

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **238671**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428787**

(22) Data zgłoszenia: **01.02.2019**

(51) Int.Cl.

A01N 43/90 (2006.01)

A01N 47/36 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

(54)

Kompozycja chwastobójcza i sposób zwalczania chwastów

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.08.2020 BUP 17/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

20.09.2021 WUP 25/21

(73) Uprawniony z patentu:

**PRZEDSIĘBIORSTWO
USŁUGOWO-HANDLOWE CHEMIROL
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Mogilno, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

KLAUDIA CZERWIŃSKA, Bydgoszcz, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Szymon Łukaszyk

PL 238671 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja chwastobójcza zawierająca substancje czynne oraz opcjonalnie środki pomocnicze dopuszczalne w rolnictwie, a także sposób zwalczania chwastów z zastosowaniem wspomnianej kompozycji.

Tribenuron metylu, metsulfuron metylu i florasulam są znanymi herbicydami o działaniu nalistnym, przeznaczonymi do zwalczania chwastów dwuliściennych. Wymienione substancje czynne stosuje się jako środki ochrony upraw zbóż, w szczególności upraw pszenicy ozimej, pszenżyta ozimego, żyta, jęczmienia jarego i pszenicy jarej.

Tribenuron metylu i metsulfuron są związkami z grupy pochodnych sulfonilomocznika i są znane z różnych preparatów herbicydowych, w tym przykładowo preparatem, w którym tribenuron metylu występuje pojedynczo jest Triben® Super 50 SG, zawartość substancji aktywnej: 500 g/kg (50%), Innvigo Sp. z o.o., a preparatem, w którym metsulfuron występuje pojedynczo jest Galmet® 20 SG, zawartość substancji aktywnej: 200 g/kg (20%), Innvigo Sp. z o.o. Florasulam jest natomiast związkiem z grupy triazolopirymidyn i także jest znany z różnych preparatów herbicydowych, a przykładowym preparatem, w którym występuje pojedynczo jest Saracen® 050 S.C., zawartość substancji aktywnej: 50 g/l (4,81%), Nufarm Polska Sp. z o.o.

Wymienione herbicydy mogą także występować razem w preparatach wieloskładnikowych, najczęściej dwuskładnikowych, jednak dobór składników jest w zasadzie przypadkowy lub ma poszerzać spektrum działania herbicydów poprzez proste zsumowanie efektów obserwowanych dla pojedynczych substancji czynnych. W takich przypadkach grupa chwastów wrażliwych na pierwszy herbicyd zostaje dodana do grupy chwastów wrażliwych na drugi herbicyd, co pozwala zwalczać jednocześnie obie grupy chwastów.

Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO2007006416A2 znane są kompozycje określonego wzorem chemicznym sejfnera i substancji czynnych wybranych z grupy obejmującej kilkanaście herbicydów. Wymieniono tam także tribenuron metylu, metsulfuron metylu i florasulam, nie wskazując jednak, że taki konkretny wybór kombinacji tych trzech herbicydów jest możliwy, ani, że taki wybór będzie szczególnie korzystny, czy też że wywoła jakieś nowe efekty. Jednocześnie zakres ochrony udzielonego patentu europejskiego EP1903863T3 wywodzącego się ze wspomnianego zgłoszenia międzynarodowego definiuje znacznie ograniczoną ilość proponowanych herbicydów w kompozycji, zaś florasulam został usunięty, co oznacza, że jego zastosowanie nie stanowi istoty ujawnionego tam rozwiązania.

Znane są także inne publikacje, w których przedstawiono kombinacje kilku herbicydów i wymienia się szerokie grupy substancji czynnych włączając tribenuron metylu, metsulfuron metylu i florasulam, jednak bez wskazania konkretnych możliwych składów kompozycji herbicydowych (np. WO2012097629A1, WO2013159731A1, AU2012202066A1, WO2008075743A1).

W dziedzinie rolnictwa od lat sygnalizuje się niekorzystne skutki uboczne stosowania herbicydów zarówno obserwowane na roślinach uprawnych jak i w glebie, na obszarze której stosowano herbicydy. Negatywne skutki uboczne stosowania środków ochrony roślin zależą od wielu czynników, np. od rodzaju roślin uprawnych, stężenia herbicydów, częstości ich aplikowania i sposobu prowadzenia oprysków, a także od warunków klimatycznych, nasłonecznienia w danej strefie klimatycznej itp.

Wymogi dbałości o środowisko muszą być jednak łączone z wymogami stawianymi współczesnemu rolnictwu, które oczekuje rozwiązań bardziej uniwersalnych tzn. działających w szerszym zakresie temperatur, w szerszym zakresie faz rozwojowych roślin uprawnych, w szerszym zakresie faz rozwojowych chwastów oraz szerszym spectrum działania chwastobójczego.

Aby sprostać tym wymogom ciągle rozwija się znane rozwiązania, do których należy stosowanie pomocniczych środków zabezpieczających rośliny uprawne, sejfnerów czy czynników wzmacniających działanie herbicydów (adiuwantów), co pozwala obniżać stosowane dawki herbicydów.

Innym sposobem poprawy skuteczności stosowania herbicydów jest poszukiwanie najkorzystniejszych kombinacji dwóch lub kilku herbicydów, które ze sobą współdziałają i dla których obserwuje się wystąpienie efektów synergistycznych.

Badania nad niwelowaniem skutków ubocznych stosowania herbicydów są jednak skomplikowane, gdyż jednocześnie należy kontrolować wiele czynników składających się na obserwowane efekty końcowe. Często obserwowane efekty synergistyczne są silnie zależne od rodzajów roślin. Poszczególne środki zabezpieczające czy adiuwanty mogą też w różnym stopniu współdziałać z poszczegól-

nymi herbicydami. Podobnie obserwowane efekty synergistyczne są różne w różnych grupach chwastów, tj. efekt jest obserwowany dla pewnych gatunków, a dla innych nie. Tak więc, nadal istnieje potrzeba rozwijania sposobów obniżania szkodliwości środków ochrony roślin, przy zachowaniu ich maksymalnej skuteczności.

