



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141712

DANMARK

(51) Int. Cl.³ A 01 N 47/12



(21) Ansøgning nr. 4782/76 (22) Indleveret den 22. okt. 1976

(23) Løbedag 12. apr. 1972

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 2. jun. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den
16. apr. 1971, 134868, US
9. dec. 1971, 208041, US

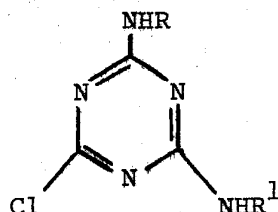
(71) STAUFFER CHEMICAL COMPANY, 299 Park Avenue, New York, New York, US.

(72) Opfinder: Ferenc Marcus Pallos, 21 El Caminito, Walnut Creek, Californien, US; Mervin Edward Brokke, 392 Springfield Place, Moraga, Californien, US; Duane Randall Arneklev, 811 Kilbirnie Court, Sunnyvale, Californien, US.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde til bekæmpelse af ukrudt i majs kulturer og middel til udførelse af fremgangsmåden.

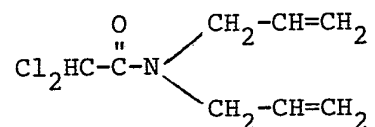
Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til bekæmpelse af ukrudt i majskulturer, ved hvilken der på voksestedet derfor tilføres en herbicid effektiv mængde N,N-dialkylthiocarbamat eller N,N-diallylthiocarbamat i blanding med 2,4-D eller en triazin med den almene formel



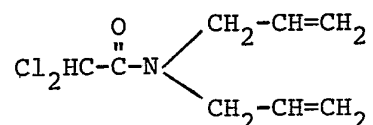
hvor R betyder alkyl med 2-3 carbonatomer, og R¹ betyder alkyl med 2-3 carbonatomer, cyklopropyl eller 1-cyano-1-methylethyl, som herbicid aktive forbindelser.

Blandt de mange herbicide forbindelser, som går i handelen, har thiolcarbamater alene eller blandet med andre herbicider, såsom triaziner, opnået en forholdsvis stor succes. Disse herbicider er øjeblikkeligt toksiske for en lang række ukrudtsarter ved forskellige koncentrationer, som varierer med ukrudtsarternes modstandskraft. Nogle eksempler på disse forbindelser er beskrevet i USA patentskrifterne nr. 2.913.327, nr. 3.037.853, nr. 3.175.897, nr. 3.185.720, nr. 3.198.786 og nr. 3.582.314. Det har i praksis vist sig, at anvendelsen af disse thiolcarbamater som herbicider på afgrøder undertiden forårsager alvorlige skader på afgrødeplanten. Ved brug i de anbefalede mængder i jorden til bekæmpelse af mange bredbladede ukrudtsarter og græsser opstår der alvorlige misdannelser og forkrøblinger på afgrødeplanterne. Denne unormale vækst af afgrødeplanterne resulterer i tab af afgrødeudbytte. Tidligere forsøg på at overvinde dette problem indebærer behandling af afgrødefrøene med visse antagonistiske midler forud for såning, se USA patentskrift nr. 3.131.509. Disse antagonistiske midler har ikke vist sig særlig velegnede.

Det har nu vist sig, at planter kan beskyttes mod skade forvoldt af thiolcarbamater blandet med de ovenfor nævnte forbindelser, og/eller at planternes tolerance kan forøges væsentligt over for de aktive thiolcarbamater, når jorden tilsættes en modgiftforbindelse med formelen:

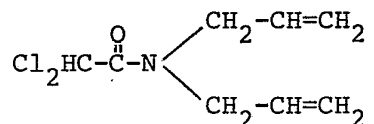


Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er i overensstemmelse hermed ejendommelig ved, at der tillige pr. vægtedel aktiv herbicid forbindelse tilføres 0,0001-30 vægtdele af en modgift derfor med formelen



Forbindelsen med ovennævnte formel kan syntetiseres ved sammenblanding af dichloracetylchlorid og diallylamin. Der kan om ønsket anvendes et opløsningsmiddel, såsom benzen. Omsætningen udføres fortrinsvis ved formindsket temperatur. Efter at reaktionen er afsluttet, bibringes slutproduktet stuetemperatur og kan let fraskilles.

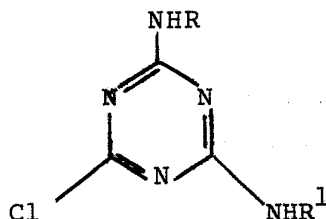
Eksempel



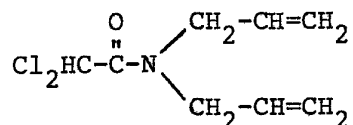
En opløsning blev fremstillet ved opløsning af 3,7 g (0,025 mol) dichloracetylchlorid i 100 ml methylenchlorid, som derefter blev afkølet til ca. 5°C i et isbad. Derefter blev 4,9 g (0,05 mol) diallylamin tilsat dråbevis, samtidig med at temperaturen blev holdt under ca. 10°C. Blandingen blev derefter omrørt ved stuetemperatur i ca. 4 timer, vasket to gange med vand, tørret over magnesiumsulfat, filtreret og inddampet. Udbyttet var 4,0 g, $n_D^{30} = 1,4990$.

