



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO



(21) Broj prijave:

HR P20010643A A2

HR P20010643A A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) Int. Cl.⁷: **A 01 N 43/80**
A 01 N 25/26
A 01 N 25/28

(22) Datum podnošenja prijave patenta u HR: 31.08.2001.

(43) Datum objave prijave patenta u HR: 31.08.2002.

(86) Broj međunarodne prijave: PCT/EP00/01102

Datum podnošenja međunarodne prijave 01.02.2000.

(87) Broj međunarodne objave: WO 00/45637

Datum međunarodne objave 10.08.2000.

(31) Broj prve prijave: 9902232.9
9908313.1

(32) Datum podnošenja prve prijave: 01.02.1999.
12.04.1999.

(33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: GB
GB

(71) Podnositelj prijave:

(72) Izumitelji:

Aventis Agriculture Limited, Fyfield Road, Ongar, Essex CM5 0HW, GB
David Alan Roberts, c/o Rhone-Poulence Agriculture Ltd., Fyfield Road,
Ongar, Essex CM5 0HW, GB
Robert Zerrouk, La Combe de Berg, 43220 Dunieres, FR
Rachel Colegate, Aventis Agriculture Ltd., Fyfield Road, Ongar, Essex CM5
0HW, GB

(74) Punomoćnik:

CPZ - CENTAR ZA PATENTE d.d., ZAGREB, HR

(54) Naziv izuma:

KONTROLA KOROVA

(57) Sažetak: Izum pribavlja metodu kontrole rasta korova na mjestu u čvrstoj uzgojnoj sredini, koja uključuje obradbu mjesta pripravkom koji sadrži izoksazolni herbicid, što pribavlja progresivno ili sekvencijalno oslobađanje ili otpuštanje izoksazolnog herbicida u površinski sloj sredine.

HR P20010643A A2

OPIS IZUMA

Ovaj izum odnosi se na metode kontrole rasta korova progresivnom aplikacijom benzoilizoksazolnog herbicida na površinski sloj ili odpuštanjem u površinski sloj uzgojne sredine, te na pripravke za primjenu metode.

Pozadina izuma

Uporaba izoksazola za kontrolu korova opisana je u European Patent Publication Br. 0418175, 0487357, 0527036 i 0560482. Herbicidna aktivnost diketonitrila (DKN) koji mogu nastati iz izoksazola također je opisana u European Patent Publication Br. 0213892, 0496630 i 0496631, te u International Publication Br. WO 95/25099.

Nakon aplikacije izoksazolnih herbicida, oni se mogu razgraditi u dione, točnije diketonitrilne (DKN) spojeve. Ova pretvorba je općenito ireverzibilna. DKN spojevi su također herbicidi. Općenito su topljiviji u vodi u odnosu na izoksazolne herbicide i mogu biti podložni kretanju kroz profil tla nakon kiša.

Ustanovljeno je da se promjenom načina aplikacije izoksazolnih herbicida, omjer izoksazola i DKN u uzgojnoj sredini kao što je tlo, može mijenjati u korist izoksazola, povećavajući omjer izoksazola prema DKN.

Nadeno je da održavanjem omjera izoksazola prema DKN u korist izoksazola, u površinskom sloju tla primjerice kroz razdoblje od primjene izoksazola do ustanovljavanja kulture, može dobiti bolja kontrola korova. Nadalje, selektivnost kulture može se poboljšati, a rizik od otjecanja ili ispiranja može se smanjiti.

Predmet ovog izuma je pribaviti metodu primjene i/ili pripravak što smanjuje ukupno kretanje izoksazola i DKN kroz tlo te zadržava spojeve u tlu koje je u okruženju, ponajprije u najbližem okruženju mjesta primjene izoksazola.

Drugi je predmet ovog izuma osigurati metodu i/ili sastav koji dozvoljava doziranje nižih pojedinačnih doznih obroka izoksazolnog herbicida uz održivu (i povremeno poboljšanu) herbicidnu efikasnost.

Nadalje, predmet je ovog izuma osigurati sastav koji sadrži neki izoksazol, s poboljšanom aktivnošću prema vrstama korova i/ili poboljšanom selektivnošću kultura.

Predmeti ovog izuma mogu se postići u cijelosti ili djelomice sadašnjim izumom.

Poznato je da izoksazoli očituju herbicidnu aktivnost u nasadima pretvorbom u DKN spojeve. Stoga bi se moglo očekivati da bi primjena izoksazola uz ubrzavanje ili poticanje pretvorbe u DKN bila pogodnija. Prijavitelji su pronašli suprotno.

Ovaj izum osigurava metodu kontrole rasta korova u mjestu rasta u krutoj uzgojnoj sredini, a koja uključuje obradbu mjesta primjene sastavom koji sadrži izoksazolni herbicid za osiguravanje progresivnog ili sekvencijalnog doziranja ili oslobađanje izoksazolnog herbicida unutar površinskog sloja medija.

Uzgojni medij uključuje kompost, ali je ponajprije tlo.

Mjesto primjene je ponajprije mjesto rasta kultura, primjerice mjesto gdje se kulture siju i uzgajaju.

Površinski sloj je općenito od površine do dubine od 10 cm, ponajprije do 5 cm, a ponajbolje to dubine od 3 cm.

Prema obliću izuma, metoda se sastoji od primjene na mjesto, primjerice mjesto gdje se kulture siju i uzgajaju, sekvencijalnih niskih doza izoksazolnih herbicida. Primjerice normalno doziranje može se podijeliti na dva i više, primjerice 2 do 5 najčešće jednaka obroka primijenjena u vremenskim intervalima, pri čemu se svaka aplikacija učini nakon početne, primjerice 1 do 4 dana, ponajbolje 1 dan nakon prethodne.

Prema daljnjem obliću sadašnjeg izuma metoda uključuje obradbu mjesta pripravkom s odgođenim odpuštanjem, koji uključuje izoksazolni herbicid.

Pripravak s odgođenim otpuštanjem, što čini obliće izuma, može se sastojati od npr. kapsularnog pripravka koji uključuje sam izoksazol ili pripravka koji ga sadrži. Pripravak s odgođenim otpuštanjem može se pripremiti poznatim metodama.

Kapsularni produkt može imati čvrste vanjske stijenke, koje rečene stijenke sadrže inertni materijal, općenito bez ikakve suštinske herbicidne aktivnosti.

Kapsularni izoksazol prema sadašnjem izumu može se sastojati od granula koje sadrže izoksazolni derivat formule (I), a svaka od tih granula može biti inkapsulirana čvrstim filmom od inertnog materijala koji je sam bez suštinske herbicidne aktivnosti.

