których ewentualnymi podstawnikami pierścienia oksazolidyny w pozycji 2 są p-chlorofenyl lub p-bromofenyl, zaś w pozycji 5 ewentualnym podstawnikiem jest grupa alkoksy- lub alkilotiometylowa, natomiast w opisie nr 4 249 932 opisano 5-podstawione 3-chlorowcoalkilooksazolidyny, które w pozycji 5 pierścienia oksazolidyny podstawione są grupą fenoksymetylową.

Natomiast w żadnym z powyższych opisów patentowych nie ujawniono chlorowcoacylooksazolidyn, które w pozycji 5 posiadają podstawioną grupę fenylową.

Herbicydy są związkami, które niszczą lub modyfikują rozwój roślin na przykład powodują marnienie, opóźnienia rozwoju, defoliację, wysuszenie, regulację, zatrzymanie w rozwoju, krzewienie się, przyspieszanie kiełkowania i karłowacenie. Określenie roślina dotyczy wszystkich części rośliny łącznie z nasionami, siewkami, sadzonkami, korzeniami, bulwami, łodygami, liśćmi

1 owocami. Rozwój rośliny obejmuje wszelkie fazy rozwoju od kiełkowania nasion do naturalnego lub wywołanego sztucznie obumarcia rośliny.

Herbicydy na ogół stosuje się do zniszczenia lub wypłcenia chwastów. Środki te zdobyły sobie duże powodzenie, ponieważ wykazano, że mogą zwiększyć wydajność upraw i obniżyć koszty zbiorów. Herbicydy tiokarbaminianowe są szczególnie skuteczne w niszczeniu chwastów typu traw, które niekorzystnie wpływają na szereg różnych upraw, na przykład na jęczmień, kukurydzę, bawełnę, soczewicę, orzeszki ziemne, groch, ziemniaki, soję, szpinak, tytoń i pomidory. Często skuteczne stosowanie tych herbicydów wymaga dodania antydotum, w celu zwiększenia tolerancji upraw na herbicydy.

Najpopularniejsze metody stosowania herbicydów obejmują wprowadzenie ich do gleby przed siewem lub sadzeniem, wprowadzenie na grzędy na nasiona i do otaczającej gleby, przedwschodowe traktowanie powierzchni zasianej gleby i powschodowe traktowanie roślin i gleby.

Producenci środków chwastobójczych na ogół zalecają dawki i stężenia obliczone tak, aby w maksymalnym stopniu zniszczyć chwasty, dawkowanie waha się w zakresie 0,0112-56 kg/ha i zazwyczaj wynosi 0,112-28 kg/ha. Określenie chwastobójczo skuteczna ilość oznacza taką ilość środka chwastobójczego, która niszczy lub modyfikuje rozwój roślin. Rzeczywista ilość stosowana zależy od wielu czynników, na przykład wrażliwości danego chwastu jak i ogólnych kosztów.

Mimo, że wiele herbicydów jest bezpośrednio toksycznych wobec licznych chwastów, wiadomo, że działanie tych herbicydów wobec ważnych upraw roślinnych jest bądź nieselektywne bądź nie całkowicie selektywne.

Tak więc wiele herbicydów uszkadza nie tylko niszczone chwasty, ale również w większym lub mniejszym stopniu uprawy pożądanych roślin. Prawda ta dotyczy wielu związków o działaniu chwastobójczym, które zdobyły uznanie i są dostępne w handlu. Tego typu herbicydami są triazyny, pochodne mocznika, chlorowcowane acetanilidy, karbaminiany, tiokarbaminiany, sulfotlenki tiokarbaminianów, pirolidony i podobne. Niektóre przykłady takich związków podano w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2 891 855, 2 913 237, 3 037 853, 3 175 897, 3 185 720, 3 198 786, 3 442 945, 3 582 314, 3 780 090, 3 952 056, 4 110 105 i 3 257 190.

Działanie uboczne jakim jest uszkadzanie hodowanych upraw przez różne herbicydy jest szczególnie uciążliwe. Herbicydy tiokarbaminianowe mogą czasami spowodować deformację i zahamowanie rozwoju roślin uprawnych. Taki nienormalny rozwój upraw roślinnych powoduje straty wydajności zbiorów.

Opisane są wcześniejsze próby obejścia tego problemu. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 131 509 oraz nr 3 564 768 opisano traktowanie nasion upraw pewnymi tzw. hormonalnymi środkami antagonistycznymi. Środki ochrony, jak również herbicydy, w tych znanych sposobach w większości są specyficzne względem pewnych uprawianych gatunków roślin lub mają charakter środków antagonistycznych. Znane środki antagonistyczne nie dawały znaczących pozytywnych rezultatów. Wyżej wymienione opisy patentowe wyszczególniają przykłady i opisują traktowanie nasion za pomocą związków z różnych klas chemicznych ale nie sugerują niniejszego wynalazku. Inne antydotum na środki chwastobójcze ujawniono w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 021 224 i 4 021 229.

Dokładny mechanizm za pomocą którego antydotum redukuje szkody herbicydowe w uprawach nie został ustalony. Związek antydotum może być lekiem, środkiem, który wywiera swój wpływ, który zabezpiecza lub środkiem antagonistycznym. W niniejszym opisie przez antydotum należy rozumieć związek, który działa jako środek nadający herbicydowi selektywność tzn. utrzymuje fitotoksyczność wobec chwastów a redukuje ją lub powoduje brak fitotoksyczności wobec roślin uprawnych. Określenie ilość zapobiegawczo skuteczna oznacza ilość związku antydotum, który przeciwdziała fitotoksyczności herbicydu wobec pożądanej uprawy.

Ostatnio stwierdzono, że nowe N-podstawione-5-/podstawione fenylo/-1,3-oksazolidyny stanowią skuteczne antydota chroniące różne uprawy od szkód wywołanych przez herbicydy tio-karbaminianowe. Takie działanie zabezpieczające zmniejszające uszkodzenia upraw i zwiększające tolerancję upraw na herbicydy ujawniają się, gdy herbicydy i antydota stosowane są różnymi sposobami, na przykład niezależnie od siebie lub zmieszane razem ze sobą lub w połączeniu z innymi związkami.

W środku według wynalazku jako antydotum stosuje się N-podstawione-5-/podstawione fenylo/-1,3-oksazolidyny, o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę C_1-C_{10} chlorowcoalkilową, C_1-C_{20} alkilową, C_1-C_6 cykloalkilową, C_1-C_6 chlorowcoalkenylową lub C_1-C_6 alkilotio, X oznacza grupę C_1-C_4 alkilową, C_1-C_4 alkoksylową, C_1-C_4 chlorowcoalkilową lub atom chlorowca a n jest równe 1-5, z tym, że gdy X oznacza grupę trifluorometylową, R nie oznacza grupy 3-chloropropylowej.