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja chwastobójcza zawierająca substancje czynne, a także opcjonalnie środki pomocnicze dopuszczalne w rolnictwie, charakteryzująca się tym, że jako substancje czynne zawiera tribenuron metylu, metsulfuron metylu oraz florasulam, przy czym tribenuron metylu jest herbicydem dominującym, którego ilość w kompozycji jest większa niż ilość pozostałych dwóch substancji czynnych pojedynczo, a udział tribenuronu metylu względem sumy trzech substancji czynnych obecnych w kompozycji wynosi od 50% do 65% wagowo, i przy czym proporcja metsulfuronu metylu do florasulamu wynosi od 2,0:1,0 do 1,0:2,0 wagowo.

W kompozycji stosunek wagowy tribenuronu metylu do metsulfuronu metylu wynosi korzystnie co najmniej 2:1 i niezależnie stosunek wagowy tribenuronu metylu do florasulamu wynosi korzystnie co najmniej 2:1.

Korzystnie, kompozycja zawiera następujące ilości poszczególnych substancji czynnych, obliczone względem sumy mas wymienionych trzech substancji czynnych: od 50% do 65% wagowo tribenuronu metylu, od 15 do 25% wagowo metsulfuronu metylu oraz od 20% do 35% wagowo florasulamu.

Kompozycja zawiera opcjonalnie co najmniej jeden niejonowy środek powierzchniowo czynny, które korzystnie mogą stanowić kopolimery blokowe tlenku etylenu i tlenku propylenu i/lub trisiloksany modyfikowane polieterem.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób zwalczania chwastów, charakteryzujący się tym, że na obszarze ich występowania nanosi się kompozycję zdefiniowaną powyżej w ilości skutecznej synergicznie, przy czym stosuje się co najmniej 10 g tribenuronu metylu, 4,125 g florasulamu i 3,375 g metsulfuronu metylu na hektar.

Korzystnie stosuje się kompozycję bez środków powierzchniowo czynnych lub kompozycję zawierającą środki powierzchniowo czynne, które, jeśli nie są zawarte w pierwotnej kompozycji, dodaje się do kompozycji przed aplikacją na pola uprawne.

Dzięki szczególnej, trójskładnikowej kompozycji substancji czynnych, według wynalazku, możliwe jest obniżenie stosowanych dawek poszczególnych herbicydów w przeliczeniu na hektar upraw, a ponadto poszerzenie spectrum działania tej kompozycji, tj. zwiększenie liczby gatunków zwalczanych chwastów. Dodatkową korzyścią jest skuteczne regulowanie oporności chwastów. Łączne zastosowanie tribenuronu metylu, metsulfuronu metylu i florasulamu wywołało wzajemne wzmocnienie aktywności chwastobójczej, tak, że stosowane ilości poszczególnych składników chwastobójczych mogły być zmniejszone, z zachowaniem działania chwastobójczego, a nawet z zaobserwowaniem zwalczania (wrażliwości) większej liczby chwastów niż można było oczekiwać biorąc pod uwagę efekt wynikający ze stosowania poszczególnych substancji czynnych gdy są stosowane oddzielnie w ilościach takich, jak występują w kompozycji.

W przypadku kompozycji według wynalazku nieoczekiwano zaobserwowano więc efekt synergistyczny łącznego stosowania trzech szczególnie dobranych herbicydów, przy czym efekt ten powiązany jest także z wyselekcjonowaniem szczególnych korzystnych udziałów procentowych trzech herbicydów w kompozycji, które występują też w odpowiednio dobranych proporcjach wagowych względem siebie.

Zapewniono także szeroki zakres temperatur aplikacji, bezpieczeństwo rośliny uprawnej, dodatkową drogę absorpcji oraz jednocześnie rezydualne jak i nalistne działanie herbicydów. Tribenuron metylu stanowi bazę, która ma szerokie spektrum działania, ale z lukami w zakresie zwalczania pewnych gatunków chwastów. Ma też krótki okres działania. Wprowadzony do mieszaniny metsulfuron powoduje poszerzenie spektrum chwastobójczego i wydłuża działanie kompozycji do aktywności rozciągającej się na kilka do kilkunastu dni. Dodatek florasulamu tak poszerza spectrum działania chwastobójczego, a współdziałając z pozostałymi substancjami czynnymi zapewnia obniżenie dawek na hektar.

Zawartość tribenuronu metylu w kompozycji wynosi co najmniej 35% lub 40% lub 45%, przykładowo 50% lub 55% obliczone względem sumy trzech substancji aktywnych. Z kolei maksymalna zawartość tribenuronu metylu w kombinacji trzech substancji aktywnych może wynosić 55% lub 60%, korzystnie 65%, 70% albo 75%. Tak więc, zawartość tribenuronu może się mieścić w każdym zakresie pomiędzy wskazanymi granicznymi wartościami minimalnymi i maksymalnymi tj. w szczególności może wynosić od 35% do 75%, od 40% do 70%, przykładowo od 45% do 65% lub od 50% do 65%.

Zawartość metsulfuronu metylu w kompozycji wynosi w kompozycji co najmniej 10%, 15%, lub 20% sumy substancji aktywnych. Maksymalna zawartość metsulfuronu metylu może wynosić 15% lub

20%, albo 25% czy 30%. Tak więc, zawartość metsulfuronu metylu może się mieścić w każdym zakresie pomiędzy wskazanymi granicznymi wartościami minimalnymi i maksymalnymi tj. w szczególności może wynosić od 10% do 30%, korzystniej od 15% do 25%.

Zawartość florasulamu w kompozycji wynosi co najmniej 15% lub 20% sumy substancji aktywnych. Maksymalna zawartość florasulamu może wynosić 15% lub 20%, albo 25% czy 30%. Tak więc, zawartość florasulamu może się mieścić w każdym zakresie pomiędzy wskazanymi granicznymi wartościami minimalnymi i maksymalnymi tj. w szczególności może wynosić od 15% do 30%, od 20% do 25%.