- 5 Ponajprije je inertni materijal u vodi topljivi polimerni materijal, tako modificiran obradbom da postane suštinski netopljiv u vodi.

Topljivi materijali koji se mogu uporabiti uključuju: kopoliester; polivinilalkohol; poliakrilate; polikarboksilate; želatinu; polisulfonate, npr. polistiril polisulfone, protein, polietilen oksid; modificirani ili nemodificirani škrob; 10 celulozu npr. karboksimetil celulozu; dekstran, maltozu, neku alkil-, hidroksialkil-, karboksialkil-celulozu; polivinileter; poli(2,4-dietil-6-triazoletilen); poli(vinilsulfonsku kiselinu), polianhidrid, urea-formaldehidne smole niske molekulske mase, melamin-formaldehidne smole niske molekulske mase, polimetakrilat npr. poli(alkilcijanoakrilat), poli(izobutilcijanoakrilat), poli(2-hidroksi-etilmetakrilat), poliakrilnu kiselinu ili njihov homolog; amfifile niske molekulske mase; polimerne amfifile niske molekulske mase; polilaktonsku kiselinu glutaminsku kiselinu; dendrimere 15 (hiper-razgranate polimere); fosfolipide npr. distearoilfosfatidil-kolin, dioleoilfosfatidiletanolamin, dipalmitoilfosfatidilkolin, dipalmitoilfosfatidilglicerol, fosfatidiletanolamin, fosfatidilinozitol; lipoprotein, polukruti poli(ortoester) polikarboksilat; hidrogelove. Materijali mogu biti u obliku npr. krute lipidne nano/mikro sfere; poliesternih mikrosfera, nanokapsula, niosoma, liposoma, polimernih micela. Može se uporabiti ulje za ubrzavanje nastajanja emulzije s malim česticama i za inhibiranje aglomeracije.

20 Ponajprije je vodotopljivi materijal kopoliester, npr. gerol koji je polimer npr.: 1,3-benzendikarboksilne kiseline, 5-sulfo-mononatrijeve soli, polimer sa 1,3-benzendikarboksilnom kiselinom, 1,4-benzendikarboksilnom kiselinom, 1,2-etandiolom, 2,2'-[1,2-etandilbis(oksi)]bis[etanola] i 2,2'-oksibis[etanolom]. Vodotopljivi materijali mogu varirati u molekulskoj masi i mogu uključivati oligomere.

25 Inertni vodotopljivi polimer općenito taloži asocijacijom (kompleksiranjem ili miješanjem) s materijalom koji se sam ne solubilizira u gore spomenutom vodotopljivom polimeru. Materijali koji rezultiraju taloženjem polimera uključuju topljive soli zemnoalkalijskih metala (npr. kalcija). Asocijacija se može modulariti ugađanjem pH u vodi topljive otopine polimera koja solubilizira ione (gore navedenih zemnoalkalijskih metala), što utječe da taloženje sada 30 netopljivog polimera i inkapsulira čestice aktivnog materijala. Vrijednost pH može se ugoditi primjenom primjerice octene kiseline. Taloženje se također može potaknuti ugađanjem jednog ili više otapala bez potrebe za asocijacijom s drugim materijalom.

35 Veličina granula aktivnog materijala izoksazolnog derivata formule (I) općenito je od 0.1 do 50 μm , ponajprije od 1 do 20 μm .

Debljina ovoja inkapsuliranog materijala općenito je od 0.1 do 50 μm , ponajprije od 1 do 20 μm .

40 Granule inkapsuliranog 4-benzoilizoksazolnog derivata formule (I) prema sadašnjem izumu mogu biti primjerice u praškastom stanju ili u tekućoj ili krutoj formulaciji, sadržane unutar podloge (ili nosača za aplikaciju).

Sastavi prema sadašnjem izumu poboljšavaju otpuštanje herbicida na položaj u tlu na koji se primijeni, a kretanje prouzročeno kišom ili navodnjavanjem se smanjuje. Osigurano je izrazito poboljšanje transmigracije aktivnog sastojka u dubinu od područja izravne aplikacije (zona sjemena korova) kroz profil tla.

45 Sastav prema sadašnjem izumu osigurava metodu kontrole otpuštanja herbicida u različitim vrstama tala i edafičkih uvjeta modificiranjem omjera izoksazol:materijal nosača.

50 Uporaba sastava prema sadašnjem izumu omogućuje efikasniju primjenu herbicida koji se zadržava na području primjene na tlu, npr. u zoni sjemena korova; stoga se količina primijenjenog herbicida može smanjiti. Također se herbicid zadržava u području zone sjemena korova kroz dulje razdoblje od uobičajenog.

Lokalizacija herbicida na zonu sjemena korova poboljšava selektivnost pojedinih vrsta usjeva, primjerice kukuruza.

55 Sastavi prema sadašnjem izumu pribavljaju metodu smanjenja brzine otpuštanja herbicida kao što je izoksazol u tlo, čime se usporava ukupna brzina degradacije. Inkapsuliranje u matrici nosača povećava stabilnost herbicida štiteći ga od komponenata koje mogu poticati razgradnju, kao što je vlaga ili mikrobna aktivnost.

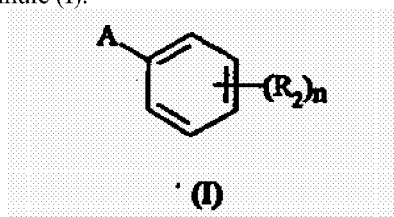
60 Izrazom "primjena prije nicanja" podrazumijeva se primjena u tlu u kojemu je sjemenje korova ili klice prisutno prije nicanja usjeva. Jedan primjer primjene prije nicanja je poznat kao "ugradnja prije sadnje" (PPI, pre-plant incorporated), u kojemu se herbicid ugrađuje u tlo prije sadnje usjeva. Drugi primjer je primjena herbicida na površinu tla nakon sijanja usjeva. Pod pojmom "folijama aktivnost" podrazumijeva se herbicidna aktivnost nastala primjenom na zračne ili

izložene dijelove korova koji probijaju iznad površine tla.

Općenito primjenski obrok 4-benzoilizoksazolnih herbicida formule (I) u sastavima prema sadašnjem izumu iznosi od 0.005 kg do 0.5 kg herbicidno aktivnog spoja, ponajprije od 0.015 kg do 2 kg herbicidno aktivnog spoja, još bolje od 0.02 do 0.12 kg herbicidno aktivnog spoja, ponajbolje od 0.05 do 0.09 herbicidno aktivnog spoja po hektaru. U primjeni sekvencijalnih niskih doza izoksazolnog herbicida, kao što je prije opisano, gore navedeni primjenski obroci mogu se podijeliti.

