



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208671

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 57/10

- (22) Přihlášeno 09 07 79
(21) (PV 4812-79)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 10 07 78
(923136) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 31 12 80
(45) Vydáno 15 03 84

- (72) Autor vynálezu SCHAFER DAVID EUGENE, CZAJKOWSKI ALBERT JOHN, CREVE COEUR, MISSOURI
(Sp. st. a.)
(73) Majitel patentu MONSANTO COMPANY, St. LOUIS, MISSOURI (Sp. st. a.)

(54) Herbicidní směs

1

Vynález se týká oblasti ochrany plodin. Týká se nových prostředků a způsobů snížení nebo odstranění poškození mladých rostlin plodin selektivními herbicidy. Detailněji se týká nových prostředků a způsobů snížení poškození mladých rostlin travnatých plodin, např. kukuřice, rýže, ječmene, ciroku a pšenice, thiolkarbamátovými herbicidy, jako je diallát a triallát; vyznačuje se tím, že se místo, kde se rostlina plodiny nebo semena plodiny pěstují, zpracuje před pěstováním s protilátkou (antidotem) selektivního herbicidu.

Thiolkarbamátové herbicidy, jako je diallát a triallát, jsou velmi užitečné při regulaci jistých plevelů vedle jiných rostoucích rostlin. Tyto herbicidy však někdy poškozují jisté plodiny, zpomalují růst a vývoj těchto rostlin při použití v aplikačních dávkách, které jsou nutné pro zakrnění nebo zničení plevelů.

Následkem toho je někdy nevhodné používat thiolkarbamátové herbicidy k regulaci plevelů za přítomnosti jistých plodin, z nichž některé jsou důležité pro světovou zásobu potravin.

Existuje zde zřejmá potřeba způsobu, kterým by se snižovalo nebo odstranilo poškození plodin selektivními herbicidy, aniž by se ovlivnilo herbicidní působení na plevele, které mají být regulovány.

Odborníkům je známo, že ke snížení poškození různých plodin herbicidy se používají činidla s účinky protilátek nebo "chráničů" sloučeniny, které mají antagonistický nebo nulující efekt vzhledem k aktivním složkám herbicidů tím nebo oním mechanismem.

Jako ilustraci použití protilátek karbamátových nebo thiolkarbamátových herbicidů lze z předchozí literatury uvést USA patent 3 131 509 a Jihoafrickou patentovou publikaci č. 72/2519. V USA patentu č. 3 131 509 jsou popsána použití různých regulátorů růstu rostlin hormonálního typu, např. bromalkylové sloučeniny, jako antagonistů jistých karbamátů.

V Jihoafrickém patentu je popsáno použití různých acetamidů a karbamátových sloučenin jako antagonistů thiolkarbamátových herbicidů. USA patent č. 4 036 628 popisuje použití jistých fosfátových, fosfonátových a fosfinátových sloučenin jako protilátek jistých thiolkarbamátových herbicidů.

V literatuře však není, že organothiofosforečné sloučeniny mají účinek protilátek na thiolkarbamátové sloučeniny (herbicidy).

V literatuře je ovšem popsáno mnoho jiných sloučenin, které jsou použitelné jako protilátky karbamátových a acetanilidových herbicidů. Nezdá se však, že by organofosforečné sloučeniny byly široce používány jako protilátky thiolkarbamátových herbicidů.

Většinou se organofosforečné sloučeniny podle literatury používají v zemědělství jako insekticidy, defolianty, herbicidy, inhibitory růstu plevelů nebo jako abscisní činidla plodů.

Jako ilustraci používání organofosforečných sloučenin při ochraně plodin viz například USA patenty č. 3 879 189, 3 907 540, 3 861 899 a 3 826 640.

Tento vynález se týká použití jistých organofosforečných sloučenin jako činidel s účinkem protilátek, antagonistických nebo chránících činidel pro snížení poškození plodin thiolkarbamátovými herbicidy. Detailněji se tento vynález primárně týká snížení poškození plodin travnatých, např. ječmene, rýže, ciroku a pšenice, thiolkarbamátovými herbicidy dialátem nebo triallátem.