Jednocześnie, w kompozycji trójskładnikowej poszczególne herbicydy dobrano w szczególnych proporcjach względem siebie (proporcja wagowa) tj. proporcja tribenuronu metylu względem metsulfuronu metylu wynosi od co najmniej 1,5:1,0, korzystniej 2,0: 1,0 do 3,0:1,0, a nawet 4,0:1,0, a proporcja tribenuron metylu względem florasulamu wynosi od 1,5:1,0, korzystniej 2,0:1,0 do 3,0:1,0, a nawet 4,0:1,0. Tak więc, w kompozycji tribenuron metylu jest herbicydem dominującym, którego ilość w kompozycji jest większa niż ilość pozostałych dwóch substancji czynnych pojedynczo. Korzystnie, ilość tribenuronu metylu w kompozycji jest większa niż sumaryczna ilość pozostałych dwóch substancji. Proporcja metsulfuronu metylu do florasulamu wynosi od 2,0:1,0 do 1,0:2,0. Ilość tych dwóch składników w kompozycji jest zbliżona względem siebie tj. ilość jednego z nich może stanowić od 75% do 125% drugiego.

W kolejnym wariantcie wykonania, w kompozycji według wynalazku zastosowano znane środki pomocnicze stosowane w produktach z dziedziny ochrony roślin i akceptowane w dziedzinie rolnictwa. Mogą to być znane substancje wybrane z grupy obejmującej: rozpuszczalniki, nośniki w postaci stałej lub ciekłej, zwłaszcza woda, emulgatory, środki przeciwpieniące, środki powierzchniowo czynne, barwniki, wypełniacze lub dowolne inne znane składniki. Ilość tego typu środków pomocniczych w kompozycji może być dowolna i wynosić od 5% do 95%, korzystniej jest mniejsza niż 50% lub mniejsza niż 40% i wynosi od 10% do 40%.

Oprócz wymienionych substancji pomocniczych kompozycja według wynalazku może zawierać opcjonalnie także substancje wspomagające działanie herbicydów. Do takich substancji należą środki powierzchniowo czynne, substancje zabezpieczające rośliny uprawne czy sejfnyery itp. Dodatki te nadają herbicydom dodatkowe korzystne właściwości. Środki zabezpieczające rośliny uprawne, czy sejfnyery, chronią rośliny uprawne przed niepożądanym działaniem herbicydów lub częściowo niwelują te niekorzystne działania. Substancje tego typu mogą być dodane do kompozycji i tworzyć jednorodny produkt gotowy lub mogą być dawkowane jako odrębny preparat do zbiornikowego herbicydu przygotowywanego do stosowania na polach uprawnych.

Głównymi substancjami wspomagającymi działanie herbicydów są substancje powierzchniowo czynne (surfaktanty) z grup niejonowych, anionowych i kationowych środków powierzchniowo czynnych. Są to znane dodatki do herbicydów, przykładowo omówione w publikacji zgłoszenia międzynarodowego WO9734485A1. Jednak dla różnych herbicydów dobiera się odpowiednią grupę surfaktantów, głównie zależną od struktury chemicznej herbicydów. Surfaktanty selekcjonuje się też tak, aby w danych warunkach, w kompozycji herbicydowej, jednocześnie wykazały właściwości emulgujące i dyspergujące.

Surfaktanty herbicydowe to najczęściej substancje zwiększające lepkość kompozycji, co zwiększa przyleganie i stopień pokrycia roślin przez kompozycję herbicydową. Adiuwanty na bazie środków powierzchniowo czynnych obecnie stają się standardowym dodatkiem do herbicydów i zazwyczaj stanowią gotową kombinację dwóch lub kilku substancji np. środków powierzchniowo czynnych i substancji oleistych pochodzenia naturalnego i mineralnego, a także środków buforujących.

W kompozycji według wynalazku szczególnie korzystnie stosuje się niejonowe środki powierzchniowo czynne tj. stosuje się co najmniej jeden środek powierzchniowo czynny wybrany z grupy obejmującej oksyetylenowane alkohole tłuszczowe; etery poliglikolu z alifatycznymi lub cykloalifatycznymi alkoholami lub nasyconymi albo nienasyconymi kwasami tłuszczowymi i alkilofenolami, przy czym pochodne tego rodzaju zawierają 3 do 30 grup glikolowych i 8 do 20 atomów węgla w resztach węglodorów alifatycznych i 6 do 18 atomów węgla w resztach alkilowych alkilofenoli; rozpuszczalne w wodzie poliaddukty tlenu polietylenu z glikolem polipropylenowym, glikolem etylenodiaminopolipropylenowym i glikolem alkilopolipropylenowym zawierającym 1 do 10 atomów węgla w łańcuchu alkilowym, przy czym tego rodzaju pochodne zawierają 1 do 5 jednostek glikolu etylenowego na jednostkę glikolu propylenowego; kopolimery blokowe tlenu etylenu i tlenu propyleny, przy czym te ostatnie są korzystne. Przykładem handlowego produktu zawierającego kopolimery blokowe tlenu etylenu i tlenu propyleny jest Asystent+® (Chemirrol Sp. z o.o.).

Inną korzystną grupą surfaktantów niejonowych są siloksany modyfikowane polieterem (surfaktanty siloksanowe), w tym trisiloksany modyfikowane polieterem, przy czym środki tego typu mogą w mieszaninie zawierać także wolne polieter. Trisiloksany modyfikowane polieterem są przykładowo znane z publikacji WO1994022311A1 lub WO2016202564A1 (EP3106033T3). Trisiloksany mogą być modyfikowane eterem n-butylovym glikolu propylenowego, eterem n-butylovym glikolu dipropylenowego, octanem eteru metylowego glikolu dipropylenowego, eterem metylowym glikolu tripropylenowego, eterem metylowym glikolu propylenowego (PM), octanem eteru metylowego glikolu propylenowego, eterem metylowym glikolu dipropylenowego, eterem monometylowym glikolu tripropylenowego.