Opfindelsen angår endvidere et middel til anvendelse ved udførelse af fremgangsmåden indeholdende et N,N-dialkylthiocarbamat eller N,N-diallylthiocarbamat i blanding med 2,4-D eller en triazin med den almene formel

3



hvor R betyder alkyl med 2-3 carbonatomer, og R¹ betyder alkyl med 2-3 carbonatomer, cyklopropyl eller 1-cyano-1-methylethyl, som herbicid aktive forbindelser, hvilket middel er ejendommeligt ved, at det tillige pr. vægt del aktiv herbicid forbindelse indeholder 0,0001-30 vægtdele af en modgift derfor med formlen



Midlet ifølge opfindelsen blev afprøvet på følgende måde.

Prøve: Jordindarbejdning

Små flade plantekasser blev fyldt med Feltons lerblandede sandjord. Herbicidet og herbicidmodgiften blev påført separat eller i kombination på jorden, efterhånden som den blandedes i en 20 liter cementblander. Følgende stamopløsninger blev fremstillet af hver forbindelse, når herbicidet og modgiften blev påført separat. En stamopløsning af herbicidet fremstilledes ved fortynding af 1 g af et koncentrat af herbicidet med 100 ml vand. Af modgiften blev 700 mg teknisk materiale fortyndet med 100 ml acetone. 1 ml af disse stamopløsninger er ækvivalent med 7 mg aktiv bestanddel eller 1 kg pr. hektar, når den behandlede jord blev anbragt i 20 x 30 x 7,5 cm plantekasser. Efter at jorden var blevet behandlet med herbicidet og modgiften i de ønskede mængder, blev jorden fra cementblanderen ført tilbage til plantekasser på 20 x 30 x 7,5 cm, hvor den nu var klar til såning af majsfrø. En jordprøve på 1/2 liter blev derefter fjernet fra hver plantekasse og opbevaret til dækning af frøene efter såning. Jorden blev planeret, og render med en dybde på ca. 1 cm blev dannet i hver plantekasse. Der blev sået tilstrækkelig mange frø til opnåelse af gode bevoksninger ved hver behandling. Frøene blev derefter dækket med den halve liter jord, som var blevet fjernet umiddelbart før såningen.

Plantekasserne blev derefter anbragt på væksthusebænke, hvor temperaturen var mellem 21°C og 32°C. Plantekasserne blev vandet ved overbrusning efter behov til sikring af god plantevækst indtil bedømmelsen. Afgrødetolerancen blev bedømt efter 3-6 uger. Resultaterne af disse prøver er angivet i den følgende tabel.

TABEL

Herbicide	Mængde kg/ha	Modgift	Mængde kg/ha	Afgrøde	Skade på planter efter 4 uger, %
EPTC + 2-chlor-4-ethyl- amino-6-isopropyl- amino-s-triazin	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
EPTC + 2-chlor-4-ethyl- amino-6-isopropyl- amino-s-triazin	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	2,24	Majs	0
EPTC + 2-chlor-4-ethyl- amino-6-isopropyl- amino-2-triazin	6,72 + 1,12	-	-	Majs	95 MF
EPTC + 2-chlor-4,6-bis- (ethylamino)-s- triazin	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
EPTC + 2-chlor-4,6-bis- (ethylamino)-s- triazin	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	2,24	Majs	0
EPTC + 2-chlor-4,6-bis- (ethylamino)-s- triazin	6,72 + 1,12	-	-	Majs	90 MF
EPTC + 2(4-chlor-6-ethyl- amino-s-triazin- 2-yl-amino)-2- methylpropionitril	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0

Tabel (fortsat)

Herbicide	Mængde kg/ha	Modgift	Mængde kg/ha	Afgrøde	Skade på planter efter 4 uger, %
EPTC + 2(4-chlor-6-ethyl- amino-s-triazin- 2-yl-amino)-2- methylpropionitril	6,72 + 1,12	-	-	Majs	80 MF
EPTC + 2-chlor-4-cyklo- propylamino-6- isopropylamino-s- triazin	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
EPTC + 2-chlor-4-cyklo- propylamino-6- isopropylamino-s- triazin	6,72 + 1,12	-	-	Majs	90 MF,ST
EPTC + 2,4-D	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
EPTC + 2,4-D	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	2,24	Majs	10 ST
EPTC + 2,4-D	6,72 + 1,12	-	-	Majs	50 MF
S-propyl-dipropyl- thiolcarbamat + 2-chlor-4-ethyl- amino-6-isopropyl- amino-s-triazin	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	3 MF
S-propyl-dipropyl- thiolcarbamat + 2-chlor-4-ethyl- amino-6-isopropyl- amino-s-triazin	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	2,24	Majs	0