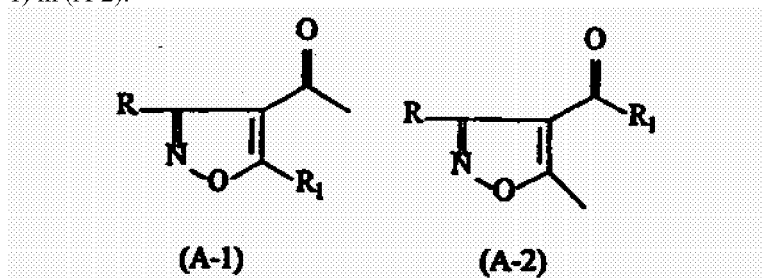
Metoda prema izumu općenito se primjenjuje na položaju nicanja korova i usjevnih biljaka. Ponajprije se mjesto najprije kultivira i/ili obrađi zbog uklanjanja postojećeg korova. Primjerice može se primijeniti herbicid za izgaranje kao što je glifosat.

Predstavnici herbicida čija je pokretljivost u tlu kontrolirana sastavima prema sadašnjem izumu uključuju 4-benzoilizoksazolne derivate općenite formule (I):



u kojoj:

A predstavlja skupinu (A-1) ili (A-2):



gdje:

R predstavlja vodikov ili halogeni atom; ravnolančanu ili razgranatu alkilnu ili alkenilnu ili alkinilnu skupinu koja sadrži do 6 ugljikovih atoma, koja opcijski može biti supstituirana jednim ili više halogenih atoma; cikloalkilnu skupinu sa 3 do 6 ugljikovih atoma opcijski supstituiranu jednom ili više R^5 skupina, jednim ili više halogenih atoma ili skupinom $-\text{CO}_2R^3$; ili skupinu odabranu između $-\text{CO}_2R^3$, $-\text{COR}^5$, cijano, nitro, $-\text{CONR}^3R^4$ i $-\text{S(O)}_kR^{13}$;

R^1 predstavlja ravnolančanu ili razgranatu alkilnu, alkenilnu ili alkinilnu skupinu koja sadrži do šest ugljikovih atoma, opcijski supstituiranu s jednim ili više halogenih atoma; ili cikloalkilnu skupinu od tri do šest ugljikovih atoma opcijski supstituiranu s jednom ili više R^5 skupina ili jednim ili više halogenih atoma;

R^2 predstavlja halogeni atom; ravnolančanu ili razgranatu alkilnu, alkenilnu ili alkinilnu skupinu koje sadrže do šest ugljikovih atoma, opcijski supstituiranu s jednim ili više halogenih atoma; ravnolančanu ili razgranatu alkilnu skupinu koja sadrži do šest ugljikovih atoma supstituiranu s jednom ili više $-\text{OR}^5$ skupina; ili skupinu odabranu između nitro, cijano, $-\text{CO}_2R^5$, $-\text{S(O)}_pR^6$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{OR}^5$, $-\text{COR}^5$, $-\text{NR}^{11}R^{12}$, $-\text{N(R}^8)\text{SO}_2R^7$, $-\text{N(R}^8)\text{CO}_2R^7\text{-OR}^5$, $-\text{OSO}_2R^7$, $-\text{SO}_2\text{NR}^3R^4$, $-\text{CONR}^3R^4$, $-\text{CSNR}^3R^4$, $-(\text{CR}^9R^{10})_t\text{-S(O)}_qR^7$ i $-\text{SF}_5$; ili dvije skupine R^2 , koje na susjednom ugljikovim atomima fenilnog prstena mogu zajedno s ugljikom za koji su vezane tvoriti 5 do 7-člani zasićeni ili nezasićeni heterociklički prsten koji sadrži do tri prstenska heteroatoma odabranih između dušika, kisika i sumpora, koji prsten može biti opcijski supstituiran s jednom ili više skupina odabranih između halogena, nitro, $-\text{S(O)}_pR^{13}$, C_{1-4} alkil, C_{1-4} alkoksi, C_{1-4} haloalkil, C_{1-4} haloalkoksi, $=\text{O}$ (ili njihov 5- ili 6-člani ciklički acetal), i $=\text{NO-R}^3$, podrazumijevajući daje sumporov atom ako je prisutan u prstenu, može biti u obliku skupine $-\text{SO-}$ ili $-\text{SO}_2-$;

n predstavlja cijeli broj od jedan do pet: kada je n veći od jedan, skupine R^2 mogu biti iste ili različite;

R^3 i R^4 svaki nezavisno predstavljaju vodikov atom, ili ravnolančanu ili razgranatu alkilnu skupinu koja sadrži do šest ugljikovih atoma opcijski supstituiranu s jednim ili više halogenih atoma;

R^5 predstavlja ravnolančanu ili razgranatu alkilnu skupinu koja sadrži do šest ugljikovih atoma, opcijski supstituiranu s jednim ili više halogenih atoma; ili ravnolančanu ili razgranatu alkenilnu ili alkinilnu skupinu koja sadrži od dva do šest (ponajprije od tri do šest) ugljikovih atoma opcijski supstituiranu s jednim ili više halogenih atoma;

R^6 i R^7 , koji mogu biti isti ili različiti, svaki predstavlja R^5 ili fenil opcijski supstituiran s jednom do pet skupina koje mogu biti iste ili različite, odabrane između halogenog atoma, ravnolančane ili razgranate alkinilne skupine koje sadrže do šest ugljikovih atoma opcijski supstituirane s jednim ili više halogenih atoma, nitro, cijano,

$-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{S}(\text{O})_p\text{R}^{13}$, $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$, $-\text{OR}^5$ i $-\text{CONR}^3\text{R}^4$;
 R^8 , R^9 i R^{10} svaki predstavlja vodikov atom ili R^6 ;
 R^{11} i R^{12} svaki predstavlja vodik ili R^5 ;
 R^{13} predstavlja ravnolančanu ili razgranatu alkilnu skupinu koja sadrži do šest ugljikovih atoma, opcijski
 5 supstituiranu s jednim ili više halogenih atoma;
 k , p , i q nezavisno predstavljaju vrijednosti nula, jedan ili dva;
 m predstavlja jedan, dva ili tri;
 t predstavlja cijeli broj od jedan do četiri; kada je t veći od jedan, skupine R^9 i R^{10} mogu biti iste ili različite;
 ili neku njezinu agrikulturno prihvatljivu sol ili metalni kompleks.

10 U određenim slučajevima, skupine R do R^{13} mogu izazvati pojavu optičkog i/ili stereoisomerizma. Svi takvi oblici su obuhvaćeni sadašnjim izumom.

