



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58392

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 45 I, 19/02

Zgłoszono: 29. III. 1966 (P 113 792)

Pierwszeństwo: 30. III. 1965 dla zastrz.

6—8

30. XI. 1965 dla zastrz.

1—5

Wielka Brytania

MKP A 01 n 9/22

Opublikowano: 30. X. 1969

UKD 632.954 : 547.

Twórca wynalazku: Rudolf Koloman Pfeiffer

Właściciel patentu: Fisons Pest Control Limited, Harston (Wielka Brytania)

Środek chwastobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, którego działanie jest skuteczniejsze od działania znanych kompozycji chwastobójczych.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że bardzo dobre wyniki w niszczeniu chwastów otrzymuje się przez zastosowanie w chwastobójczych kompozycjach mieszaniny podstawionych benzimidazoli i kwasów fenoksyalifatycznych. Stosowanie tych komponentów razem zapewnia nie tylko skuteczność działania preparatu lecz zwiększa również stopień zabezpieczenia zbioru roślin hodowlanych. Działanie obu komponentów jest synergetyczne i aktywność ich jest większa niż gdy stosuje się oddzielnie w dawkach odpowiednio większych.

Określenie „chwastobójczy” obejmuje zarówno regulowanie wzrostu roślin jak i zwykłe niszczenie chwastów.

Pod nazwą „podstawiony benzimidazol” rozumie się podstawiony benzimidazol o wzorze ogólnym podanym na rysunku 1, w którym R^1 oznacza wodór, niższą grupę alkilową lub grupę o wzorze $-COOR^6$, w którym R^6 oznacza grupę alkilową o 1—6 atomów węgla, taką jak grupa metylowa, etylowa lub propylowa, podstawioną grupę alkilową na przykład chlorometylową lub bromoetylową, grupę arylową, np. fenylową albo naftylową albo podstawioną grupę arylową, np. toliłową lub ksylilową, a R^2 , R^3 , R^4 i R^5 są takie same lub różne i oznaczają wodór,

2

grupę alkilową o 1—6 atomach węgla, taką jak metylową, etylową lub propylową, hydroksylową, alkoksylową, np. metoksylową, etoksylową albo butoksylową, grupę nitrową, chlorowec, taki jak chlor, brom lub fluor, grupę chlorowcopodobną, np. cjanową, tiocjanową, izotiocjanową albo azydową, podstawioną grupę alkilową, np. trójfluorometylową, chlorometylową, bromometylową, trójchlorometylową, hydroksymetylową, 2-chloroetylową, 2-hydroksyetylową albo 2-metoksyetylową, karboksylową, grupę karboksyestrową, karboksamidową, N-podstawioną lub dwupodstawioną grupę karboksamidową, aminową lub jedno- lub dwupodstawioną grupę aminową, np. metyloaminową, dwumetyloaminową, acetyloaminową, trójfluoroacetyloaminową, grupę tiolową, alkitiolową i utlenioną jej pochodną, np. o wzorach $-SOR^7$ albo SO_2R^7 , w których R^7 oznacza grupę alkilową, resztę kwasu sulfonowego oraz grupę estrową tego kwasu i grupę amidową i pierścień heterocykliczny, związany z układem benzoimidazolowym atomem azotu, a X oznacza grupę trójfluorometylową albo pięciofluoroetylową, albo jego sól, albo funkcyjną pochodną tego benzimidazolu.

Jako sole podstawionych benzimidazoli, stosuje się według wynalazku sole amonowe, sole metali takich, jak sól, potas, wapń, cynk, miedź oraz magnez, sole aminowe, takie jak metyloaminowa, etyloaminowa, dwumetyloaminowa, trój-

etyloaminowa, etanoloaminowa, trójetanoloaminowa i benzyloaminowa. Korzystną postać środków chwastobójczych stanowią według wynalazku te, które zawierają sole metali alkalicznych. Na ogół sole metali alkalicznych są stałymi substancjami krystalicznymi łatwo rozpuszczalnymi w wodzie. Niektóre benzimidazole mają charakter zasadowy i mogą tworzyć sole z mocnymi kwasami takimi jak kwas chlorowodorowy.