Korzystnymi antydotami tej klasy są N-chlorowcoacylo-5-/podstawione fenylo/-1,3-oksazolidyny, które mają grupy acylowe, w których R oznacza grupę C_1-C_4 chlorowcoalkilową, C_1-C_4 alkilową, C_1-C_4 cykloalkilową, C_1-C_4 chlorowcoalkenylową i C_1-C_4 alkilotio, podstawniki grupy fenylovej X oznaczają grupy C_1-C_2 alkilową, C_1-C_2 alkoksylową, C_1-C_2 chlorowcoalkilową, atom chloru, bromu lub fluoru a n jest równe 1, 2 lub 3.

Korzystniejszymi związkami są te, w których R oznacza grupy metylową lub etylową mono- lub tri- podstawioną atomem chlorowca a X oznacza grupę metylową metoksylową atom chlorowca lub grupę trifluorometylową zaś n jest równe 1-3.

Jeszcze korzystniejsze są związki, w których R oznacza grupę mono- lub di-chlorometylową, X oznacza grupę p-chloro, p-metylo, m- lub p-metoksy lub m-trifluorometylową a n jest równe 1 lub 3.

Najkorzystniejszymi są te, w których R oznacza grupę dichlorometylową, X oznacza grupę p-metoksy lub m-trifluorometylową a n jest równe 1.

Środek według wynalazku zawiera dwuskładnikowy układ chwastobójczy obejmujący: (a) chwastobójczo skuteczną ilość związku tiokarbaminianowego o wzorze 2, w którym R_1 oznacza grupę alkilową o 1-6 atomach węgla, R_2 oznacza grupę alkilową o 1-6 atomach węgla, lub cykloalkilową o 3-8 atomach węgla, zwłaszcza cykloheksylową lub R_1 i R_2 tworzą razem nierozróżnialne części pojedynczego pierścienia alkilenowego o 4-10 atomach węgla zaś R_3 oznacza grupę alkilową o 1-6 atomach węgla, chlorowcoalkilową, w której chlorowiec oznacza atom chloru, bromu lub jodu, grupę alkenylową o 2-6 atomach węgla, chlorowcoalkenylową, w której chlorowiec oznacza atom chloru, bromu lub jodu oraz grupę alkenylową o 2-6 atomach węgla, grupę benzylową i chlorowco podstawioną grupę benzylową, w której chlorowiec oznacza atom chloru, bromu lub jodu, oraz (b) niefitotoksyczną zabezpieczającą skuteczną ilość związku o wzorze 1 w którym R oznacza grupę C_1-C_{10} chlorowcoalkilową, C_1-C_{20} alkilową, C_1-C_6 cykloalkilową, C_1-C_6 chlorowcoalkenylową, lub C_1-C_6 alkilotio, X oznacza grupę C_1-C_4 alkilową, C_1-C_4 alkoksylową, C_1-C_4 chlorowcoalkilową lub atom chlorowca a n jest równe 1-5, z tym, że gdy X oznacza grupę trifluorometylową R nie oznacza grupy 3-chloropropylowej oraz zawiera nośnik i/lub rozcieńczalnik i ewentualnie substancje pomocnicze.

Korzystnymi tiokarbaminianami w takich kompozycjach są te, w których R_1 i R_3 oznaczają grupy C_1-C_6 alkilowe a R_2 oznacza bądź grupę C_1-C_6 alkilową lub C_1-C_6 cykloalkilową. Najkorzystniejszymi tiokarbaminianami są tiokarbaminian N,N-dipropylu S-propylu, tiokarbaminian N,N-dipropylu S-etylu, tiokarbaminian N,N-diizobutyłu S-etylu i tiokarbaminian N-etylu-N-cykloheksylu-S-etylu.

Środek według wynalazku stosuje się do niszczenia niepożądanego rośliności i zmniejszania szkód powodowanych przez herbicydy tiokarbaminianowe w uprawach przez wprowadzanie do miejsc, w których pożądanego jest zniszczenie chwastów związku o wzorze 1, w którym R oznacza grupę C_1-C_{10} chlorowcoalkilową, C_1-C_{20} alkilową, C_1-C_6 cykloalkilową, C_1-C_6 chlorowcoalkenylową lub C_1-C_6 alkilotio, X oznacza grupę C_1-C_4 alkilową, C_1-C_4 alkoksylową, C_2-C_4 chlorowcoalkilową

lub atom chlorowca a n jest równe 1-5, z tym, że gdy X oznacza grupę trifluorometylową, R nie oznacza grupy 3-chloropropylowej.

Przez miejsca, w których przeprowadza się niszczenie chwastów i redukcję szkód herbicydowych w uprawach należy rozumieć glebę, nasiona siewki i rośliny.

Związki - antydota stosowane w kompozycjach według wynalazku sporządza się jedną z następujących metod:

Odpowiedni benzaldehyd poddaje się reakcji z cyjankiem trimetylosililu (TMSON) do wytworzenia adduktu. Addukt ten następnie redukuje do podstawionego fenyloaminoalkoholu.

Pośrednie oksazolidyny sporządza się przez kondensację aminoalkoholu z ketonem dimetylowym we wrzącym toluenie przy ciągłym oddzieleniu wody. Metoda taka w ogólnych zarysach została opisana przez Bergmanna i in. W.J.A.C.S. 75:385 (1953). Roztwory te stosowane są następnie do sporządzania związków o wzorze 1.

Pośrednią oksazolidynę poddaje się następnie reakcji z odpowiednim halogenkiem kwasowym w obecności akceptora chlorowcowodoru, takiego jak trietyloamina, do wytworzenia pożądanej N-chlorowcoacylo-5-/podstawionej fenylo/oksazolidyny. Przerób i oczyszczanie przeprowadza się standardowymi metodami ekstrakcji, destylacji lub krystalizacji.

W opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 4 038 284 i 4 219 655 opisano wytwarzanie innych N-acylopodstawionych oksazolidyn.

Związki stosowane w środku według wynalazku i ich wytwarzanie bardziej szczegółowo zilustrowano w następujących przykładach. Za przykładami podano zestawienie związków, które sporządza się postępując tak jak w przykładach. Numery przypisano związkom w celu ich identyfikacji i stosowane są one w całym opisie.

P r z y k ł a d 1. Wytwarzanie 2,2-dimetylo-3/dichloroacetylo/-5-/p-metoksyfenylo/-1,3-oksazolidyny.

1. Wytwarzanie adduktu p-metoksybenzaldehydu i cyjanku trimetylosililu przedstawiono na schemacie 1.

10,9 g (0,11 mola) TMSCN zawierającego około 5 mg trifenylofosfiny wkroplono w trakcie mieszania w atmosferze argonu do 13,6 g (0,10 mola) p-metoksybenzaldehydu. Temperatura wzrosła o 4-5°C. Mieszaninę mieszano przez 45 minut, a następnie próbkę pobrano do analizy za pomocą chromatografii gazowej, która wykazała około 11% produktu. Mieszaninę mieszano następnie przez noc w temperaturze otoczenia. Rano analiza wykazała 64% produktu i 33% nieprzereagowanego aldehydu.