Pod pojmom "agrikulturno prihvatljiva sol" podrazumijeva se sol kationa i aniona koji su poznati i prihvatljivi struci
 15 zbog tvorbe soli za agrikulturnu ili hortikulturnu primjenu. Ponajprije su soli topljive u vodi. Pogodne kiselinske adicijske soli, nastale iz spojeva formule (I) koji sadrže amino skupinu, uključuju soli s anorganskim kiselinama, primjerice hidrokloride, sulfate, fosfate i nitrare, te soli s organskim kiselinama, primjerice octenom kiselinom. Pogodne soli nastale iz spojeva formule (I) koje su kisele, tj. spojeva koji sadrže jednu ili više karboksilnih skupina, s bazama, uključuju soli alkalijskih metala (npr. natrij i kalij), soli zemnoalkalijskih metala (npr. kalcij, magnezij), amonijeve i
 20 aminske soli (npr. dietanolamin, trietanolamin, oktilamin, dioktiltilamin i morfolin).

U opisu, ako nije drugačije navedeno, "halogen" označuje fluorov, klorov, bromov ili jodov atom.

U prednosti su spojevi formule (I) gdje A predstavlja (A-1).

25 Fenilni prsten u spojevima formule (I) ponajprije je 2,4-disupstituiran, 2,3-disupstituiran ili 2,3,4-trisupstituiran.

U prednosti su spojevi formule (I) u kojima R predstavlja vodik ili $-\text{CO}_2\text{R}^3$, pri čemu R^3 predstavlja ravnolančanu ili razgranatu alkilnu skupinu koja sadrži do tri ugljikova atoma; i R^1 predstavlja ciklopropil.

30 U prednosti su spojevi formule (I) u kojima R^2 predstavlja halogeni atom; ravnolančanu ili razgranatu alkilnu skupinu koja sadrži do tri ugljikova atoma koji su opcijski supstituirani s jednim ili više halogenih atoma; $-\text{S}(\text{O})_p\text{R}^6$; $-\text{OR}^5$ ili $-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_q\text{R}^7$; gdje R^5 , R^6 i R^7 svaki predstavlja istu ili različitu opcijski halogeniranu metilnu ili etilnu skupinu.

35 U prednosti je razred spojeva formule (I) gdje A predstavlja (A-1) je onaj u kojemu:

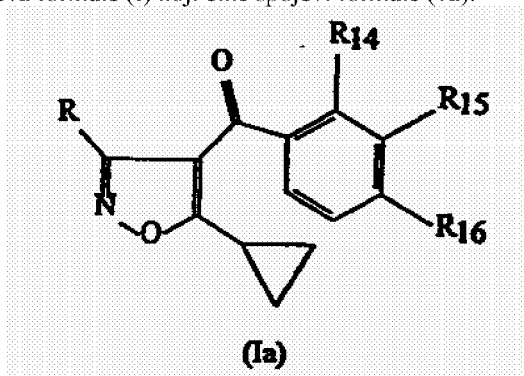
R predstavlja vodik ili $-\text{CO}_2\text{Et}$;

R^1 predstavlja ciklopropil;

i dvije R^2 skupine, koje na susjednim ugljikovim atomima fenilnog prstena mogu zajedno s ugljikovim atomima na koje su vezane, tvoriti 5- do 6-člani zasićeni ili nezasićeni heterociklički prsten koji je srastao na položajima 2,3 ili 3,4
 40 benzoilnog prstena; u kojemu heterociklički prsten sadrži dva heteroatoma odabrana između sumpora ili kisika, smještenih na položajima 2 i 3 ili 3 i 4 benzoilnog prstena; i u kojemu je 4-substituent benzoilnog prstena halogen ili $\text{S}(\text{O})_p\text{Me}$, ili je 2-substituent benzoilnog prstena metil, $\text{S}(\text{O})_p\text{Me}$ odnosno $-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_q\text{Me}$; ili opcijski heterociklički prsten može biti supstituiran s jednim ili više halogenih atoma.

45 Još više je u prednosti razred spojeva formule (I) gdje A predstavlja (A-1); R je vodik ili $-\text{CO}_2\text{Et}$; R^1 je ciklopropil; R^2 je halogeni atom ili skupina odabrana između $-\text{CF}_3$, Me , Et , $-\text{S}(\text{O})_p\text{Me}$, $-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_q\text{Me}$ i opcijski halogenirani metoksi ili etoksi; i n je dva ili tri.

Još više je u prednosti razred spojeva formule (I) koji čine spojevi formule (1a):



gdje:

R predstavlja vodik ili $-\text{CO}_2\text{Et}$;

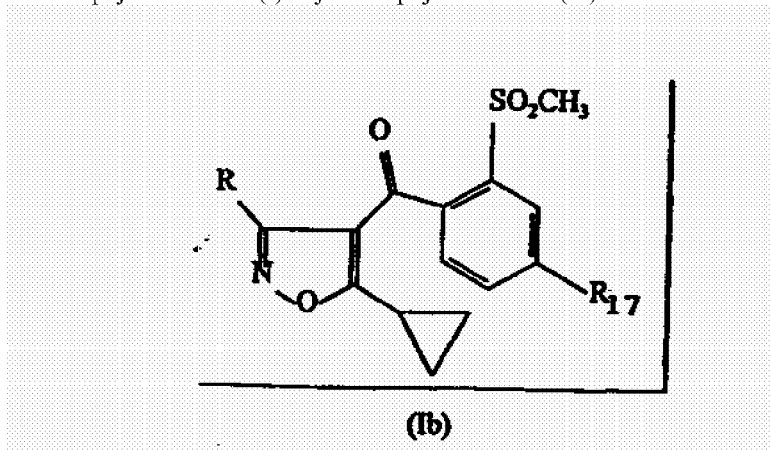
R^{14} se odabere između $-\text{S}(\text{O})_p\text{Me}$, Me, Et, klora, broma, ili fluora, metoksi, etoksi i $-\text{CH}_2\text{S}(\text{O})_q\text{Me}$;

R^{15} se odabere između vodikova atoma, klorova, bromova ili fluorova atoma, metoksi, etoksi i $-\text{S}(\text{O})_p\text{Me}$; i

5 R^{16} se odabere između vodikova atoma, klorova, bromova ili fluorova atoma, metoksi i CF_3 ;

i gdje je barem jedan od R^{15} i R^{16} različit od vodika.

Posebno je u prednosti razred spojeva formule (I) koji čine spojevi formule (Ib):



10 gdje

R^{17} predstavlja klor, brom ili trifluorometil; i

R predstavlja vodik ili $-\text{CO}_2\text{Et}$.