Przykładami podstawionych benzimidazoli są następujące związki: 4,5-dwuchloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 5-chloro-6-nitro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4,5,7-trójbromo-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4-nitro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4,6-dwubromo-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4-bromo-6-chloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4-chloro-6-bromo-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4,6-dwunitro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 5-metylo-2-trójfliurometylobenzimidazol, 5-tert. butylo-2-trójfliurometylobenzimidazol, 5-metoksy-2-trójfliurometylobenzimidazol, 5-fluoro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 5-amino-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4-chloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4-bromo-2-trójfliurometylobenzimidazol, 5,6-dwubromo-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4-nitro-6-bromo-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4-nitro-5-chloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4-nitro-6-chloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4-nitro-5,6-dwuchloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4,5-dwuchloro-6-nitro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4,6-dwuchloro-5-nitro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4-nitro-5-bromo-2-trójfliurometylobenzimidazol, 5-cjano-2-trójfliurometylobenzimidazol, 5-chloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 5-bromo-2-trójfliurometylobenzimidazol, 5-jodo-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4-bromo-6-nitro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 1-karboetoksy-4,5,6 (5,6,7)-trójjchloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 1-karboizopropoksy-4,5,6 (5,6,7)-trójjchloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 1-karbometoksy-4,5,6 (5,6,7)-trójjchloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 5-nitro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4,6-dwuchloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4-chloro-6-nitro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4,5,6,7-czterochloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4,5,6-trójjchloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 4,5,7-trójjchloro-2-trójfliurometylobenzimidazol, 2,5-dwu-trójfliurometylobenzimidazol, 4,5,6-trójjchloro-2-pięciofluorometylobenzimidazol, 5-nitro-2-pięciofluoroetylobenzimidazol oraz trójjchloromorfolino-2-trójfliurometylobenzimidazol.

Pod terminem „kwas fenoksyalfatyczny” rozumie się niepodstawione lub podstawione kwasy fenoksyalfatyczne, zawierające podstawniki takie jak rodnik alkilowy i/lub chlorowiec, i/lub inne podstawniki i sole albo pochodne funkcyjne tych kwasów. Funkcyjnymi pochodnymi kwasów mogą być estry i amidy. Solami tych kwasów są sole metali alkalicznych, takich jak wapń, magnez, żelazo, sole aminowe i alkanoloaminowe. Wiadomo, że ta grupa związków jest fizjologicznie aktywna w stosunku do roślin i że właściwości te rozciągają się na ich sole i pochodne funkcyjne.

Jednakże dla zastosowania w skali przemysłowej tylko kilka związków tej grupy posiada wystarczająco wysoką aktywność chwastobójczą lub selektywnie chwastobójczą. Synergizm stwierdzony w mieszaninach według wynalazku, nie jest ograniczony do takich kwasów fenoksyalfatycznych, które posiadają właściwości chwastobójcze, lecz rozciąga się na takie związki, których poziom aktywności chwastobójczej jest tak niski, że nie są one uważane w ogóle za herbicydy.

Przykładami kwasów fenoksyalfatycznych, stosowanych w środkach według wynalazku są: kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy, kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy, kwas 2,4,5-trójjchlorofenoksyoctowy, kwas gamma-2-4-dwuchlorofenoksymasłowy, kwas gamma-2-metylo-4-chlorofenoksymasłowy, kwas alfa-2-metylo-4-chlorofenoksypropionowy, kwas 2-metylofenoksyoctowy, kwas fenoksyoctowy i tym podobne.

Podstawiony benzimidazol i/lub kwas fenoksyalfatyczny w środkach według wynalazku mogą występować w postaci związków nierozpuszczalnych w wodzie lub ich pochodnych. Środki mogą być w postaci olejowej emulsji lub zawiesin wodnych lub proszków zdolnych do zwilżania, przeważnie w połączeniu z czynnikami zwilżającymi.

Jednakże bardziej korzystne jest stosowanie podstawionego benzimidazolu i kwasu fenoksyalfatycznego w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli lub pochodnej, tak że preparat może być sporządzony w postaci roztworu wodnego zawierającego lub nie zawierającego czynników zwilżających i inne składniki ogólnie wprowadzane do środków stosowanych do natryskiwania, takie jak środki zapobiegające kłaczkowaniu, zwiększające lepkość itd.

Sole sodowe i inne sole metali alkalicznych kwasu fenoksyalfatycznego i podstawionego benzimidazolu tworzą jednorodne i trwałe roztwory wodne. Korzystne jest do mieszanin tych stosować podobne sole obu związków, np. sole metali alkalicznych obu związków.

Środki według wynalazku, zawierają jeden lub kilka podstawionych benzimidazoli z jednym lub kilkoma kwasami fenoksyalfatycznymi.

W środkach według wynalazku stosunek ilościowy podstawionego benzimidazolu do kwasu fenoksyalfatycznego może się zmieniać w szerokim zakresie, w zależności od poszczególnych związków jakich dotyczy i zamierzonego zastosowania.