Mieszaninę ogrzewano do temperatury około 80°C przez dwie godziny. Chromatografia gazowa wykazała 78% produktu i 18% aldehydu. Dodano 1 ml TMSCN i śladową ilość trimetylofosfiny i ogrzano następnie mieszaninę do temperatury 70-80°C przez dwie godziny. Analiza za pomocą chromatografii gazowej wykazała 83% produktu.

Mieszaninę reakcyjną odstawiono następnie na dwa dni w temperaturze pokojowej. Wówczas dodano następnie 3 ml TMSCN i ślady trifenylofosfiny. Ogrzewano mieszaninę przez dwie godziny w celu utrzymania temperatury w zakresie 70-80°C. Dodano 2 ml TMSCN i podniesiono temperaturę do 130-140°C utrzymując ją przez następne 2,5 godziny. Procentowy obszar chromatografii gazowej wykazał zawartość produktu 99%. Mieszaninę reakcyjną odparowano pod próżnią otrzymując produkt w postaci czerwono-żółtej cieczy. Wydajność wyniosła 22,7 g (96,6%). Widma IR oraz NMR były zgodne z oczekiwanymi dla danej struktury.

2. Wytwarzanie 1-/p-metoksyfenylo/-2-aminometanolu przedstawiono na schemacie 2.

13 g (0,055 mola) produktu z etapu 1, eteru cyjanohydryno trimetylosililowego, w 30 ml suchego eteru etylowego wkroplono do zawiesiny 2,5 g (0,067 mola) wodorku litowo-glinowego w 120 ml tego samego rozpuszczalnika. W trakcie dodawania mieszaninę utrzymywano w stanie spontanicznego wrzenia. Następnie mieszaninę mieszano przez 1,5 godziny w temperaturze pokojowej.

Ostrożnie wkroplono 2,43 ml wody, 2,43 ml 15% wodnego roztworu wodorotlenku sodu a następnie 7,35 ml wody do mieszaniny reakcyjnej, którą w trakcie dodawania rozcieńczono przez dodanie dalszego eteru. Mieszaninę odsączono. Placek filtracyjny przemyto eterem i chlorkiem metylenu. Połączony przesącz i popłuczyny przemyto solanką a następnie warstwę wodną wyekstrahowano eterem. Fazę organiczną osuszono nad Na_2SO_4 . Rozpuszczalniki usunięto pod próżnią.

Struktura oczekiwanego produktu została potwierdzona widmem NMR. Produkt miał postać woskowatego ciała stałego o procentowym obszarze w chromatografii gazowej 94,5%. Wydajność wynosiła 5,3 g (57,6%).

3. Wytwarzanie 2,2-dimetylo-3-/dichloroacetylo/-5-/p-metoksyfenylo/-1,3-oksazolidyny przedstawiono na schemacie 3.

2,5 g acetonu dodano do 4,8 g (0,029 mola) produktu aminoalkoholowego z etapu 2 w 40 ml toluenu. Mieszaninę utrzymywano we wrzeniu pod ciśnieniem 2,6-5,3 kPa w temperaturze około 80° z nasadką Dean-Starka do odbioru wody i chłodnicą zwrotną, aż do odebrania około 0,4 ml wody. Roztwór osuszono nad Na_2SO_4 do końcowej objętości 57 ml.

Do 42,4 ml roztworu powyższego produktu oksazolidynowego dodano 2,1 g trietyloaminy. Do roztworu oksazolidyny w temperaturze około 0°C wkroplono 2,9 g chlorku dichloroacetylu w 8 ml toluenu. Mieszaninę mieszano przez 3 godziny i odsączono, przesącz przemyto wodą, roztworem wodorowęglanu sodu, solanką i osuszono nad MgSO_4 . Rozpuszczalnik odparowano pod próżnią. Produkt był w postaci brązowego ciała półstałego. Wydajność wynosiła 5,0 g (79,4%). Struktura została potwierdzona widmami IR oraz NMR.

P r z y k ł a d II. Wytwarzanie 2,2-dimetylo-3-/dichloroacetylo/-5-/p-chlorofenylo/-1,3-oksazolidyny.

10 ml toluenu i 2,0 g trietyloaminy dodano do 16,8 ml odpowiedniego roztworu oksazolidyny (4,2 g 0,02 mola) w toluenie, sporządzonego według etapów 1-3 przykładu I. Do mieszaniny tej dodano roztwór 2,7 g chlorku dichloroacetylu w 10 ml toluenu w temperaturze w zakresie $0-5^\circ\text{C}$. Mieszaninę przerabiano tak jak w etapie 4 przykładu I. Produkt miał temperaturę topnienia $95-100^\circ\text{C}$. Wydajność wynosiła 4,2 g (65,1%). Struktura została potwierdzona widmami IR i NMR.

P r z y k ł a d III. Wytwarzanie 2,2-dimetylo-3-/chloroacetylo/-5-/p-metylofenylo/-1,3-oksazolidyny.

Do 12 ml roztworu toluenowego zawierającego 0,0157 mola 2,2-dimetylo-5-/p-metylofenylo/-1,3-oksazolidyny (sporządzonej według etapów 1-3 przykładu I) dodano dodatkowe 75 ml toluenu. W temperaturze -5°C dodano 1,25 ml (0,0157 mola) chlorku chloroacetylu, a następnie dodano 1,25 ml (0,0157 mola) trietyloaminy w tej samej temperaturze. Mieszaninę mieszano i pozostawiono do wyrównania temperatury z temperaturą otoczenia. Mieszaninę przemyto roztworem wodorowęglanu sodu, wodą a następnie osuszono nad Na_2SO_4 . Rozpuszczalnik usunięto pod próżnią. Produkt miał postać oleju o $n_D^{30}=1,5382$. Wydajność wynosiła 3,7 g (88%). Struktura została potwierdzona za pomocą widma IR.

P r z y k ł a d IV. Wytwarzanie 2,2-dimetylo-3-/trichloroacetylo/-5-/p-metylofenylo/-1,3-oksazolidyny.

Oksazolidynę tę sporządzono tak jak w przykładzie I. Jako środek acylujący stosowano chlorek trichloroacetylu (1,75 ml, 0,0157 mola). Otrzymano produkt w postaci brązowego ciała stałego o temperaturze topnienia $105-107^\circ\text{C}$. Wydajność 4,4 g (83,3%). Strukturę potwierdzono za pomocą widma IR.