Sljedeći spojevi formule (I) su među spojevima najviše u prednosti za uporabu prema sadašnjem izumu:

15 5-ciklopropil-4-[2-kloro-3-etoksi-4-(etilsulfonyl)benzoil]-izoksazol;

4-(4-kloro-2-metilsulfonylbenzoil)-5-ciklopropilizoksazol;

5-ciklopropil-4-(2-metilsulfonyl-4-trifluorometilbenzoil)-izoksazol;

4-(4-bromo-2-metilsulfonylbenzoil)-5-ciklopropilizoksazol;

5-ciklopropil-4-[4-fluoro-3-metoksi-2-(metilsulfonyl)benzoil]-izoksazol;

20 4-(4-bromo-2-metilsulfonylmetilbenzoil)-5-ciklopropilizoksazol;

etil 5-ciklopropil-4-(2-metilsulfonyl-4-trifluorometilbenzoil)-izoksazol-3-karboxilat;

5-Ciklopropil-4-(2-metilsulfonyl-4-trifluorometilbenzoil)-3-metil tioizoksazol.

Spoj koji je najviše u prednosti je 5-ciklopropil-4-(2-metilsulfonyl-4-trifluorometilbenzoil)izoksazol (izoksafutol).

25

Postupci pripreme izoksazola formule (I) provode se kao što je već opisano u European Patent Publication Br. 048175, 0487357, 0527036 i 0560482.

Metoda prema izumu može se primijeniti na genetički modificiranim kulturama.

30

Pod genetički modificiranim kulturama podrazumijevaju se oni usjevi koji su konvencionalnom sjetvom i kultivacijskim metodama ili metodama genetičkog inženjstva učinjeni otpornima prema herbicidima.

35

Prema daljnjem obličju sadašnjeg izuma, pribavljen je pripravak pogodan za herbicidnu uporabu metodom prema izumu, a koji uključuje jedan ili više 4-benzoylizoksazola formule (I) ili njihovu agrikulturno prihvatljivu sol ili metalni kompleks (što može biti inkapsulirano kao prije opisano), zajedno sa, a ponajprije homogeno dispergirano u jednom ili više odgovarajućih agrikulturno prihvatljivih razrjeđivača ili nosača i/ili površinski aktivnih tvari [tj. otapalima, nosačima i/ili površinski aktivnim tvarima tipa općenito prihvatljivog struci kao pogodnih za uporabu u herbicidnim pripravcima i koji su kompatibilni spojevima formule (I)]. Pojam "homogeno dispergirano" rabi se za uključivanje pripravaka u kojima su spojevi formule (I) otopljeni u ostalim komponentama. Pojam "herbicidni pripravak" je širok pojam koji ne uključuje samo sastav koji je spreman za primjenu nego i koncentrate koji se moraju razrijediti prije primjene. Ponajprije, pripravci sadrže od 0.05 do 90 masenih % jednog ili više spojeva formule (I).

40

45

Herbicidni pripravci mogu sadržavati i razrjeđivač ili nosač i površinski aktivnu tvar (npr. ovlaživač, disperzijsku ili emulzifikatorsku tvar). Površinski aktivne tvari koje mogu biti prisutne u herbicidnim pripravcima prema sadašnjem izumu mogu biti ionskog ili ne-ionskog tipa, npr. sulfonatski, kvaterni amonijevi derivati, produkti temeljeni na kondenzatima etilenoksida s alkilnim ili poliarilnim fenolima, npr. nonil- ili oktil-fenolima, tristiril fenolima, kondenzatima etilenoksida s alkoholima, ili esterima karboksilnih kiselina i anhidrosorbitola koji su učinjeni topljivima

eterifikacijom slobodnih hidroksilnih skupina kondenzacijom s etilenoksidom, alkalijske i zemnoalkalijske metalne soli estera sumporne kiseline i sulfonske kiseline kao dinonil- i dioktil-natrijev sulfonosukcinat i alkalijske ili zemnoalkalijske metalne soli derivata sulfonske kiseline visoke molekulske mase, kao natrijevi i kalcijevi lignosulfonati i natrijevi i kalcijevi alkilbenzensulfonati.

Pogodno je da herbicidni pripravci prema sadašnjem izumu sadrže do 10 masenih %, tj. od 0.05 % do 10 masenih % površinski aktivne tvari, ali ukoliko je poželjno, herbicidni pripravak može sadržavati i više udjele površinski aktivne tvari, primjerice do 15 masenih % u koncentratu tekuće emulzijske suspenzije, te do 25 masenih % u tekućem koncentratu topljivom u vodi.

Primjeri prikladnih krutih razrjeđivača ili nosača su aluminijev silikat, mikrofini silicijev dioksid, talk, kređa, kalcinirani magnezij, kremen, trikalcijev fosfat, praškasto pluto, adsorbirajuća čađa i gline kao kaolin, atapulgut, diatomejske zemlje, tinjac, aluminijev oksid, titanov oksid i bentonit. Kruti pripravci (koji mogu biti u obliku prašine, granula ili vlaživih prašaka) ponajprije se pripremaju usitnjavanjem spojeva formule (I) s krutim razrjeđivačima ili impregniranjem krutih razrjeđivača ili nosača s otopinom spojeva formule (I) u hlapljivim otapalima, odparavanjem otapala i po potrebi usitnjavanjem produkata zbog dobivanja praška. Granularne formulacije mogu se pripraviti apsorbiranjem spojeva formule (I) prethodno otopljenih u pogodnim otapalima (koje po volji mogu biti hlapiva) u krutim razrjeđivačima ili nosačima u granularnom obliku, te po želji odparavanjem otapala ili granuliranjem pripravaka u praškastom obliku dobivenih kako je gore opisano. Kruti herbicidni pripravci, posebice vlaživi prašci i granule, mogu sadržavati ovlaživače ili disperzne agense (primjerice gore opisanih tipova), koji također, ukoliko su krutine, mogu poslužiti kao razrjeđivači ili nosači.

Tekući pripravci prema izumu mogu biti u obliku vodenih, organskih ili vodeno-organskih otopina, suspenzija ili emulzija koje mogu uključivati površinski aktivnu tvar. Pogodni tekući razrjeđivači za ugrađivanje u tekuće pripravke uključuju vodu, glikol, glikoletere, tetrahidrofurfurilni alkohol, acetofenon, cikloheksanon, izoforon, alkilpirolidone, butilolakton, klorirani toluen, ksilen, mineralna, životinjska i biljna ulja, esterificirana biljna ulja i lake aromatske i naftenske frakcije petroleja (i smjese ovih otapala). Površinski aktivne tvari koje mogu biti prisutne u tekućim pripravcima, mogu biti ionske ili ne-ionske (primjerice gore opisanih tipova), te mogu ukoliko su tekuće, služiti kao razrjeđivači ili nosači.