Na ogół stosunek podstawionego benzimidazolu do kwasu fenoksyalfatycznego wynosi od 1:0,1 do 1:15 korzystnie od 1:0,25 do 1:4 części wagowych.

Według jednej z postaci wykonania wynalazku, środek chwastobójczy zawiera podstawiony benzimidazol o wzorze podanym na rysunku, w którym R¹ oznacza wodór, a R², R³, R⁴ i R⁵ oznaczają wodór, chlorowiec i grupę nitrową. Według korzystnej postaci wynalazku, jako podstawiony benzimidazol stosuje się 4,5-dwuchloro-2-trójfliurometylobenzimidazol.

Inna korzystna postać środka zawiera 4,5-dwuchloro-2-trójfliuorometylobenzimidazol, zwłaszcza sól sodową lub potasową i kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy w stosunku wagowym na jedną część benzimidazolu 0,25 — 4 części kwasu.

Środki według wynalazku mogą być stosowane do selektywnego niszczenia chwastów w uprawach lub do wyniszczenia całkowitego wszystkich chwastów.

W selektywnym niszczeniu chwastów w uprawach mieszaniny według wynalazku stosuje się jako zaprawę powschodową. Stosuje się to np. w zwalczaniu chwastów w zbożach, na pastwiskach, na plantacjach trzciny cukrowej i przy uprawie ryżu. Preparaty mogą być też stosowane przedwzschodowo.

Chwasty zwalczane za pomocą środków według wynalazku obejmują *Stellaria media* (gwiazdnica), *Galium aparine* (lepczyca), *Polygonum convolvulus* (powój czarny), *Anthemis cotula* (rumian psi).

Środki według wynalazku są szczególnie wartościowe w zwalczaniu chwastów w uprawach, przy czym kompozycje są bardziej skuteczne i oszczędniejsze w użyciu niż ich składniki stosowane oddzielnie.

I tak na przykład, chwastobójczy kwas fenoksyalfatyczny, taki jak kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy wzmacnia oddziaływanie podstawionego benzimidazolu na lepczycę, jakkolwiek sam kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy nie wykazuje w ogóle działania na lepczycę. Podobnie w zasadzie chwastobójczo obojętny kwas fenoksyalfatyczny, taki jak kwas 2-metylofenoksyoctowy, wzmacnia skuteczność działania podstawionego benzimidazolu. Jest to dowodem, że kompozycje według wynalazku wykazują synergizm.

Synergizm ten jest tym bardziej zaskakujący, że nie uzyskuje się szczególnie dobrych wyników przy stosowaniu środków zawierających łącznie podstawione benzimidazole zmieszane ze znanymi związkami chwastobójczymi, takimi jak aminotiazol, kwas trójklorooctowy lub kwas 2,2-dwuchloropropionowy, lub ze znanymi aktywatorami środków chwastobójczych, takimi jak tiocyjanian amonowy lub siarczian amonu.

Wszystkie ilości i stosunki ilościowe składników środka według wynalazku wylicza się w oparciu o podstawiony benzimidazol i kwas fenoksyalfatyczny, bez względu na to, czy związki te występują jako takie, czy też w postaci soli lub pochodnych tych związków, zgodnie z ogólnie przyjętą praktyką.

Środki według wynalazku mogą zawierać zwykle stosowane składniki jak środki powierzchniowo-czynne, rozcieńczalniki, środki zwiększające lepkość i inne zwykle stosowane dodatki.

Środki według wynalazku mogą występować w postaci cieczy lub zdolnych do zwilżania proszków, nadających się do natryskiwania np. w środowisku wodnym lub proszków odpowiednich do rozpylania.

Stopień rozcieńczenia kompozycji np. w wodzie, stosowanych do natryskiwania, nie stanowi wartości krytycznej. Środki według wynalazku mogą

również zawierać inne czynne składniki, takie jak środki chwastobójcze lub szkodnikobójcze.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek. Części i procenty są wagowe. Stosowane dawki podane są w gramach i kilogramach na hektar.

Przykład I. Środki chwastobójcze sporządzono z 2-trójklorometylo-4,5-dwuchlorobenzimidazolu (związek A) z kwasem 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowym (MCPA), w różnych proporcjach.

W każdym przypadku obydwa związki występowały w postaci soli sodowej. Siewki lepczycy hodowano w doniczkach w cieplarni przez sześć tygodni, a następnie opryskano przygotowanymi środkami w dawkach podanych niżej, rozcieńczonymi w 136 litrach wody. Ocena ilości tkanki roślinnej zniszczonej, po sprawdzeniu po upływie 14 dni, jest niżej podana. Związek A i MCPA sprawdzone zostały pojedynczo wyłącznie drogą porównania, a wyniki również zestawione są poniżej.