T a b l i c a 1
wzór 1

Numer związku	x_n	R	n
1	4-metoksy	-CHCl ₂	1
2	2,4-dichloro	-CHCl ₂	2
3	4-chloro	-CHCl ₂	1
4	3-trifluorometylo	-CHCl ₂	1
5	4-metylo	-CH ₂ Cl	1
6	4-metylo	-CHCl ₂	1
7	4-metylo	-CCl ₃	1
8	4-metylo	-/CH ₂ / ₃ Cl	1
9	2,4-dimetylo	-CHCl ₂	2
10	4-chloro	-/CH ₂ / ₂ Br	1
11	4-chloro	-CH ₂ Cl	1
12	3-trifluorometylo	-CH ₂ Cl	1
13	3-trifluorometylo	-G CH ₂ Br	1
14	3-trifluorometylo	cyklopropyl	1
15	3-trifluorometylo	-CH ₂ Br	1
16	3-trifluorometylo	-/CH ₂ / ₁₄ CH ₃	
17	3-trifluorometylo	-SC ₃ H ₇	1
18	3,4,5-trimetoksy	-CH ₂ Br	3
19	3,4,5-trimetoksy	-CHCl ₂	3
20	3,4,5-trimetoksy	-G CCl ₂ Cl	3

B a d a n i a. Roztwory środków chwastobójczych sporządzono przez rozcieńczenie wymaganej ilości każdego herbicydu w wodzie lub w mieszaninie 1:1 wody i acetonu. Przykładowe roztwory kompozycji oraz stosowane dawki podano w tablicy 2.

T a b l i c a 2
Wyjściowe roztwory herbicydów

Nazwa herbicydu	Kompozycja			Dawkowanie	
	herbicyd (mg)*	woda (ml)	aceton (ml)	ml/skrzynkę**	kg/ha
VERNAM ^R 6,7 LE	546	500	0	4	1,12
N,N-dipropylotio-karbaminian S-propylu	3276	500	0	4	1,12

Preparat VERNAM^R 6,7 LE zawiera około 80% aktywnego herbicydu.

*Ilość wagowa odnosi się do mg preparatu.

** Skrzynka ma wymiary 15,11 cm x 24,13 cm. Około 4 mg/skrzynkę odpowiada 1,12 kg/ha

Herbicyd bądź wprowadzano do gleby przed sadzeniem bądź stosowano do gleby po sadzeniu a przed wejściem roślin. W niektórych przypadkach zastosowania przed sadzeniem herbicyd wprowadzano do gleby sam a na grzedy stosowano oddzielnie antydotum. W innych, roztwór herbicydu przed wprowadzaniem do gleby mieszano w zbiornikach z roztworem antydotum.

Metody te zaznaczono w tablicy następującymi skrótami:

PPI - stosowanie przed zasadzeniem

PPI - TM stosowanie przed sadzeniem herbicydu wymieszanego w zbiorniku z antydotum

PES - powierzchniowe stosowanie przedwschodowe.

Roztwory wyjściowe każdego związku antydotum w pożądanym stężeniu sporządzano przez rozcieńczenie wymaganych ilości acetonem.

Roztwory antydotum stosowano na glebę bądź powierzchniowo na grządki bądź przez wprowadzenie do gleby przed sadzeniem. We wszystkich przypadkach stosowania przez wprowadzenie do gleby przed sadzeniem, antydotum mieszano w zbiorniku z herbicydem. Metody te oznaczono następującymi skrótami w tablicy:

IF - powierzchniowe stosowanie antydotum na grzedy,

PPI - TM - wprowadzenie antydotum wymieszanego w zbiorniku z herbicydem przed sadzeniem.

Przy stosowaniu na grzedy, z każdej skrzynki usunięto i zachowano 473 cm³ próbkę gleby zawierającą uprzednio dodany herbicyd. Po wyrównaniu i zrobieniu bruzd, nasiona gatunków uprawowych i chwastów sadzono na głębokości 1,27 cm. Każdą skrzynkę przedzielono na pół przegrodą drewnianą. Wyjściowy roztwór antydotum rozpylono bezpośrednio na posadzone nasiona w odkrytych bruzdach z jednej strony przegrody. Nasiona w całej skrzynce przykryto następnie usuniętą uprzednio glebą. Sekcje nietraktowane antydotum w skrzyniach porównywano dla zaobserwowania różnic, które mogłyby wskazać na przemieszczanie się antydotum przez glebę na boki.

Skrzynki kontrolne zawierające uprawy traktowano tylko herbicydem. Wszystkie skrzynie umieszczono w cieplarni na ławach, gdzie utrzymywano temperaturę w zakresie 21,1-32,2°C. W miarę potrzeby, dla zapewnienia dobrego rozwoju rośliny, skrzynie nawadniano przez skrapianie.

Wszystkie gleby stosowane do opisanych tutaj prób były glebami piaszczysto gliniastymi, traktowanymi 50 częściami na milion każdym spośród dostępnych w handlu środków grzybobójczych, N-[[trichlorometylo/tio]-4-cyklohekseno-1,2-dikarboksyimidem i nawozem 17-17-17, który zawierał po 17% wagowych równoważników azotu, pięciotlenku fosforu i tlenu potasu.

Określenie wielkości uszkodzeń przeprowadzano w 4 tygodnie po zastosowaniu antydotum. Skuteczność antydotum oznaczano przez wizualne porównanie uszkodzenia uprawy w skrzyniach poddanych badaniu, w stosunku do skrzyń kontrolnych.

Traktowanymi uprawami stosowanymi początkowo w screeningu przy oznaczaniu zmniejszenia szkód herbicydowych były sorgo, pszenica, bawełna, ryż, jęczmień, kukurydza i soja. Związek badano również wobec następujących chwastów: chwastnica jednostronna (*Echinochloa crusgalli*), włośnica (*Stearia viridis*), głuchy owies (*Avena fatua*) i trzcina (*Sorghum bicolor*).

Antydota badano z następującymi herbicydami:

VERNAM^R - N,N-dipropylo tiokarbaminian S-propylu

EPTC^R - N,N-dipropylo tiokarbaminian S-etylu

RO-NEET^R - S-etylo-N-etylo tiokarbaminian N-cykloheksylu

SUTAN^R - S-etylo tiokarbaminian N,N-diizopropylu.

Wyniki podano w tablicy 3 i 4 z pomocą cyfr oddzielonych pochyłą kreską np. *10/65. Pierwsza cyfra oznacza % doznanego uszkodzenia przez wskazany gatunek uprawy lub chwastu przy traktowaniu zarówno antydotum jak i herbicydem w podanych dawkach. Druga cyfra oznacza % doznanego uszkodzenia przez uprawy lub chwasty przy traktowaniu samym herbicydem w podanej dawce. Tak więc cyfry oznaczają gatunki traktowane antydotum/nietraktowane antydotum.

Gwiazdka * przed cyfrą oceny w tablicy 3 wskazuje, że antydotum było aktywne redukując szkody herbicydowe w uprawach. Podwójna gwiazdka ** po cyfrze wskazuje, że ocena była średnią z dwóch prób.

Wszystkie dawki, zarówno dla herbicydu jak i dla antydotum podano w kg/ha.

Ocena uszkodzeń. Szkody w uprawach (tablica 3) lub chwastach (tablica 4) przedstawiono jako % szkód wyrządzonych roślinom w porównaniu z oceną stanu całkowicie nieuszkodzonych roślin w skrzyniach kontrolnych nie traktowanych ani herbicydem ani antydotum. Szkoda wyrządzona roślinie stanowi funkcję liczby roślin uszkodzonych i zakresu uszkodzeń każdej rośliny. Ocenę przeprowadzono w 4 tygodnie po stosowaniu samego herbicydu lub herbicydu w połączeniu z antydotum.