Preparaty dostępne na rynku zawierające tego typu trisiloksany modyfikowane polieterem to przykładowo SILWET L-77® (Momentive Performance Materials Inc.), BREAK-THRU® S240 (Evonic Corp.) albo Asystent+® (Chemiról Sp. z o.o.).

Kompozycja według wynalazku korzystnie zawiera wieloskładnikowe kompozycje wspomagające działanie herbicydów (adiuwanty) złożone z niejonowych surfaktantów, które zazwyczaj są dostępne na rynku w postaci gotowej. Korzystne jest zastosowanie w kompozycji mieszaniny dwóch surfaktantów: kopolimerów blokowych tlenku etylenu i tlenku propylenu oraz trisiloksanów modyfikowanych polieterem. Korzystnie, wymienione surfaktanty mają wzajemny stosunek wagowy od 1:2 do 2:1, korzystnie 1:1. Przykładem takiego gotowego adiuwanta jest preparat Asystent+® (Chemiról Sp. z o.o.). Zawiera on kopolimerów blokowych tlenku etylenu i tlenku propylenu oraz modyfikowany polieterem trisiloksan. Wspomniany adiuwant jest dostosowany chemicznie do kompozycji trzech herbicydów. Umożliwia idealne pokrycie cieczą opryskiwanych roślin nawet w bardzo zagęszczonym łanie, ułatwia, zwiększa i przyspiesza wnikanie substancji aktywnych do rośliny, poprawia skuteczność preparatów nalistnych, zwiększa odporność na zmywanie herbicydów, a co za tym idzie pozwala zmniejszyć ilość aplikowanych herbicydów i koszty zabiegów ochrony roślin. Ilość adiuwanta (Asystent+®) może być tak dobrana, aby zapewniała aplikację 0,05–0,1 l tego środka na hektar, przy czym zgodnie ze składem przykładowego adiuwanta (Asystent+) zawiera on 40% surfaktantów (dwa ww. surfaktanty w mieszaninie 1:1).

Kompozycja według wynalazku może także zawierać znane środki zabezpieczające w postaci dodatków oleistych wybranych z grupy obejmującej oleje roślinne (rzepakowy, z oliwek, słonecznikowy, kokosowy), estry alkilowe (C₁-C₄, np. estry metylowe, etylowe) olejów pochodzenia roślinnego tj. wyższych kwasów tłuszczowych C₈-C₂₂ lub mineralnych, ich mieszaniny, a także oleje pochodzenia zwierzęcego. Zwłaszcza estry metylowe kwasów C₁₂-C₁₈ np. laurynian metylu, palmitynian metylu, oleinian metylu są często stosowane.

Kompozycja może zawierać dalsze herbicydy, pod warunkiem, że nie wpływają one niekorzystnie na aktywność zasadniczych herbicydów.

Kompozycja może także zawierać inne znane dodatki tj. nawozy sztuczne, czy sejfny, pod warunkiem, że nie wpływają niekorzystnie na zasadniczą kompozycję trzech substancji czynnych.

Kompozycja korzystnie ma postać suchego proszku czy granulatu przeznaczonego do wytwarzania roztworu aplikacyjnego, ale może także mieć postać roztworu, koncentratu, granulatu, proszku, pasty, emulsji, postać mikrokapsułkowaną itp. Sposoby wytwarzania takich produktów są powszechnie znane i przykładowo obejmują mielenie, rozpuszczanie, mieszanie, granulację na mokro i na sucho itp. W toku tych sposobów w różnej kolejności można łączyć składniki stałe i ewentualnie płynne. Można także jako dodatki stosować gotowe kompozycje nośników, rozpuszczalników, substancji pomocniczych, czy adiuwantów.

Korzystnie, kompozycję rozpuszcza się w wodzie i stosuje się w postaci roztworu do natryskiwania na rośliny.

Kompozycja według wynalazku może być stosowana w różnych metodach aplikowania w agrotechnice.

Poniżej przedstawiono przykładowe kompozycje herbicydowe według wynalazku zawierające tribenuron metylu, metsulfuron metylu i florasulam, przy czym ilości w % wagowych obliczono bez uwzględnienia środków pomocniczych tj. tribenuron metylu + metsulfuron metylu + florasulam = 100%. W niniejszym opisie, jeśli inaczej nie zaznaczono, wszelkie ilości procentowe dotyczą % wagowych.

Kompozycje przedstawiono bardziej szczegółowo w poniższych przykładach w kilku wariantach, w Tabeli 1, gdzie pokazano siedem kompozycji trzech wymienionych substancji aktywnych bez żadnych środków pomocniczych. Suma substancji aktywnych wynosiła 700 g (100%).

T a b e l a 1: Skład kompozycji TMF zawierających tribenuron metylu, metsulfuron metylu i florasulam (7 przykładów)

Przykład	tribenuron metylu g (% wagowo)	metsulfuron metylu g (% wagowo)	florasulam g (% wagowo)
1	400 (57,1%)	135 (19,3%)	165 (23,6%)
2	480 (68,6%)	100 (14,3%)	120 (17,1%)
3	400 (57,1%)	165 (23,6%)	135 (19,3%)
4	350 (50,0%)	200 (28,6%)	150 (21,4%)
5	350 (50,0%)	150 (21,4%)	200 (28,6%)
6	300 (42,8%)	200 (28,6%)	200 (28,6%)
7	275 (39,3%)	200 (28,6%)	225 (32,1%)

W dalszych wariantach kompozycji według wynalazku do 700 g mieszaniny tribenuronu metylu, metsulfuronu metylu i florasulamu (kompozycja TMF według Przykładu 1 z Tabeli 1) dodano w kolejnych mieszankach 100 g (Przykład 1.1), 200 g (Przykład 1.2), 300 g (Przykład 1.3) lub 400 g (Przykład 1.4) środków pomocniczych (tj. wypełniaczy, dyspergatorów, środków suszących, antyzbrylaczy, surfaktantów) i wytworzono granulaty suche zawierający kolejno 12,5%, 22,2% i 30%, 36,4% środków pomocniczych.