Herbicid	Mængde kg/ha	Tabel (fortsat)		Afgørde	Skade på planter efter 4 uger, %
		Modgift	Mængde kg/ha		
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4-ethyl- amino-6-isopropyl- amino-s-triazin	6,72 + 2,24	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4-ethyl- amino-6-isopropyl- amino-s-triazin	3,36 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4-ethyl- amino-6-isopropyl- amino-s-triazin	3,36 + 1,12	-	-	Majs	70 MF
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4-ethyl- amino-6-isopropyl- amino-s-triazin	6,72 + 1,12	.	.	Majs	90 MF
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4,6-bis- (ethylamino)-s- triazin	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	3 MF
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4,6-bis- (ethylamino)-s- triazin	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	2,24	Majs	0

Tabel (fortsat)

Herbicid	Mængde kg/ha	Modgift	Mængde kg/ha	Afgrøde	Skade på planter efter 4 uger, %
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4,6-bis- (ethylamino)-s- triazin	6,72 + 1,12	-	-	Majs	70 MF
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2(4-chlor-6-ethyl- amino-s-triazin- 2-yl-amino)-2- methylpropionitril	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2(4-chlor-6-ethyl- amino-s-triazin-2- yl-amino)-2-methyl- propionitril	6,72 + 1,12	-	-	Majs	97 MF
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4-cyklo- propylamino-6-iso- propylamino-s- triazin	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4-cyklo- propylamino-6-iso- propylamino-s- triazin	6,72 + 1,12	-	-	Majs	92 MF

Tabel (fortsat)

Herbicid	Mængde kg/ha	Modgift	Mængde kg/ha	Afgrøde	Skade på planter efter 4 uger, %
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2,4-D	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2,4-D	6,72 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	2,24	Majs	0
S-propyl-dipropyl= thiolcarbamat + 2,4-D	6,72 + 1,12	-	-	Majs	60 ST, MF
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4-ethyl- amino-6-isopropyl- amino-s-triazin	8,96 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4-ethyl- amino-6-isopropyl- amino-s-triazin	8,96 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	2,24	Majs	0
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4-ethyl- amino-6-isopropyl- amino-triazin	8,96 + 1,12	-	-	Majs	0
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4,6-bis- (ethylamino)-s- triazin	8,96 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0

Tabel (fortsat)

Herbicide	Mængde kg/ha	Modgift	Mængde kg/ha	Afgrøde	Skade på planter efter 4 uger, %
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4,6-bis- (ethylamino)-s- triazin	8,96 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	2,24	Majs	0
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4,6-bis- (ethylamino)-s- triazin	8,96 + 1,12	-	-	Majs	0
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2(4-chlor-6-ethyl- amino-s-triazin- 2-yl-amino)-2- methylpropionitril	8,96 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2(4-chlor-6-ethyl- amino-s-triazin- 2-yl-amino)-2- methylpropionitril	8,96 + 1,12	-	-	Majs	20 MF
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4-cyklo- propylamino-6-iso- propylamino-s- triazin	8,96 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2-chlor-4-cyklo- propylamino-6-iso- propylamino-s-triazin	8,96 + 1,12	-	-	Majs	10 MF

Tabel (fortsat)

Herbicide	Mængde kg/ha	Modgift	Mængde kg/ha	Afgrøde	Skade på planter efter 4 uger, %
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2,4-D	8,95 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	0,14	Majs	0
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2,4-D	8,96 + 1,12	N,N-diallyldi- chloracetamid	2,24	Majs	0
S-ethyl-diisobutyl= thiolcarbamat + 2,4-D	8,96 + 1,12	-	-	Majs	0

EPTC = S-ethyl-dipropylthiolcarbamat

ST = forkrøbling

MF = misdannelse

Modgiftforbindelsen i midlet ifølge opfindelsen kan anvendes i en hvilken som helst hensigtsmæssig form. Således kan modgiftforbindelsen indgå i emulgerbare væsker, emulgerbare koncentrat, væsker, befugtelige pulvere, granulater eller enhver anden hensigtsmæssig form. I den foretrukne form blandes modgiftforbindelsen med thiolcarbamaterne og inkorporeres i jorden forud for eller efter såning af frøene. Det må imidlertid forstås, at thiolcarbamatherbicide kan inkorporeres i jorden, og at modgiftforbindelsen derefter kan inkorporeres i jorden. Endvidere kan frø behandles med modgiftforbindelsen og sås i jorden, som er blevet behandlet med herbicide, eller som ikke er behandlet med herbicide, men derefter behandles med herbicide. Fremgangsmåden ved tilsætning af modgiftforbindelsen påvirker ikke carbamatforbindelsernes aktivitet.