Tablica 4 przedstawia, że antydotum nie działa na chwasty tzn., że szkody wyrządzone chwastom utrzymują się nawet w obecności związku antydotum.

Wyniki prób. Związki o wzorze 1 stosowane w środku według wynalazku wykazują dobre działanie zabezpieczające w stosunku do różnych upraw, zwłaszcza sorgo i kukurydzy. Użycie związku antydotum, jak przedstawiono w tablicy 4, nie wpływa na obniżenie szkód herbicydowych wobec chwastów.

Środek chwastobójczy według wynalazku zawiera składniki aktywne w takiej postaci w jakiej będą bezpośrednio stosowane na uprawy i chwasty. Składnik aktywny oznacza tutaj materiał wchodzący w skład receptury. Składnikiem aktywnym może być związek antydotum sam bądź kompozycja herbicydu i związku antydotum. Celem stosowania środka jest wprowadzenie dogodną metodą składnika aktywnego do miejsca, w którym pragnie się ustanowić selektywność herbicydową. Przez miejsce należy rozumieć glebę, nasiona, siewki i rośliny.

Środek według wynalazku ma postać pyłu, proszku zawiesinowego, granulek, roztworów i koncentratów do emulgowania. Pyłami są swobodnie przesypujące się sproszkowane kompozycje zawierające składnik aktywny zaimpregnowany na drobnoziarnistym nośniku. Wielkość cząstek nośnika wynosi zazwyczaj w przybliżeniu 30-50 mikrometrów. Przykładami odpowiednich nośników są talk, bentonit, ziemia okrzemkowa i pirofilit. Kompozycja zazwyczaj zawiera do 50% składnika aktywnego. Można również dodawać środków przeciw zbrylaniu i elektryzowaniu się. Pyły mogą być stosowane przez rozpylanie ręczne za pomocą wysięgników i z samolotów.

Proszki zawiesinowe są preparatami mało rozdrobnionymi zawierającymi drobnoziarnisty nośnik zaimpregnowany składnikiem aktywnym i dodatkowo jeden lub kilka środków powierzchniowo czynnych. Środek powierzchniowo czynny powoduje szybkie zdyspersgowanie proszku w środowisku wodnym do postaci trwałej, dającej się rozpylać zawiesiny. Można stosować wiele różnych środków powierzchniowoczynnych, na przykład długołańcuchowe alkohole tłuszczowe i sole metali alkalicznych siarczanowanych alkoholi tłuszczowych, sole kwasów sulfonowych, estry długołańcuchowych kwasów tłuszczowych, alkohole wielowodorotlenowe z wolnymi grupami alkoholowymi, omega podstawione glikole polietylenowe o stosunkowo długich łańcuchach. Wykaz środków powierzchniowo czynnych odpowiednich do stosowania w preparatach rolniczych można znaleźć w Wade Van Valkenburg, Pesticide Formulations (Maecel Dekker, Inc. N.Y. 1973, str. 79-84).

Granulki zawierają składnik aktywny zaimpregnowany na drobnoziarnistym obojętnym nośniku o wielkości średnicy cząstek około 1-2 mm. Granulki można sporządzić przez rozpylanie roztworu składnika aktywnego w lotnym rozpuszczalniku na granulowany nośnik. Przykładami odpowiednich nośników do wytwarzania granulek są glina, wermikulit, trociny lub węgiel granulowany.

Koncentraty ulegające emulgowaniu składają się z roztworu olejowego składnika aktywnego oraz ze środka emulgującego. Przed użyciem koncentrat rozcieńcza się wodą do utworzenia emulsji zawieszonych kropelek oleju. Stosowane emulgatory stanowią zazwyczaj mieszaninę anionowych i nieanionowych środków powierzchniowo czynnych. Do koncentratów emulgowalnych można włączyć inne dodatki takie jak środki zawieszające i zagęszczające. Gdy składnikiem aktywnym jest kompozycja antydotum i herbicydu proporcja antydotum do herbicydu na ogół wynosi od około 0,001 do 30 części wagowych antydotum na część wagową herbicydu.

T a b l i c a 3
Działanie zapobiegawcze

Herbicyd			Antidotum			% uszkodzeń						
Nazwa	Dawka kg/ha	Metoda	Związek numer	Dawka kg/ha	Metoda	Sorgo	Pszem- nica	Baweł- na	Ryż	Kuku- rydza	Jęczmień	Soja
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
VERNAM	1,12	PPI	1	5,6	IF	*15/90	90/90	*15/35	90/90		55/55	
VERNAM	6,72	PPI	1	5,6	IF					*10/90		75/40
RONEET	3,36	PPI	1	5,6	IF	*25/70						
RONEET	3,36	PPI	1	5,6	IF	*15/70						
RONEET	3,36	PPI/TM	1	1,12	PPI/TM	*15/75						
RONEET	3,36	PPI/TM	1	2,24	PPI/TM	*20/75						
RONEET	3,36	PPI/TM	1	5,6	PPI/TM	*0/75						
RONEET	3,36	PPI/TM	1	5,6	PPI/TM	*0/65						
RONEET	3,36	PPI/TM	1	1,12	PPI/TM	*0/65						
RONEET	3,36	PPI/TM	1	0,56	PPI/TM	*15/65						
RONEET	5,36	PPI/TM	1	0,28	PPI/TM	*30/65						
EPTC	6,72	PPI/TM	1	0,056	PPI/TM					*30/85		
EPTC	6,72	PPI/TM	1	0,56	PPI/TM					*0/75		
EPTC	6,72	PPI/TM	1	5,6	PPI/TM					*10/75		
EPTC	6,72	PPI/TM	1	0,028	PPI/TM					80/90		
EPTC	6,72	PPI/TM	1	0,013	PPI/TM					85/90		
SUTAN	6,72	PPI	1	1,12	IF			70/70				
SUTAN	6,72	PPI	1	5,6	IF			70/70				
VERNAM	6,72	PPI/TM	1	1,12	PPI/TM							60/60
VERNAM	6,72	PPI/TM	1	2,24	PPI/TM							85/60
VERNAM	6,72	PPI/TM	1	5,6	PPI/TM							85/60
VERNAM	5,6	PPI	1	1,12	IF			40/40				
VERNAM	5,6	PPI	1	5,6	IF			40/40				