Badania skuteczności kompozycji według wynalazku tj. wrażliwości chwastów na tę kompozycję oraz badania porównawcze wrażliwości chwastów przy zastosowaniu kompozycji według wynalazku względem wrażliwości na herbicydy referencyjne stosowane pojedynczo (osobno) przeprowadzono dla kompozycji z Przykładu 1.3 tj. kompozycji zawierającej 400 g/kg tribenuronu metylu, 165 g/kg florasulamu oraz 135 g/kg metsulfuronu metylu (razem 700 g substancji aktywnych na kg preparatu herbicydowego) oraz środki pomocnicze w ilości 300 g/kg (30%) w dawkach: a) 0.025 kg kompozycji na hektar (co odpowiada: 10 g tribenuronu + 4,125 g florasulamu + 3,375 g metsulfuronu metylu), b) 0.025 kg kompozycji na hektar w połączeniu z adiuwantem Asystent+ w ilości 0.1 l/ha (co odpowiada: 10 g tribenuronu + 4,125 g florasulamu + 3,375 g metsulfuronu metylu), oraz c) 0.03 kg kompozycji na hektar (co odpowiada: 12 g tribenuronu + 4,95 g florasulamu + 4,05 g metsulfuronu metylu).

Poniżej przedstawiono działanie kompozycji na chwasty, przy czym kompozycję stosowano w różnych dawkach kompozycji według wynalazku (dawka a, b lub c) na różnych przykładowych uprawach.

Jęczmień jary, pszenica jara dawka (c): 30 g/ha.

Chwasty wrażliwe:	komosa biała, jasnota różowa, rdest plamisty, ostrożeń polny, niezapominajka polna, rumianek pospolity, tobołki polne, rdestówka powojowata, mak polny, gwiazdnica pospolita, jasnota purpurowa, tasznik pospolity, samosiewy rzepaku, poziomnik szorstki, maruna bezwonna, rdest szczawolistny, przytulia czepna
Chwasty średniowrażliwe:	wilczomlec obrotowy, przetacznik polny, chaber bławatek, fiołek polny, przetacznik perski, miotła zbożowa, bodziszek drobny, rdest ptasi
Chwasty średnioodporne:	przetacznik polny,

Jęczmień jary, pszenica jara – w mieszaninie z adiuwantem
dawka (b) : 25 g/ha + Asystent+ 0,1 l/ha

Chwasty wrażliwe:	komosa biała, jasnota różowa, rdest plamisty, ostrożeń polny, niezapominajka polna, rumianek pospolity, tobołki polne, mak polny, gwiazdnica pospolita, jasnota purpurowa, tasznik pospolity, samosiewy rzepaku, poziomnik szorstki, maruna bezwonna, rdest szczawolistny, przytulia czepna
Chwasty średniowrażliwe:	wilczomlec obrotowy, przetacznik polny, chaber bławatek, fiołek polny, przetacznik perski, miotła zbożowa, bodziszek drobny, rdestówka powojowata
Chwasty średnioodporne:	przetacznik polny,

Pszenżyto ozime, pszenica ozima, żyto
dawka (c): 30 g/ha

Chwasty wrażliwe:	nawrot polny, jasnota różowa, dymnica pospolita, ostrożeń polny, sporek polny, rumianek pospolity, tobołki polne, rdestówka powojowata, mak polny, chaber bławatek, gwiazdnica pospolita, jasnota purpurowa, tasznik pospolity, samosiewy rzepaku, przytulia czepna, rumian polny, maruna bezwonna, niezapominajka polna, przetacznik bluszczowy, poziewnik szorstki
Chwasty średniowrażliwe:	rdest ptasi, przetacznik polny, fiołek polny, przetacznik perski, miotła zbożowa, bodziszek drobny

Pszenżyto ozime, pszenica ozima, żyto
dawka (b): 25 g/ha + Asystent+ 0,1 l/ha

Chwasty wrażliwe:	nawrot polny, jasnota różowa, dymnica pospolita, ostrożeń polny, sporek polny, rumianek pospolity, tobołki polne, rdestówka powojowata, mak polny, chaber bławatek, gwiazdnica pospolita, jasnota purpurowa, tasznik pospolity, samosiewy rzepaku, przytulia czepna, rumian polny, maruna bezwonna, niezapominajka polna, przetacznik bluszczowy, poziewnik szorstki
Chwasty średniowrażliwe:	rdest ptasi, przetacznik polny, fiołek polny, przetacznik perski, miotła zbożowa, bodziszek drobny

W poniższej Tabeli 2 pokazano porównanie spektrum działania (skuteczności niszczonego chwastów) kompozycji według wynalazku w dawkach a, b oraz c (wyniki umieszczono w trzech kolumnach z lewej strony tabeli) wobec działania pojedynczych trzech referencyjnych herbicydów (trzy prawe kolumny tabeli). Dla kompozycji według wynalazku wskazano bardziej szczegółowo otrzymane eksperymentalnie wrażliwości chwastów, przy czym wyniki wskazujące, że chwasty są wrażliwe (na poziomie 85% i więcej) zaznaczono podkreśleniem. Dodatkowo pogrubioną czcionką oznaczono skutecznie zwalczane chwasty i zadawalające wyniki wrażliwości, które nie pojawiają się dla herbicydów referencyjnych.

Dla herbicydów referencyjnych (stosowanych solo) zaznaczono literą „W”, że dana substancja czynna działa skutecznie na chwast tj. kiedy zwalcza ten chwast na poziomie 85% i więcej. Pozostałe chwasty (bez oznaczenia „W”) są poza spektrum działania herbicydów referencyjnych (zwalczanie poniżej 85%). Dla uzyskania rzetelnego porównania kompozycji według wynalazku względem herbicydów referencyjnych, stosowanych solo, porównano więc tylko chwasty wrażliwe (w stopniu co najmniej 85%), przy czym dane te dla herbicydów referencyjnych zaczerpnięto z etykiet preparatów omówionych na wstępie niniejszego opisu (Triben® Super 50 SG, Galmet® 20 SG,

Saracen® 050 S.C.). Etykiety tych przykładowych herbicydów referencyjnych są dostępne na stronie Ministerstwa Rolnictwa (<https://www.gov.pl/web/rolnictwo/wyszukiwarka-srodkow-ochrony-roslin>).