Dawki na hektar	Zniszczona tkanka
1,12 kg związku A + 1,12 kg związku MCPA	100
560 g związku A + 1,12 kg związku MCPA	25
1,12 kg związku A	67
560 g związku A	5
2,24 kg związku MCPA	0

Przykład II. Środki chwastobójcze sporządzono z 2-trójklorometylo-4,5,7-trójklorobenzimidazolu (związek B) z kwasem 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowym (MCPA) w różnych proporcjach. Związki stosowano w postaci soli sodowych.

Siewki lepczycy hodowano w doniczkach w cieplarni przez 10 tygodni, a następnie opryskano preparatami o niżej podanych dawkach, rozcieńczonych w 136 litrach wody. Ocena ilości tkanki roślinnej zniszczonej, po sprawdzeniu po upływie 14 dni, jest niżej podana. Oddzielnie w celach porównawczych badano działanie indywidualnie związku B i związku MCPA. Wyniki podano również niżej.

Dawka na hektar	Ilość tkanki martwej
2,24 kg związku B + 1,66 kg MCPA	80
1,12 „ „ B + 1,68 „ „	61
560 g „ „ B + 1,68 „ „	57
2,24 kg związku B	43
1,12 „ „ B	24
560 g „ „ B	15
2,24 kg „ „ MCPA	0

Przykład III. Środki chwastobójcze sporządzono z 2-trójklorometylo-4,5,7-trójklorobenzimidazolu (związek C) z kwasem 2-metylo-4-chlorofenoksypropionowym CMPP, w różnych proporcjach.

Siewki lepczycy hodowano w doniczkach w cieplarni przez 6 tygodni, a następnie opryskano preparatem o dawkach podanych niżej. Oceny zniszczenia tkanki roślinnej w stosunku procentowym dokonano w 6 dni po opryskaniu i wyniki podano niżej. Oddzielnie w celach porównawczych badano działanie związku C i CMPP. Wyniki również niżej podano.

Dawki na 1 hektar	% tkanki martwej
1,12 kg związku C + 2,24 kg CMPP	75
560 g „ C + 2,24 „ „	50
280 g „ C + 2,24 „ „	35
1,12 kg „ C + 1,12 „ „	60
560 g „ C + 1,12 „ „	50
280 g „ C + 1,12 „ „	35
1,12 kg „ C + 560 g „	55
560 g „ C + 560 g „	40
280 g „ C + 560 g „	30
1,12 kg związku C	17
2,24 „ „ CMPP	15

Przykład IV. Środki chwastobójcze sporządzono z 2-trójkfluorometylo-4,5-dwuchloro-benzimidazolu (związek D) z kwasem 2-metylofenoksyoctowym (związek M) w różnych proporcjach.

W każdym przypadku związki stosowano w postaci soli sodowych. Siewki lepczycy hodowano w doniczkach przez sześć tygodni, a następnie opryskano preparatami w dawkach podanych poniżej, rozcieńczonych w 136 litrach wody. Ocena ilości zniszczonej tkanki roślinnej, po sprawdzeniu po upływie 14 dni, podano niżej. Ocena 100 oznacza całkowite zniszczenie, 0 — brak stwierdzenia widocznego zniszczenia. Oddzielnie w celach porównawczych badano związek D i związek M. Wyniki również podano niżej.

Dawki na hektar	Zniszczenie tkanki
1,12 kg związku D + 1,12 kg związku M	86
560 g związku D + 1,12 kg związku M	73
280 g związku D + 1,12 kg związku M	33
140 g związku D + 1,12 kg związku M	7
1,12 kg związku D	68
560 g „ D	31
280 g „ D	3
140 g „ D	1
4,48 kg związku M	0
2,24 kg „ M	0
1,12 kg „ M	0

Przykład V. Środki chwastobójcze sporządzono przez zmieszanie w różnych proporcjach kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego (MCPA) i 5-chloro-6-nitro-2-trójkfluorometylobenzimidazolu

(związek E), przy czym każdy z tych związków stosowano w postaci soli sodowej.

Następnie preparatami tymi opryskano w dawkach niżej podanych, rozpuszczonych w 448 litrach wody na hektar, siewki lepczycy z 3 1/2 — 4 skrzętami liści, siewki rumianu psiego — z 6 — 7 liśćmi oraz siewki brodzca krwawodziobego z 3 1/2 — 4 liśćmi. Rośliny hodowano następnie w sposób kontrolowany w warunkach otoczenia i oceniono pod względem zniszczenia tkanki roślinnej w czternaście dni po spryskaniu. Wyniki zestawiono w niżej podanej tablicy. W celach porównawczych związkiem MCPA i związkiem E spryskiwano oddzielnie poddawane próbom rośliny i w podobny sposób sprawdzano ich działanie.