c.d. tablicy 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
VERNAM	1,4	PPI	3	5,6	IF	#35/99	#75/99	40/40	#75/95		85/85	
VERNAM	6,72	PPI	3	5,6	IF				#75/90			35/40
RONEET	3,36	PPI	3	5,6	IF	#25/80						
RONEET	3,36	PPI	3	1,12	IF	#30/80						
RONEET	3,36	PPI/TM	3	1,12	PPI/TM	#60/80						
RONEET	3,36	PPI/TM	3	2,24	PPI/TM	#20/80						
RONEET	3,36	PPI/TM	3	5,6	PPI/TM	#30/80						
VERNAM	1,4	PPI	4	5,6	IF	#40/100	#80/95	65/65	85/98		85/85	
VERNAM	6,72	PPI	4	5,6	IF				#40/95			90/65
RONEET	3,36	PPI	4	1,12	IF	#20/70						
RONEET	3,36	PPI	4	5,6	IF	#15/70						
EPTC	6,72	PPI/TM	4	0,56	PPI/TM				#53/80**			
EPTC	6,72	PPI/TM	4	0,56	PPI/TM				#10/70			
EPTC	6,72	PPI/TM	4	5,6	PPI/TM				#15/70			
EPTC	6,72	PPI/TM	4	0,028	PPI/TM				85/90			
EPTC	6,72	PPI/TM	4	0,013	PPI/TM				90/90			
RONEET	3,36	PPI/TM	4	1,12	PPI/TM	#10/75						
RONEET	3,36	PPI/TM	4	2,24	PPI/TM	#30/75						
RONEET	3,36	PPI/TM	4	5,6	PPI/TM	#25/75						
RONEET	3,36	PPI	4	1,12	IF	#40/90						
RONEET	3,36	PPI	4	5,6	IF	#30/90						
RONEET	3,36	PPI/TM	4	5,6	PPI/TM	#0/65						
RONEET	3,36	PPI/TM	4	1,12	PPI/TM	#0/65						
RONEET	3,36	PPI/TM	4	0,56	PPI/TM	#30/68**						
RONEET	3,36	PPI/TM	4	0,28	PPI/TM	#28/68**						
RONEET	3,36	PPI/TM	4	2,24	PPI/TM	#30/70						
RONEET	3,36	PPI/TM	4	2,24	PPI/TM	#35/70						
RONEET	3,36	PPI/TM	4	0,14	PPI/TM	#55/70						

c.d. tablicy 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
RONET	3,36	PPI/TM	4	0,06	PPI/TM	65/70						
VERNAH	5,6	PPI/TM	4	1,12	PPI/TM							40/40
VERNAH	5,6	PPI/TM	4	2,24	PPI/TM							55/40
VERNAH	5,6	PPI/TM	4	5,6	PPI/TM							55/40
VERNAH	1,4	PPI	5	5,6	IF	M ^{75/100}	85/95	60/60	M ^{85/97}	M ^{20/95}	90/90	
VERNAH	6,72	PPI	5	5,6	IF					M ^{55/80} MK		75/65
EPTC	6,72	PPI/TM	5	0,056	PPI/TM					M ^{10/70}		
EPTC	6,72	PPI/TM	5	0,56	PPI/TM					M ^{15/70}		
EPTC	6,72	PPI/TM	5	0,028	PPI/TM					90/90		
EPTC	6,72	PPI/TM	5	0,013	PPI/TM					90/90		
VERNAH	1,4	PPI	6	5,6	IF	M ^{70/100}	95/95	60/60	M ^{85/97}	M ^{25/95}	90/90	65/65
VERNAH	6,72	PPI	6	5,6	IF					M ^{55/80} MK		
EPTC	6,72	PPI/TM	6	0,056	PPI/TM					M ^{20/70}		
EPTC	6,72	PPI/TM	6	0,56	PPI/TM					M ^{15/70}		
EPTC	6,72	PPI/TM	6	5,6	PPI/TM					M ^{65/90}		
EPTC	6,72	PPI/TM	6	0,028	PPI/TM					80/90		
EPTC	6,72	PPI/TM	6	0,013	PPI/TM							
VERNAH	1,4	PPI	7	5,6	IF	M ^{80/100}	95/95	50/60	97/97		90/90	
VERNAH	6,72	PPI	7	5,6	IF					M ^{15/95}		75/65
EPTC	6,72	PPI/TM	7	0,056	PPI/TM					M ^{53/80} MK		
EPTC	6,72	PPI/TM	7	0,56	PPI/TM					M ^{10/70}		
EPTC	6,72	PPI/TM	7	5,6	PPI/TM					M ^{6/70}		
EPTC	6,72	PPI/TM	7	0,028	PPI/TM					90/90		
EPTC	6,72	PPI/TM	7	0,013	PPI/TM					90/90		

c.d. tablicy 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
VERNAM	1,4	PPI	8	5,6	IF	100/100	95/95	60/60	97/97		90/90	
VERNAM	6,72	PPI	8	5,6	IF					*80/95		55/95
VERNAM	1,4	PPI	9	5,6	IF	*65/100	95/95	60/60	97/97		80/90	
VERNAM	6,72	PPI	9	5,6	IF					*15/95		80/65
EPTC	6,72	PPI/TM	9	0,056	PPI/TM					*48/80		
EPTC	6,72	PPI/TM	9	0,56	PPI/TM					*15/70		
EPTC	6,72	PPI/TM	9	5,6	PPI/TM					*20/70		
EPTC	6,72	PPI/TM	9	0,028	PPI/TM					*75/90		
EPTC	6,72	PPI/TM	9	0,013	PPI/TM					90/90		65/30
VERNAM	6,72	PPI/TM	9	1,12	PPI/TM							65/30
VERNAM	6,72	PPI/TM	9	2,24	PPI/TM							80/30
VERNAM	6,72	PPI/TM	9	5,6	PPI/TM							
VERNAM	1,4	PPI	10	5,6	IF	*75/100	*75/95	60/60	97/97		90/90	
VERNAM	6,72	PPI	10	5,6	IF					*15/95		80/65
EPTC	6,72	PPI/TM	10	0,56	PPI/TM					*20/70		
EPTC	6,72	PPI/TM	10	5,6	PPI/TM					*0/70		
EPTC	6,72	PPI/TM	10	0,056	PPI/TM					*58/80		
EPTC	6,72	PPI/TM	10	0,028	PPI/TM					80/90		
EPTC	6,72	PPI/TM	10	0,013	PPI/TM					90/90		
VERNAM	1,4	PPI	11	5,6	IF	*75/100	85/95	60/60	*85/97		85/90	
VERNAM	6,72	PPI	11	5,6	IF					*45/95		75/65
VERNAM	1,4	PPI	12	5,6	IF	*75/100	95/95	65/65	98/98		*75/95	
VERNAM	6,72	PPI	12	5,6	IF					*35/95		65/65
EPTC	6,72	PPI/TM	12	0,56	PPI/TM					*20/70		
EPTC	6,72	PPI/TM	12	5,6	PPI/TM					*0/70		
EPTC	6,72	PPI/TM	12	0,056	PPI/TM					*63/80		
EPTC	6,72	PPI/TM	12	0,028	PPI/TM					90/90		
EPTC	6,72	PPI/TM	12	0,013	PPI/TM					90/90		