Podczas badań kompozycji według wynalazku przeprowadzono 37 doświadczeń skuteczności. Badania zostały przeprowadzone zgodnie z zasadami Dobrej Praktyki Eksperymentalnej (DPE) i wytycznymi EPPO, European and Mediterranean Plant Protection Organization (<https://www.eppo.int/>)

1/93 (3) Chwasty w pszenicy ozimej

1/152(4) Projekt i analiza badań oceniających skuteczność działania środków ochrony roślin

1/135(3) Ocena fitotoksyczności

1/181(4) Prowadzenie i opis doświadczeń oceniających skuteczność wraz z zasadami dobrej praktyki eksperymentalnej

Wszystkie obserwacje oraz aplikacje zostały wykonane zgodnie z protokołem badań, dostarczonym przez przedstawiciela firmy Chemirol Sp. z o.o.

Obiekty umieszczono na polu w układzie bloków losowych w 4 powtórzeniach z udziałem poletek nietraktowanych (kontrolnych). Rozmiar pojedynczego poletka wynosił 12,5 m² (2,5 m x 5 m). Wyniki przedstawiono jako procent zniszczenia za pomocą skali od 0 do 100, gdzie 0 – brak skuteczności, 100 – całkowite zniszczenie chwastów. Zarówno przed zastosowaniem preparatu jak i w każdym dniu oceny określano liczbę poszczególnych chwastów na poletkach kontrolnych na powierzchni 1 m². Obliczenia statystyczne przeprowadzono z użyciem programu statystycznego ARM 9.0. Wyniki badań opracowano statystycznie przy użyciu testu Studenta-Newmana-Keulsa, na poziomie istotności p=0,05. Wyniki uśrednione dla kilku doświadczeń przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2: Porównanie wrażliwości chwastów przy stosowaniu kompozycji TMF wg Przykładu 1.3 (dawka na hektar w wariancie a), b), c)) wobec wrażliwości chwastów dla tych samych herbicydów stosowanych pojedynczo we wskazanych dawkach na hektar

	a) 25g TMF	b) 25g TMF+ adiuwant 10g T, 4,125 g F, F, 3,375 g M	c) 30g TMF 12 g T, 5 g F, 4 g M	Saracen® 050 S.C. 5 g florasulam	Triben® 50 SG 15 g tribenuron	Galmet® 20 SG 6 g metsulfuron
	10 g T, 4,125 g F, 3,375 g M					
<u>nawrot polny</u>	83,58	<u>90,85</u>	<u>90,43</u>			
jasnota różowa	<u>86,30</u>	<u>90,64</u>	<u>88,96</u>			W
<u>dymnica pospolita</u>	<u>85,97</u>	<u>96,13</u>	<u>92,25</u>			
<u>ostrożeń polny</u>	<u>85,43</u>	<u>94,47</u>	<u>92,32</u>			
<u>sporek polny</u>	<u>86,28</u>	<u>96,25</u>	<u>92,28</u>			
<u>rumianek pospolity</u>	<u>87,52</u>	<u>94,63</u>	<u>93,48</u>			
łobólki polne	84,80	<u>93,77</u>	<u>90,03</u>	W		W
rdestówka powojowata (rdest powojowaty)	<u>86,65</u>	<u>94,52</u>	<u>90,43</u>			W
przetacznik polny	72,37	77,02	77,13		W	

mak polny	<u>85,98</u>	<u>88,40</u>	<u>90,35</u>	W		W
chaber blawatek	<u>86,67</u>	<u>86,65</u>	<u>89,27</u>		W	
fiolok polny	78,85	83,15	84,69			W
gwiazdnica pospolita	<u>91,34</u>	<u>93,05</u>	<u>94,43</u>	W	W	W
jasnota purpurowa	81,42	<u>85,85</u>	<u>88,97</u>			W
tasznik pospolity	84,27	<u>91,30</u>	<u>90,05</u>	W	W	W
samosiewy rzepaku	<u>85,69</u>	<u>91,89</u>	<u>91,04</u>	W		
przytulia czepna	83,23	<u>85,75</u>	<u>85,69</u>	W		
<u>rumian polny</u>	<u>91,38</u>	<u>94,75</u>	<u>93,15</u>			
maruna bezwonna	<u>90,57</u>	<u>92,93</u>	<u>93,65</u>	W		W
niezapominajka polna	83,73	<u>88,40</u>	<u>88,90</u>	W		
przetacznik bluszczokowy	81,90	<u>85,95</u>	<u>85,35</u>	W		
poziewnik szorstki	<u>88,14</u>	<u>96,22</u>	<u>94,39</u>			W

<u>prosieńiecznik szorstki</u>	<u>97,25</u>	<u>94,25</u>	<u>99,50</u>		
<u>przetacznik bluszczykowy</u>	82,50	80,00	<u>85,00</u>		
Komosa biała				W	

W – Chwast wrażliwy na herbicyd referencyjny

T - Tribenuron metylu

M - Metsulfuron metylu

F - Florasulam

TMF – kompozycja według Przykładu 1 z Tabeli 1, zawierająca Tribenuron metylu, Metsulfuron metylu i Florasulam, przy czym te substancje czynne stanowią 70% kompozycji, a pozostałe 30% stanowią środki pomocnicze (Przykład 1.3)

Pogrubioną czcionką oznaczono wrażliwość chwastów (skuteczność kompozycji) w przypadkach, w których nie występuje ona dla herbicydów referencyjnych

Wyniki doświadczalne prezentowane w Tabeli 2 wykazały, że uzyskano poszerzenie spektrum skuteczności kompozycji według wynalazku względem herbicydów referencyjnych. W porównaniu do zsumowanych efektów zastosowanych pojedynczo substancji tribenuron metylu, metsulfuron metylu i florasulam nowa kompozycja wykazuje szersze spektrum zwalczanych chwastów o 8 gatunków dla dawki 30 g/ha (dawka c) oraz o 7 gatunków dla dawki 25 g/ha + 0,1 l/ha Asystent+ (dawka b) oraz o 6 gatunków chwastów dla dawki 25 g/ha (dawka a), przy czym 5 chwastów z wymienionych gatunków należy do najważniejszych chwastów w zbożach ozimych. Występowanie tych chwastów obniża jakość i wysokość plonu oraz jakość słomy.