Prašci, disperzivne granule i tekući pripravci u obliku koncentrata mogu se razrijediti s vodom ili drugim pogodnim razrjeđivačima, primjerice mineralnim ili biljnim uljima, posebice u slučaju tekućih koncentrata u kojima je razrjeđivač ili nosač neko ulje, za dobivanje pripravka spremnog za uporabu.

Po želji, tekući pripravci spojeva formule (I) mogu se rabiti u obliku samoemulzificirajućih koncentrata koji sadrže aktivne tvari otopljene u emulzifikatoru ili otapalu s emulzifikatorom kompatibilnim aktivnim tvarima, a jednostavnim dodatkom takvog koncentrata u vodu dobije se pripravak spreman za uporabu.

Tekući koncentraci u kojima je razrjeđivač ili nosač ulje, mogu se rabiti bez prethodnog razrjeđivanja primjenom tehnike elektrostatičkog raspršivanja.

Herbicidni pripravci prema sadašnjem izumu mogu također sadržavati prema želji uobičajene dodatke kao što su adhezivi, zaštitni koloidi, zgušnjivači, penetrirajuća sredstva, sredstva za širenje, stabilizatore, pufere, sekvestrante, sredstva protiv lijepljenja, boje i korozijske inhibitore. Ovi dodatci mogu služiti kao nosači ili razrjeđivači.

Ukoliko nije drugačije navedeno, sljedeći postotci su maseni. Ponajprije su herbicidni pripravci prema sadašnjem izumu kapsule koje sadrže vododisperzivne granule koje se sastoje od 1 do 90 %, npr. 25 do 75 % jednog ili više spojeva formule (I), od 1 do 15 %, npr. 2 do 10 % površinski aktivne tvari i od 5 do 95 %, npr. 20 do 60 % krutog razrjeđivača, npr. gline, granuliranih uz dodatak vode do tvorbe paste, a zatim sušenih;

koncentraci vodene suspenzije koji sadrže od 5 do 70 % jednog ili više spojeva formule (I), 2 do 10 % površinski aktivne tvari, 0.1 do 5 % zgušnjivača i 15 do 87.9 % vode;

vlaživi prašci koji sadrže od 5 do 90 % jednog ili više spojeva formule (I), od 2 do 10 % površinski aktivne tvari i 8 do 88 % krutog razrjeđivača ili nosača;

u vodi topljivi ili u vodi disperzivni prašci koji sadrže od 5 do 90 % jednog ili više spojeva formule (I), od 2 do 40 % natrijeva karbonata i od 0 do 88 % krutog razrjeđivača;

tekući koncentraci topljive u vodi koji sadrže od 5 do 50 %, npr. 10 do 30 % jednog ili više spojeva formule (I), od 0 do 25 % površinski aktivne tvari i od 10 do 90 %, npr. 45 do 85 % otapala koje se miješa s vodom, npr. trietilenglikola, ili smjesu otapala koje se miješa s vodom i vode;

koncentraci tekuće emulzijske suspenzije koji sadrže od 5 do 70 % jednog ili više spojeva formule (I), od 5 do 15 % površinski aktivne tvari, 0.1 do 5 % zgušnjivača i 10 do 84 % organskog otapala, npr. mineralnog ulja; i

emulzijski koncentraci koji sadrže od 0.05 do 90 %, a ponajprije od 1 do 60 % jednog ili više spojeva formule (I), od 0.01 do 10 %, ponajprije od 39 do 98.99 % organskog otapala.

Granule disperzivne u vodi uključuju izoksazole formule (I), čija je približna gustoća 0.25-0.75, a veličina čestica općenito od 10-2000 µm, ponajprije 300-1500 µm.

- 5 Herbicidni pripravci prema sadašnjem izumu mogu također uključivati spojeve formule (I) u sprezi sa, a ponajprije homogeno dispergirane u jednom ili više drugih pesticidno aktivnih spojeva, te po potrebi, jednim ili više kompatibilnih pesticidnih razrjeđivača ili nosača, površinski aktivnih tvari i uobičajenih dodataka kao što je naprijed opisano.

10 Primjeri drugih pesticidno aktivnih spojeva koji mogu biti uključeni u herbicidne pripravke prema sadašnjem izumu ili se uporabiti povezano s njima, uključuju herbicide kojima se primjerice proširuje područje kontrole vrsta korova, npr. acetoklor, alaklor [2-kloro-2,6-dietil-N-(metoksi-metil)-acetanilid], atrazin [2-kloro-4-etilamino-6-izopropilamino-1,3,5-triazin], bromoksinil [3,5-dibromo-4-hidroksibenzonitril], klortoluron [N'-(3-kloro-4-metilfenil)-N,N-dimetilurea], cijanazin [2-kloro-4-(1-cijano-1-metiletilamino)-6-etilamino-1,3,5-triazin], 2,4-D [2,4-diklorofenoksi octena kiselina], dikamba [3,6-dikloro-2-metoksibenzojeva kiselina], difenzokvat [1,2-dietil-3,5-difenil-pirazolna sol], dimetanamid, 15 flampropmetil [metil N-2-(N-benzoil-3-kloro-4-flouroanilino)-propionat], flufenacet, fluometron [N'-(3-trifluoro-metilfenil)-N,N-dimetilurea], metolaklor, metribuzin, insekticidi, npr. sintetički piretroid, npr. permetrin i cipermetrin, fipronil i fungicidi, npr. karbamati, npr. metil N-(1-butil-karbamoil-bentimidazol-2-il)karbamat, i triazoli npr. 1-(4-kloro-fenoksi)-3,3-dimetil-1-(1,2,4-triazol-1-il)-butan-2-on.

- 20 Pesticidno aktivni spojevi i ostali biološko aktivni materijali koji se mogu uključiti u herbicidne pripravke prema sadašnjem izumu ili rabiti zajedno s njima, primjerice oni ranije spomenuti, mogu se po potrebi uporabiti u obliku uobičajenih derivata, primjerice soli i estera alkalijskih metala i amina.

25 Sljedeći Primjeri ocrtavaju herbicidne pripravke koji se mogu rabiti prema sadašnjem izumu. Aktivni sastojci navedeni u sljedećim primjerima odnose se na spoj općenite formule (I).