e.d. tablica 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
VERNAM	1,4	PPI	13	5,6	IF	*70/100	85/95	65/65	98/98		85/85	
VERNAM	6,72	PPI	13	5,6	IF					85/95		65/65
VERNAM	1,4	PPI	14	5,6	IF	100/100	95/95	65/65	*60/98		75/85	
VERNAM	6,72	PPI	14	5,6	IF					*55/95		65/65
VERNAM	1,4	PPI	15	5,6	IF	100/100	95/95	65/65	98/98		85/85	
VERNAM	6,72	PPI	15	5,6	IF					90/95		*40/65
VERNAM	1,4	PPI	16	5,6	IF	100/100	95/95	65/65	98/98		75/85	
VERNAM	6,72	PPI	16	5,6	IF					95/95		65/65
VERNAM	1,4	PPI	18	5,6	IF	100/100	95/95	50/50	100/100		95/95	
VERNAM	6,72	PPI	18	5,6	IF					*70/90		60/60
VERNAM	1,4	PPI	19	5,6	IF	*65/100	85/95	40/50	100/100		95/95	
VERNAM	6,72	PPI	19	5,6	IF					*20/90		70/60
EFTC	6,72	PPI/TM	19	0,56	PPI/TM					*6/75		
EFTC	6,72	PPI/TM	19	5,6	PPI/TM					*10/75		
EFTC	6,72	PPI/TM	19	0,056	PPI/TM					*8/78 ^{MM}		
EFTC	6,72	PPI/TM	19	0,028	PPI/TM					*35/80		
EFTC	6,72	PPI/TM	19	0,013	PPI/TM					*65/80		
VERNAM	1,4	PPI	20	5,6	IF	100/100	95/95	50/50	100/100		95/95	
VERNAM	6,72	PPI	20	5,6	IF					*75/90		60/60

Tablica 4
Skuteczność chwastobójcza

Herbicyd			Antidotum			% uszkodzeń			
Nazwa	Dawka kg/ha	Metoda	Związek numer	Dawka kg/ha	Metoda	Chwastnica	Włośnica	Głuchy owies	Trzcina
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
RONET	3,36	PPI	1	5,6	IF		100/95		100/98
RONET	3,36	PPI	1	5,6	IF		95/95		100/98
RONET	3,36	PPI/TM	1	1,12	PPI/TM		95/95		95/95
RONET	3,36	PPI/TM	1	2,24	PPI/TM		95/95		95/95
RONET	3,36	PPI/TM	1	5,6	PPI/TM		75/95		100/95
RONET	3,36	PPI/TM	1	5,6	PPI/TM	90/90	75/75		
RONET	3,36	PPI/TM	1	1,12	PPI/TM	90/90	75/75		
RONET	3,36	PPI/TM	1	0,56	PPI/TM	90/90	75/75		
RONET	3,36	PPI/TM	1	0,28	PPI/TM	90/90	75/75		
EPTC	6,72	PPI/TM	1	0,056	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	1	0,56	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	1	5,6	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	1	0,028	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	1	0,013	PPI/TM	100/100	100/100		
SUTAN	6,72	PPI	1	1,12	IF	100/100			100/100
SUTAN	6,72	PPI	1	5,6	IF	100/100			100/100
VERNAM	6,72	PPI/TM	1	1,12	PPI/TM	100/100	95/95		
VERNAM	6,72	PPI/TM	1	2,00	PPI/TM	100/100	95/95		
VERNAM	6,72	PPI/TM	1	5,6	PPI/TM	100/100	95/95		
VERNAM	5,6	PPI	1	1,12	IF	95/95			100/100
VERNAM	5,6	PPI	1	5,6	IF	95/95			100/100
RONET	3,36	PPI	3	5,6	IF		95/95		100/100
RONET	3,36	PPI	3	1,12	IF		95/95		100/100
RONET	3,36	PPI/TM	3	1,12	PPI/TM		90/90		100/100

c.d. tablicy 4

	2	3	4	5	6	7	8	9	10
RONEET	3,36	PPI/TM	3	2,24	PPI/TM		90/90		100/100
RONEET	3,36	PPI/TM	3	5,6	PPI/TM		90/90		100/100
RONEET	3,36	PPI	4	1,12	IF		95/95		100/98
RONEET	3,36	PPI	4	5,6	IF		95/95		98/98
EPTC	6,72	PPI/TM	4	0,056	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	4	0,56	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	4	5,6	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	4	0,028	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	4	0,013	PPI/TM	100/100	100/100		
RONEET	3,36	PPI/TM	4	1,12	PPI/TM		95/95		95/95
RONEET	3,36	PPI/TM	4	2,24	PPI/TM		100/95		100/95
RONEET	3,36	PPI/TM	4	5,6	PPI/TM		95/95		95/95
RONEET	3,36	PPI	4	1,12	IF		95/95		100/100
RONEET	3,36	PPI	4	5,6	IF		70/95		100/100
RONEET	3,36	PPI/TM	4	5,6	PPI/TM	90/90	75/75		
RONEET	3,36	PPI/TM	4	1,12	PPI/TM	90/90	75/75		
RONEET	3,36	PPI/TM	4	0,56	PPI/TM	90/90	75/75		
RONEET	3,36	PPI/TM	4	0,28	PPI/TM	90/90	75/75		
RONEET	3,36	PPI/TM	4	2,24	PPI/TM	100/100			80/100
RONEET	3,36	PPI/TM	4	2,24	PPI/TM	100/100			80/100
RONEET	3,36	PPI/TM	4	0,56	PPI/TM	100/100			80/100
RONEET	3,36	PPI/TM	4	0,28	PPI/TM	100/100			85/100
RONEET	3,36	PPI/TM	4	0,14	PPI/TM	100/100			85/100
RONEET	3,36	PPI/TM	4	0,067	PPI/TM	100/100			100/100
VERNAM	5,6	PPI/TM	4	1,12	PPI/TM	95/95	100/100		
VERNAM	5,6	PPI/TM	4	2,24	PPI/TM	95/95	100/100		
VERNAM	5,6	PPI/TM	4	5,6	PPI/TM	95/95	100/100		

o.d. tablicy 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EPTC	6,72	PPI/TM	5	0,056	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	5	0,56	PPI/TM	95/95 ^{NK}	98/98 ^{NK}		
EPTC	6,72	PPI/TM	5	5,6	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	5	0,028	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	5	0,013	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	6	0,056	PPI/TM	95/95 ^{NK}	98/98 ^{NK}		
EPTC	6,72	PPI/TM	6	0,56	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	6	5,6	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	6	0,028	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	6	0,012	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	7	0,056	PPI/TM	95/95 ^{NK}	98/98 ^{NK}		
EPTC	6,72	PPI/TM	7	0,56	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	7	5,6	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	7	0,028	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	7	0,012	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	9	0,056	PPI/TM	95/95 ^{NK}	98/98 ^{NK}		
EPTC	6,72	PPI/TM	9	0,56	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	9	5,6	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	9	0,028	PPI/TM	95/95 ^{NK}	98/98 ^{NK}		
EPTC	6,72	PPI/TM	9	0,013	PPI/TM	100/100	100/100		
VERNAM	6,72	PPI/TM	9	1,12	PPI/TM	95/95	95/95		
VERNAM	6,72	PPI/TM	9	2,24	PPI/TM	95/95	95/95		
VERNAM	6,72	PPI/TM	9	5,6	PPI/TM	95/95	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	10	0,056	PPI/TM	95/95 ^{NK}	98/98 ^{NK}		
EPTC	6,72	PPI/TM	10	0,56	PPI/TM	90/90	95/95		