Poniżej omówiono bardziej szczegółowo szkodliwość chwastów, które można zwalczać przy użyciu synergicznej kompozycji według wynalazku, a które nie są wrażliwe na pojedyncze substancje czynne występujące w kompozycji (herbicydy referencyjne).

T a b e l a 3: Wykaz chwastów i opis szkodliwości chwastów, o które poszerzyło się spektrum działania kompozycji według wynalazku (wg Przykładu 1.3)

Gatunek	Dawka kompozycji wg przykładu 1.3, przy której zwalczany jest chwast	Ważny w uprawie:	Opis szkodliwości*
Nawrot polny	25 g/ha + 0,1 l/ha asystent+ 30 g/ha	-	bardzo uciążliwy chwast, niszczy uprawy zbóż ozimych i jarych, utrudnia żniwa i obniża wartość słomy, stanowi dużą konkurencję w wyścigu o składniki mineralne i słońce, jest nośnikiem chorób grzybowych, bardzo często atakowany przez szkodniki, które przenoszą się na rośliny uprawne, co obniża jakość plonu.
Gatunek	Dawka kompozycji wg przykładu 1.3, przy której zwalczany jest chwast	Ważny w uprawie:	Opis szkodliwości*

Dymnica pospolita	25 g/ha 25 g/ha + 0,1 l/ha asystent+ 30 g/ha	Pszenica ozima	groźna podczas masowego występowania w trakcie wschodów zboż ozimych i jarych - częściej wschodzi wiosną
Ostrożeń polny	25 g/ha 25 g/ha + 0,1 l/ha asystent+ 30 g/ha	Pszenica ozima Pszenżyto ozime	gatunek wieloletni, konkurencyjny pod każdym względem (pokarm, światło, woda, utrudniony zbiór) wobec upraw, przy zagęszczeniu wynoszącym 2 rośliny na 1 m ² uprawy spadek plonowania zboż o nawet 20%.
Sporek polny	25 g/ha 25 g/ha + 0,1 l/ha asystent+ 30 g/ha		Chwast segetalny, <i>Najczęściej zachwaszcza zboża (głównie jare),</i>
Rumianek pospolity	25 g/ha 25 g/ha + 0,1 l/ha asystent+ 30 g/ha	Pszenica ozima Pszenżyto ozime Żyto ozime	gatunek szybko rosnący, konkurencyjny – pobiera wodę i składniki pokarmowe, w początkowej fazie wzrostu silnie zacienia
Gatunek	Dawka kompozycji wg przykładu 1.3, przy której zwalczany jest chwast	Ważny w uprawie:	Opis szkodliwości*

Rumian polny	25 g/ha 25 g/ha + 0,1 l/ha asystent+ 30 g/ha	Pszenżyto ozime Żyto ozime	Jest rośliną konkurencyjną dla zbóż ozimych szczególnie pszenicy ozimej. Ekonomiczny próg szkodliwości to 3-6 roślin na m ² **
Proszenie-cznik szorstki	25 g/ha 25 g/ha + 0,1l/ha asystent+ 30 g/ha	-	Gatunek rośliny wieloletniej osiągającej wysokość od 25 do 80cm.
Przeta-cznik bluszczykowy	30 g/ha	Pszenica ozima Żyto ozime	gatunki ozime i jare (w tym zimujące) konkurencyjne zwłaszcza, gdy wschodzą jesienią.

***źródło: metodyka integrowanej ochrony – pszenica, pszenżyto, żyto – Instytut Ochrony Roślin, Państwowy Instytut Badawczy; Atlas chwastów dla praktyków – Polskie Wydawnictwo Rolnicze.**

Przedstawione korzystne efekty poszerzenia spektrum działania kompozycji zaobserwowano pomimo obniżenia dawek herbicydów względem dawek zalecanych dla pojedynczych herbicydów referencyjnych. Przy wysokiej dawce kompozycji (dawka c) zastosowano 12 g tribenuronu metylu, 5 g florasulamu i 4 g metsulfuronu metylu na hektar, podczas gdy dawki referencyjnych herbicydów wynosiły kolejno 15 g tribenuron (Triben® 50 SG), 5 g florasulamu (Saracen® 050 SC) oraz 6 g metsulfuronu (Galmet® 20 SG). Dla tribenuronu metylu i metsulfuronu obniżenie dawki wyniosło przynajmniej po 20%. Przy niższej dawce (dawka a), obniżenie dawek herbicydów w kompozycji względem herbicydów referencyjnych jest jeszcze większe.

Ponadto, należy też podkreślić, że opracowanie kompozycji synergicznej i obniżenie dawek herbicydów może pozwolić na kontrolowanie, zapobieganie oporności chwastów, które są ważne do zwalczania w uprawie zbóż ozimych. Znane jest zjawisko, że w niektórych okolicznościach chwasty wykazują oporność na pojedyncze substancje czynne, pomimo tego, że są wskazywane w charakterystyce herbicydu jako w pełni niszczone (wrażliwe). Choć składniki kompozycji według wynalazku należą do tej samej grupy inhibitorów ALS różnią się pobieraniem przez chwasty. Tribenuron metylu i florasulam są pobierane przez liście natomiast metsulfuron głównie przez korzenie oraz liście. Różne drogi pobierania substancji potęgują ich działanie.

Poniżej przedstawiono tabelę z chwastami ważnymi w uprawie zbóż ozimych, które wykazały oporność na pojedyncze substancje czynne (Źródło: <http://www.weedscience.org/Summary/MOA.aspx>).