Primjer C1:

Emulzijski koncentrat pripravlja se iz:

30	aktivni sastojak	20 % m/v
	N-Metilpirolidinon (NMP)	25 % m/v
	kalcijev dodecilbensensulfonat (CaDDBS)	4 % m/v
	nonilfenol etilen oksid	
	propilen oksid kondenzat (NPEOPO)	4 % m/v
35	aromatsko otapalo	do 100 vol. dijelova

miješanjem NMP, aktivnog sastojka (spoj 1), CaDDBS, NPEOPO i aromatskog otapala do nastanka bistre otopine i ugađanjem volumena pomoću aromatskog otapala.

Primjer C2:

40 Vlaživi prašak je pripravlja se iz:

	aktivni sastojak	50 % m/v
	natrijev	3 % m/v
	dodecilbensensulfonat natrijev metil oleoil taurat	5 % m/v
	natrijev polikarboksilat	1 % m/v
45	mikrofini silicijev dioksid	3 % m/v
	kineska glina	38 % m/v
	stapanjem gornjih sastojaka i mrvljenjem smjese u mlinu na zračni potisak.	

Primjer C3:

Koncentrat suspenzije pripravi se iz:

	aktivni sastojak	50 % m/v
	antifriz (propilen glikol)	5 % m/v
5	etoksilirani tristirilfenol	0.5 % m/v fosfat
	nonil fenol 9 mol etoksilat	0.05 % m/v
	natrijev polikarboksilat	0.02 % m/v
	glina	1.5% m/v
	sredstvo protiv pjenjenja	0.003 % m/v
10	voda	do 100 vol. dijelova
	miješanjem navedenih sastojaka zajedno i mljevenjem u kugličnom mlinu.	

Primjer C4:

Granule disperzne u vodi priprave se iz:

15	aktivni sastojak	50 % m/v
	natrijev	3 % m/m
	dodecylbensensulfonat natrijev metil oleoil taurat	5 % m/m
	natrijev polikarboksilat	1 % m/m
	vezivo (natrij lignosulfonat)	8 % m/m
20	kineska glina	30 %m/m
	mikrofini silicijev dioksid	3 % m/m

stapanjem gornjih sastojaka zajedno, mrvljenjem smjese u mlinu na zračni potisak i granuliranjem dodatkom vode u pogodnom postrojenju za granulaciju (npr. «fluid bed drier») i sušenjem. Opcijski se može aktivni sastojak smrviti sam ili uz dodatak nekih ili svih ostalih sastojaka.

Slijedeći neograničavajući Primjeri ilustriraju izum.

PRIMJER 1

30 Pokus u stakleniku pokazuje neočekivani porast biološke aktivnost korova nakon aplikacije spoja (izoksaf lutola).

Posude 7x7 cm² napunjene su nesterilnom ilovačom. Sjeme korova (Amaranthus retroflexus, Echinococcus crus galli i Setaria viridis) smješteno je u tri odvojena žlijeba sa sjemenom kukuruza (Pioneer 3394) na dubinu od 4 cm u svaku posudu i sjeme je lagano pokriveno tlom.

35 1 ml otopine tehničkog izoksaf lutola, prikladno razrijeđenog da daje dozne ekvivalente od 6.25, 12.5, 25, 50 i 100 g/ha u acetonitrilu, pipetiran je jednolično na površinu tla u posudama (ponavljano 10 puta), sukladno sljedećem režimu.

40 U danu 1, set od 5 posuda obrađen je sa 5 doznih obroka (6.25 - 100 g/ha) i smješten u staklenik. Istodobno u danu 1, drugi je set od 4 posude obrađen je sa 4 dozna obroka (postupak A: 6.25 -50 g/ha) zajedno s trećim setom od 3 posude obrađenim sa 3 dozna obroka (postupak B: 6.25 - 25 g/ha). U danu 2, svaka od posuda iz drugog i trećeg seta ponovo je obrađena identičnim postupcima A i B, te je drugi set smješten u staklenik. U danu 3, svaka od posuda u trećem setu ponovno je obrađena, pri čemu su posude obrađene identičnim postupkom B. U danu 4, svaka od posuda u trećem setu je obrađena, pri čemu su posude obrađene identičnim postupkom B, te su posude smještene u staklenik.

45 Posude su čuvane u stakleniku uz povremeno zalijevanje (3 x dnevno) i dodatno osvjetljenje. Vizualna procjena % smanjenja, u usporedbi s neobrađenim kontrolnim biljkama, zabilježena je 14 dana nakon obradbe. Rezultati su (srednja vrijednost 10 ponavljanja) prikazani u Tablici 1, gdje se postupak doziranja odnosi na broj dnevnih primjena, te dozu spoja u svakom danu.

Tablica 1
% oštećenja 14 DAT: Usporedba pojedinačne prema višestrukoj aplikaciji

% oštećenja				
doziranje	Amare	Echeg	Setvi	kukuruz (P 3394)
2 x 6.25	34	18	18	0
1 x 12.5	0	0	0	0
4 x 6.25	80	97	75	0
2 x 12.5	46	68	42	0
1 x 25	8	32	10	0
4 x 12.5	79	100	91	6
2 x 25	42	70	44	0
1 x 50	50	84	24	2
4 x 25	90	100	77	6
2 x 50	78	96	66	10
1 x 100	79	94	59	8

- 5 Kao što se vidi iz Tablice 1, efikasnost herbicida na ključne vrste korova je poboljšana s 2 aplikacije odvojene za 1 dan, te iznenađujuće poboljšana s 4 aplikacije kroz 3 dana, u usporedbi s pojedinačnom aplikacijom iste ukupne doze spoja. Ponovljene aplikacije čini se da ne pokazuju nikakav utjecaj na fitotoksičnost kod kukuruza.

PRIMJER 2

10

15 Pripravljena je 30%-tna vodena otopina Gerola i dodano je 67 g uz miješanje u 80 g suspenzije izoksafutola (250 g/L) u vodi koja je sadržavala disperzno sredstvo (natrijev polinaftalen sulfat za održavanje suspenzije). Kalcijev karbonat u prahu (1 g) dodan je konačnoj smjesi, koja je podvrgnuta ultrazvuku prije dodatka polisiloksanskog ulja (600 ml) za dobivanje emulzije. Dodana je octena kiselina (3 ml) i miješanje je nastavljeno kroz 2 sata. Miješanje je zaustavljeno i gornji sloj iznad taloga je dekantiran. Krutina je odfiltrirana, isprana vodom i osušena, čime su nastale mikročestice inkapsuliranog izoksafutola. Materijal u kapsulama može se formulirati prema prethodno opisanim metodama.