c.d. tablicy 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EPTC	6,72	PPI/TM	10	5,6	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	10	0,028	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	10	0,013	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	12	0,056	PPI/TM	95/95 ^{NR}	98/98 ^{NR}		
EPTC	6,72	PPI/TM	12	0,56	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	12	5,6	PPI/TM	90/90	95/95		
EPTC	6,72	PPI/TM	12	0,028	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	12	0,013	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	19	0,056	PPI/TM	95/95 ^{NR}	100/100 ^{NR}		
EPTC	6,72	PPI/TM	19	0,56	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	19	5,6	PPI/TM	100/100	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	19	0,056	PPI/TM	90/90	100/100		
EPTC	6,72	PPI/TM	19	0,028	PPI/TM	90/90	100/100		

Środek według wynalazku zazwyczaj zawiera kilka dodatków do substancji aktywnej oraz nośnik. Składnikami takimi są między innymi obojętne składniki, rozcieńczające nośniki, rozpuszczalniki organiczne, woda, olej i woda, emulsje, woda w oleju, nośniki pyłów i granulek, oraz środki zwilżające, dyspergujące i emulgujące. Nawozy sztuczne np. azotan amonu, mocznik i superfosfat. Substancje pomagające w zakorzenianiu i rozwoju takie jak kompost, obornik, humus i piasek.

Alternatywnie, antydotum oraz kompozycje antydotum i herbicydu, według wynalazku, mogą być stosowane do upraw przez dodanie preparatu do wody irygacyjnej dostarczanej do traktowanych pól. Metoda ta pozwala na penetrację kompozycji do gleby w miarę absorbowania wody.

Alternatywnie, substancja aktywna może być stosowana do gleby w postaci roztworu w odpowiednim rozpuszczalniku. Zazwyczaj stosowanymi rozpuszczalnikami w takich preparatach są nafta, oleje napędowe, ksylene, frakcje ropy naftowej wrzące powyżej ksylenów oraz aromatyczne frakcje ropy naftowej bogate w metylowane naftaleny. Roztwory ciekłe mogą być podobnie jak pył rozpylane z rozpylaczy i z samolotów.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Środek chwastobójczy zawierający substancje aktywne oraz nośnik i/lub rozcieńczalnik i ewentualnie substancje pomocnicze, z n a m i e n n y t y m, że zawiera (a) chwastobójczo skuteczną ilość tiokarbaminianu o wzorze ogólnym 2, w którym R_1 oznacza grupę alkilową o 1-6 atomach węgla, R_2 oznacza grupę alkilową o 1-6 atomach węgla lub cykloalkilową o 3-8 atomach węgla, zwłaszcza cykloheksylową, lub R_1 i R_2 tworzą nierozróżnialne części pojedynczego pierścienia alkilenowego o 4-10 atomach węgla, a R_3 oznacza grupę alkilową o 1-6 atomach węgla, chlorowcoalkilową, w której chlorowcem jest atom chloru, bromu lub jodu, grupę alkenylową o 2-6 atomach węgla, chlorowcoalkenylową, w której chlorowcem oznacza atom chloru, bromu lub jodu oraz alkenylową o 2-6 atomach węgla, grupę benzylową lub chlorowco podstawioną benzylową, w której chlorowcem jest atom chloru bromu lub jodu oraz (b) niefitotoksyczną, zabezpieczającą skuteczną ilość związku o wzorze 1, w którym R oznacza grupę C_1-C_{10} chlorowcoalkilową, C_1-C_{20} alkilową, C_1-C_6 cykloalkilową, C_1-C_6 chlorowcoalkenylową lub C_1-C_6 alkilotio. X oznacza grupę C_1-C_4 alkilową, C_1-C_4 alkoksylową, C_1-C_4 chlorowcoalkilową lub atom chlorowca a n jest równe 1-5, z tym, że gdy X oznacza grupę trifluorometylową, R nie oznacza grupy 3-chloropropylowej.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera tiokarbaminian o wzorze 2, w którym R_1 i R_2 niezależnie od siebie oznaczają grupę C_1-C_6 alkilową lub R_2 oznacza grupę cykloheksylową.

3. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę C_1-C_4 chlorowcoalkilową, C_1-C_4 alkilową, C_1-C_4 cykloalkilową, C_1-C_4 chlorowcoalkenylową, C_1-C_4 alkilotio, X oznacza grupę C_1-C_2 alkilową, C_1-C_2 alkoksylową, C_1-C_2 chlorowcoalkilową atom chloru, bromu lub fluoru a n jest równe 1-3.

4. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę pentadekanylową, cyklopropylową, propylotio lub metylową, etylową, propylową lub grupy winylowe mono-, di-, lub tripodstawione atomami chloru lub bromu, a X oznacza grupę metylową, metoksylową, atom chlorowca lub grupę trifluorometylową.

5. Środek według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza monochlorometan a X oznacza grupę para-chloro, para-metylo, para-metoksy, meta-trifluorometylo lub meta-metoksylową.

6. Środek według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że jako tiokarbaminian zawiera tiokarbaminian S-etylu, N,N-dipropylu, tiokarbaminian S-etylu N-etylu N-cykloheksylu, tiokarbaminian S-propylu, N,N-dipropylu lub tiokarbaminian S-etylu diizobutylu.

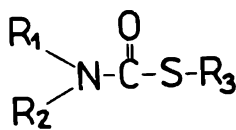
7. Środek według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że zawiera związek o wzorze 1, w którym R oznacza grupę dichlorometylową, X oznacza grupę para-metoksylową lub meta-trifluorometylową zaś n jest równe 1.

8. Środek według zastrz. 7, z n a m i e n n y t y m, że jako tiokarbaminian zawiera bądź tiokarbaminian S-propylu, N,N-dipropylu bądź tiokarbaminian S-etylu N-etylu N-cykloheksylu a jako antydotum zawiera bądź 2,2-dimetylo-3-/dichloroacetylo/-5-/p-metoksyfenylo/-1,3-oksazolidynę bądź 2,2-dimetylo-3-dichloroacetylo-5-/m-trifluorometylofenylo/-1,3-oksazolidynę.

9. Środek według zastrz. 8, z n a m i e n n y t y m, że jako tiokarbaminian zawiera tiokarbaminian S-etylu N-etylu N-cykloheksylu a jako antydotum zawiera 2,2-dimetylo-3-dichloroacetylo-5-/m-trifluorometylofenylo/-1,3-oksazolidynę.



Wzór 1



Wzór 2