Dawka na hektar	Zniszczenie tkanki roślinnej		
	g a t u n k i		
	lepczyca	rumian psi	brodziec krwawodzioby
140 g związku E + 840 g MCPA	64	100	100
70 g związku E + 840 g MCPA	55	85	90
140 g związku E	45	45	70
1,68 kg MCPA	10	30	50

Przykład VI. Sporządzono środki chwastobójcze zawierające w różnych proporcjach kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy (MCPA) i 5-bromo-2-trójkfluorometylobenzimidazol (związek F), przy czym każdy z tych związków stosowano w postaci soli sodowej.

Następnie preparatami tymi opryskano siewki rumianu psiego z 6 — 7 liśćmi, w dawkach na hektar podanych niżej, rozpuszczonych w 448 litrach wody. Rośliny hodowano w kontrolowanych warunkach otoczenia, a następnie oceniono stopień zniszczenia tkanki roślinnej po 14 dniach od czasu opryskania. Wyniki podano niżej.

W celach porównawczych opryskiwano rośliny związkiem F i MCPA, a uzyskane wyniki podano w poniższej tablicy.

Dawka na 1 hektar	Zniszczenie tkanki roślinnej
560 g związku F + 840 g MCPA	90
280 g „ F + 840 g MCPA	45
560 g związku F	17
1,68 kg MCPA	25

Zastrzeżenia patentowe

- Środek chwastobójczy, **znamienny tym**, że zawiera mieszaninę podstawionego benzimidazolu o wzorze ogólnym podanym na rysunku, w którym R¹ oznacza wodór, niższy alkil lub grupę o wzorze —COOR⁶, w którym R³ oznacza alkil, podstawiony alkil, aryl, podstawiony aryl, R², R³, R⁴ i R⁵ są takie same lub różne i oznaczają wodór, grupę alkilową, hydroksylową, al-

- koksylową, nitrową, chlorowiec, grupę chlorowcopodobną, podstawioną grupę alkilową, grupę karboksylową, grupę karboksyestrową, karboksamidową, N-podstawioną lub dwupodstawioną grupę karboksamidową, grupę aminową, jedno- lub dwupodstawioną grupę aminową, grupę tiolową, alkilotiolową i grupę stanowiącą ich utlenione pochodne, resztę kwasu sulfonowego oraz jego pochodną grupę estrową i amidową oraz heterocykliczny pierścień, związany z układem benzimidazolowym przez atom azotu; X oznacza grupę trójfluorometylową lub pięciofluoroetylową, albo jego soli lub jego funkcjonalnej pochodnej, z kwasem fenoksyalfatycznym, podstawionym lub niepodstawionym, albo z solą tego kwasu lub jego funkcyjną pochodną.
2. Środek według zastrz. 1 **znamienny tym**, że zawiera podstawiony benzimidazol i kwas fenoksyalfatyczny w stosunku wagowym wynoszącym 1:0,1 do 1:15 części.
 3. Środek według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że zawiera podstawiony benzimidazol i kwas fenoksyalfatyczny w stosunku wagowym wynoszącym 1:0,25 do 1:4 części.

4. Środek według zastrz. 1 — 3 **znamienny tym**, że jako podstawiony benzimidazol zawiera 4,5-dwuchloro-trójfluorometylobenzimidazol.
5. Środek według zastrz. 1 — 4 **znamienny tym**, że jako kwas fenoksyalfatyczny zawiera kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy, kwas 2-metylo-4-chloro-fenoksyoctowy, kwas 2,4,5-trójchlorofenoksyoctowy, kwas γ -2-metylo-4-chlorofenoksymasłowy, kwas γ -2,4-dwuchlorofenoksypropionowy lub kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy.
6. Środek według zastrz. 1 — 5 **znamienny tym**, że zawiera mieszaninę: 4,5-dwuchloro-2-trójfluorometylobenzimidazol i kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego.
7. Środek według zastrz. 6 **znamienny tym**, że zawiera podstawiony benzimidazol i kwas fenoksyalfatyczny w postaci ich soli z metalami alkalicznymi.
8. Środek według zastrz. 1 — 7 **znamienny tym**, że zawiera dodatek substancji powierzchniowych i/lub środka zwiększającego lepkość i/lub rozcieńczalnika.