T a b e l a 3. Zaobserwowane epizody oporności chwastów na pojedyncze herbicydy

Nr	Rok	Gatunek	Kraj	MOAs	Substancje czynne
1	2002	Maruna bezwonna	GB	inhibitory ALS (B/2)	metsulfuron metylu
2	2000	Gwiazdnica pospolita	GB	Inhibitory ALS (B/2)	florasulam metsulfuron metylu
3	2013	Gwiazdnica pospolita	BE	inhibitory ALS (B/2)	metsulfuron metylu
4	2014	Mak polny	BE	inhibitory ALS (B/2)	florasulam metsulfuron metylu
5	2016	Mak polny	FR	inhibitory ALS (B/2), Synthetic Auxins (O/4)	metsulfuron metylu
6	2012	Rumianek pospolity	BE	inhibitory ALS (B/2)	metsulfuron metylu
7	1996	Gwiazdnica pospolita	IE	inhibitory ALS (B/2)	metsulfuron metylu
8	2002	Gwiazdnica pospolita	NO	inhibitory ALS (B/2)	metsulfuron-methyl, tribenuron metylu
9	2001	Mak polny	GB	inhibitory ALS (B/2)	metsulfuron metylu
10	2007	Mak polny	FR	inhibitory ALS (B/2)	metsulfuron metylu
11	2012	Gwiazdnica pospolita	FR	inhibitory ALS (B/2)	florasulam metsulfuron methyl
12	2010	Maruna bezwonna	FR	inhibitory ALS (B/2)	metsulfuron metylu
13	2014	Mak polny	PL	inhibitory ALS (B/2)	florasulam metsulfuron metylu
14	2014	Maruna bezwonna	PL	inhibitory ALS (B/2)	tribenuron metylu
15	2014	rumianek pospolity	PL	inhibitory ALS (B/2)	tribenuron metylu

Kompozycja według wynalazku wykazała nieco niższą wrażliwość w odniesieniu do przetłacznika polnego oraz fiołka polnego. Jednak przeprowadzone kontrolne badania skuteczności wykonane przy użyciu środka Triben® Super 50 SG na zbożach ozimych wykazały, że środek ten (pojedynczo) w dawce 20 g/ha nie był skuteczny na poziomie 85%. Wrażliwość tego chwastu prawdopodobnie zależy silnie od warunków atmosferycznych i pomimo, że etykieta tego środka wskazuje wrażliwość przetłacznika (już dla dawki 15 g/ha) nie została ona osiągnięta w badaniach eksperymentalnych ani dla porównawczego środka pojedynczego – tribenuronu ani dla kompozycji według wynalazku. Prawdopodobnie suchy rok o dużym nasłonecznieniu, w jakim wykonywano badania, wpłynął na ten chwast zakłócając działanie herbicydów.

Z kolei w odniesieniu do fiołka polnego należy zaznaczyć, że jest on wrażliwy jedynie na metsulfuron. Zalecana dawka dla referencyjnego środka Galmet® 20 SG wynosi 6 g na hektar, a w kompozycji według wynalazku znacznie ją obniżono (co najmniej o 33%), co prawdopodobnie obniżyło wrażliwość tego chwastu na kompozycję trójskładnikową.

Komosa biała nie wystąpiła w badaniach eksperymentalnych i w przypadku tego chwastu nie jest możliwa ocena wrażliwości.

Pomimo powyższych zmian wrażliwości chwastów kompozycję według wynalazku należy uznać za synergicznie skuteczną w poszerzonym spektrum działania chwastobójczego, przy zachowanej obniżonej dawce herbicydów na hektar.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja chwastobójcza zawierająca substancje czynne, a także opcjonalnie środki pomocnicze dopuszczalne w rolnictwie, **znamienna tym**, że jako substancje czynne zawiera tribenuron metylu, metsulfuron metylu oraz florasulam, przy czym tribenuron metylu jest herbicydem dominującym, którego ilość w kompozycji jest większa niż ilość pozostałych dwóch substancji czynnych pojedynczo, a udział tribenuronu metylu względem sumy trzech substancji czynnych obecnych w kompozycji wynosi od 50% do 65% wagowo, przy czym proporcja metsulfuronu metylu do florasulamu wynosi od 2,0:1,0 do 1,0:2,0 wagowo.
2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że w kompozycji stosunek wagowy tribenuronu metylu do metsulfuronu metylu wynosi co najmniej 2:1.
3. Kompozycja według zastrz. 1 albo 2, **znamienna tym**, że stosunek wagowy tribenuronu metylu do florasulamu wynosi co najmniej 2:1.
4. Kompozycja według zastrz. od 1 do 3, **znamienna tym**, że zawiera następujące ilości poszczególnych substancji czynnych, obliczone względem sumy mas wymienionych trzech substancji czynnych: od 50% do 65% wagowo tribenuronu metylu, od 15 do 25% wagowo metsulfuronu metylu oraz od 20% do 35% wagowo florasulamu.
5. Kompozycja według zastrz. od 1 do 4, **znamienna tym**, że kompozycja zawiera co najmniej jeden niejonowy środek powierzchniowo czynny.
6. Kompozycja według zastrz. od 1 do 5, **znamienna tym**, że zawiera kopolimery blokowe tlenu etylenu i tlenu propylenu i/lub trisiloksany modyfikowane polieterem.
7. Sposób zwalczania chwastów, **znamienny tym**, że na obszarze ich występowania nanosi się kompozycję zdefiniowaną w zastrz. 1–6 w ilości skutecznej synergicznie, przy czym stosuje się co najmniej 10 g tribenuronu metylu, 4,125 g florasulamu i 3,375 g metsulfuronu metylu na hektar.
8. Sposób zwalczania chwastów według zastrz. 7, **znamienny tym**, że stosuje się kompozycję bez środków powierzchniowo czynnych lub kompozycję zawierającą środki powierzchniowo czynne, które, jeśli nie są zawarte w pierwotnej kompozycji, dodaje się do kompozycji przed aplikacją na pola uprawne.