Gerol: Dietilenglikol-etilenglikol-izoftalna kiselina-natrij 5-sulfoizoftalat-tereftalna kiselina-trietilen glikol kopolimer.

20

PRIMJER 3

25

Kukuruz je posijan i uzgojen u području prisutnosti korova i sjemenja korova. Korovi su odabrani između: Alopecurus myosuroides, Avena fatua, Digitaria sanguinalis, Echinochloa crus-galli, Eleusine indica, Lolium multiflorum, Setaria viridis, Sorghum halepense, Cyperus esculentus, Cyperus iria, Cyperus rotundus, Eleocharis acicularis, Abutilon theophrasti, Amaranthus retroflexus, Bidens pilosa, Chenopodium album, Galium aparine, Ipomoea purpurea, Lamium purpureum, Matricaria inodora, Sesbania exalta, Sinapis arvensis, Solanum nigrum, Stellaria media, Veronica hederifolia, Veronica Persia, Viola arvensis i Xanthium strumarium.

30

Jedan tjedan nakon sijanja kukuruza, izoksazol je raspršen kao prethodno opisana kapsulama formulacija, u obroku od 105 g/ha herbicidno aktivnog spoja, masenog omjera izoksazol: kopoliester 1:10. Količine izoksazola formule (I) i DKN mjerene su nakon 4 elana na dubini tla od 5 cm oko sjemenaka i klica. Nađeno je da maseni omjer izoksazol:DKN iznosi 1.

35

Aktivnost izoksazola na usjeve i korove opažena je nakon 3 tjedna, a nađeno je da iznosi 2 % odnosno 95 %.

Slična aplikacija u sličnim uvjetima, ali bez kopoliestera, rezultirala je masenim omjerom izoksazol:DKN vrijednosti 0.1, a herbicidna aktivnost na usjevima i korovu iznosila je 15 % odnosno 95 %.

PRIMJER 4

40

Kukuruz je posijan u području prisutnosti korova i sjemenaka korova vrste Setaria viridis. Izoksazol je raspršen na površinu tla kao kapsulama formulacija u obroku od 105 g herbicidno aktivnog spoja po hektaru. Aktivnost izoksazola na kukuruz i Setaria viridis praćena je 6, 11, 14 i 17 dana nakon obradbe (DAT).

45

Aktivnost 4-benzilizoksazola na *Setaria viridis*

aplikacijski obrok g/ ha	formulacija	DAT			
		6	11	14	17
105	kapsulama	0	40	70	90
	WG	10	50	75	100

Aktivnost 4-benzilizoksazola na kukuruz

aplikacijski obrok g/ ha	formulacija	DAT			
		6	11	14	17
105	kapsule	0	0	3	8
	WG	0	5	7	10

Aktivnost kapsularne formulacije na *Setaria viridis* bila je jednaka onoj na WG formulaciju. Kapsulama formulacija smanjila je fitotoksičnost na kukuruza za 20-30 % u usporedbi s WG formulacijom.

PRIMJER 5

Kukuruz je posijan i uzgojen u području prisutnosti korova i sjemenaka korova. Korovi su bili *Amaranthus retroflexus*, *Echinochloa crus-galli* i *Setaria viridis*. Otopina izoksazola u acetonitrilu izravno je aplicirana na površinu tla u doznim obrocima od 100, 50 i 25 g/ha prema postupcima A, B odnosno C. Prvi DAT doznog obroka od 50 i 25 g/ha apliciran je prema postupku B, odnosno C, 2 i 3 DAT doznog obroka od 25 g/ha apliciranje su prema postupku C.

Aktivnost izoksazola na kukuruz i vrste korova promatrana je 14 DAT.

doziranje	AMARE	ECHCG	SETVI	kukuruz
4 x 25 g/ha	90	100	77	6
2 x 50 g/ha	78	96	66	10
1 x 100 g/ha	79	94	59	8

Održavanje izoksazola na površini tla u području koje sadržava sjemenke korova i klice uzastopnom aplikacijom nižih doza izoksazola, pribavlja poboljšanu aktivnost na korove.

PATENTNI ZAHTEJEVI

- Metoda kontrole rasta korova na mjestu u krutoj uzgojnoj sredini, **naznačena time**, da se sastoji od obradbe mjesta pripravkom koji sadrži izoksazolni herbicid, a koji pribavlja progresivno ili sekvencijalno oslobađanje ili odpuštanje izoksazolnog herbicida u površinski sloj sredine.
- Metoda prema zahtjevu 1, **naznačena time**, da je uzgojna sredina tlo.
- Metoda prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačena time**, da mjesto znači mjesto rasta usjeva.
- Metoda prema zahtjevu 1, 2 ili 3, **naznačena time**, da površinski sloj sredine znači od površine do dubine od 10 cm.
- Metoda prema bilo kojem od prethodnih zahtjeva, **naznačena time**, da uključuje primjenu sekvencijalnih niskih doza izoksazolnih herbicida na mjesto.
- Metoda prema bilo kojem od zahtjeva 1 do 4, **naznačena time**, da uključuje obradbu mjesta pripravkom s odgođenim odpuštanjem koji sadrži izoksazolni herbicid.
- Metoda prema zahtjevu 6, **naznačena time**, da u njoj pripravak s odgođenim odpuštanjem uključuje kapsularni pripravak.
- Metoda prema zahtjevima 6 i 7, **naznačena time**, da se u njoj uporabi kapsulirani izoksazol, koji uključuje izoksazolni derivat kapsuliran s čvrstim filmom koji se sastoji od inertnog materijala što sam za sebe ne posjeduje suštinski nikakvu herbicidnu aktivnost.
- Metoda prema zahtjevu 8, **naznačena time**, da se u njoj uporabe granule izoksazolnog derivata veličine od 0.1 do 50 µm.
- Metoda prema bilo kojem od prethodnih zahtjeva, **naznačena time**, da je izoksazolni derivat općenite formule (I) kao što je prethodno navedeno.
- Pripravak s odgođenim odpuštanjem, **naznačen time**, da sadrži izoksazolni herbicid.
- Metoda prema zahtjevu 1, **naznačena time**, da je suštinski onakva, kako je prethodno navedeno u Primjeru 1.
- Pripravak s odgođenim odpuštanjem, **naznačen time**, da je prema zahtjevu 9, suštinski kao što je prethodno opisano.

SAŽETAK

- 5 Izum pribavlja metodu kontrole rasta korova na mjestu u čvrstoj uzgojnoj sredini, koja uključuje obradbu mjesta pripravkom koji sadrži izoksazolni herbicid, što pribavlja progresivno ili sekvencijalno oslobađanje ili odpuštanje izoksazolnog herbicida u površinski sloj sredine.