Mængden af tilstedeværende modgiftforbindelse andrager ca. 0,0001-30 vægtdele pr. vægt del thiolcarbamatherbicide. Den nøjagtige mængde modgiftforbindelse vil sædvanligvis bestemmes af økonomiske forhold med hensyn til den mest effektive anvendte mængde.

De herbicide forbindelser, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er effektive herbicide, hvis herbicide aktivitet varierer blandt kombinationerne af forskellige forbindelser. På lignende måde varierer aktivitetsgraden i nogen udstrækning med plantearten, som påføres en bestemt kombination. Således kan der let udvælges en specifik kombination til bekæmpelse af uønskede plantearter. Ved hjælp af fremgangsmåden og midlet ifølge opfindelsen kan der opnås forebyggelse af skade på en ønsket afgrødeart ved anvendelse af en specifik kombination.

De herbicide forbindelser, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er aktive herbicide af almindelig type. Det vil sige, at de er herbicide effektive over for en lang række plantearter uden diskriminering mellem ønskelige og uønskelige arter. Fremgangsmåden til styring af vegetation omfatter, at der påføres en herbicide effektiv mængde af de tidligere beskrevne herbicide forbindelser på arealet eller plantestedet, hvor styring ønskes.

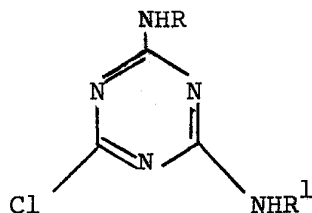
Et herbicide, som her benyttet, betyder en forbindelse, som styrer el-

ler modificerer væksten af vegetation eller planter. Sådanne styrings- eller modificeringsvirkninger omfatter alle afvigelser fra naturlig udvikling, f.eks. dræbning, retardering, bladfældning, udtørring, regulering, forkrøbling, vandrisskydning, stimulering, dværgvækst og lignende. Med "planter" menes spirende frø, opkommende kimplanter og etableret vegetation omfattende rødder og dele over jorden.

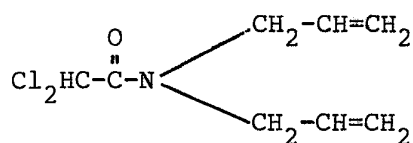
Herbiciderne, som angives i tabellerne, anvendes i mængder, som medfører effektiv bekæmpelse af uønsket vegetation. Mængderne ligger inden for de mængder, som anbefales af forhandleren. Derfor er ukrudtsbekæmpelsen i hvert tilfælde kommercielt acceptabel inden for de ønskede mængder.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til bekæmpelse af ukrudt i majs kulturer, ved hvilken der på voksestedet derfor tilføres en herbicid mængde N,N-dialkylthiocarbamat eller N,N-diallylthiocarbamat i blanding med 2,4-D eller en triazin med den almene formel

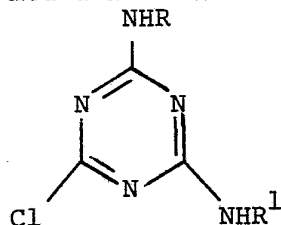


hvor R betyder alkyl med 2-3 carbonatomer, og R¹ betyder alkyl med 2-3 carbonatomer, cyklopropyl eller l-cyano-l-methylethyl, som herbicid aktive forbindelser, k e n d e t e g n e t ved, at der tillige pr. vægt del aktiv herbicid forbindelse tilføres 0,0001-30 vægtdele af en modgift derfor med formlen

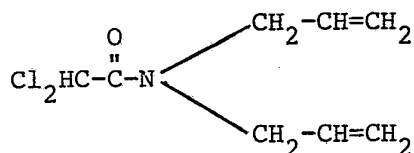


2. Middel til udøvelse af fremgangsmåden ifølge krav 1 indeholdende et

N,N-dialkylthiocarbamat eller N,N-diallylthiocarbamat i blanding med 2,4-D eller en triazin med den almene formel



hvor R betyder alkyl med 2-3 carbonatomer, og R¹ betyder alkyl med 2-3 carbonatomer, cyklopropyl eller 1-cyano-1-methylethyl, som herbicid aktive forbindelser, k e n d e t e g n e t ved, at det tillige pr. vægtdele aktiv herbicid forbindelse indeholder 0,0001-30 vægtdele af en modgift derfor med formelen



Fremdragne publikationer:

Dansk patentansøgning nr. 3687/70 (patent nr. 128043).