Předmětem vynálezu je chránící thiolkarbamátový herbicidní prostředek, který obsahuje 5 až 95 % hmotnostních thiolkarbamátového herbicidu, 5 až 95 % hmotnostních chránící sloučeniny obecného vzorce I,



v němž a, b, c znamenají celá čísla nula nebo jedna, ale všechna současně nemohou znamenat číslo nula,

W, X a Z nezávisle na sobě znamenají atom kyslíku nebo atom síry,

R, R¹ a R² znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 13 atomy uhlíku, 1-methyl-2-nitroethylovou, allylovou, halogenallylovou, propinylovou, chlormethylkarbo-nylovou, (3-chlor-2-butenylsulfonyl)methylovou, dichlorallylthiomethylovou skupinu, halogen-fenylthioskupinu, p-aminosulfonylovou, p-nitrobenzylovou, chlorfenylovou, thiomethylovou, fenylavou, benzylovou, naftylovou skupinu, naftylovou skupinu, která je substituována jednou nebo dvěma methylovými skupinami nebo atomem halogenu, alfa-nitromethylbenzylovou, alfa-methylbenzylovou skupinu, fenyllovou skupinu substituovanou jednou až třemi alkylovými skupinami s 1 až 12 atomy uhlíku, allylovou skupinou, atomem halogenu a zbytky NO₂-, CN-, CF₃- nebo CH₃S-; s tím že

jestliže znamená a číslo nula, c znamená číslo jedna a Z atom síry, pak R² nemůže znamenat atom vodíku nebo skupinu halogenfenylovou,

fenylová skupina nemůže být současně substituována skupinami $-\text{NO}_2$ a $-\text{CF}_3$,

jestliže X a W znamenají atom kyslíku a Z znamená atom síry, pak R, R^1 a R^2 nemohou současně znamenat methylovou skupinu, a

jestliže W, X a Z znamenají atom kyslíku, pak R, R^1 a R^2 nemohou současně znamenat fenylovou skupinu,

a 1 až 94 % hmotnostních zemědělského adjuvantu a/nebo rozpouštědla, přičemž v uvedené směsi je poměr thiolkarbamátového herbicidu ke chránicí sloučenině 1:5 až 5:1 hmotnostních dílů.

Výhodnými alkylovými skupinami ve shora uvedeném vzorci jsou skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku. Termín "halogenová skupina" nebo atom halogenu znamená atom chloru, atom bromu nebo atom jodu. Termínem "karbonylová skupina" se zde rozumí zbytek



Jak zde bude podrobně dále popsáno, jisté podskupiny organofosforečných sloučenin vykazují obecný rys účinnosti jako protilátky thiolkarbamátových herbicidů.

Jiné aspekty tohoto vynálezu se týkají chránících prostředků thiolkarbamátových herbicidů, zvláště diallátu a triallátu, efektivního množství organofosforečné protilátky a způsobů snížení poškození mladých rostlin plodin, zvláště travnatých plodin, jako je například ječmen, rýže, cirok a pšenice, tím, že se používají shora uvedené zabezpečující prostředky. Výhodnou plodinou, která se chrání, je pšenice.

Mezi výhodná specifická uspořádání podle vynálezu patří chránění nebo snížení poškození pšenice triallátovým herbicidem tak, že se použije jako protilátka sloučenina 0,0-diethyl-O-(m-tolyl)fosforthioát.

Vynálezu lze jasněji porozumět následujícím podrobným popisem jeho specifického uspořádání.

Sloučeniny, které jsou použitelné pro snížení nebo eliminaci poškození plodin, jsou odborníky různě nazývány, a to jako herbicidní protilátky (antidota), chránicí činidla a antagonistická činidla.

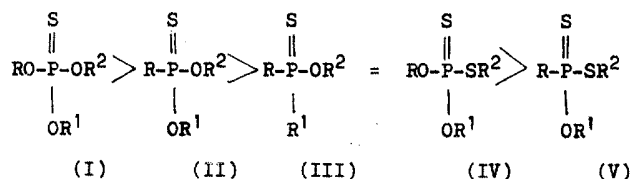
Tyto sloučeniny působí opačným směrem než herbicidy, čímž se snižuje poškození dané plodiny. V mnoha případech se snižuje i poškození plevelů, ale na snesitelnou úroveň, která je dána ekonomickými faktory.

V praxi se podle tohoto vynálezu organofosforečné sloučeniny shora uvedeného obecného vzorce používají jako protilátky thiolkarbamátových herbicidů.

V příkladech jsou thiolkarbamáty reprezentovány triallátem a diallátem. "Triallát" je triviální název pro sloučeninu S-(2,3,3-trichlorallyl)-diisopropylthiolkarbamát, "diallát" je triviální název pro S-(2,3-dichlorallyl)-diisopropylthiolkarbamát.

Triallát, respektive diallát, jsou účinné složky v herbicidech Avadex BW^{R} , FAR- GO^{R} a Avadex R^{R} (obchodní značky Monsanto Company).

Analýza výsledků testů při studiu velkého množství a druhů testovaných organofosforečných sloučenin se zvláštním zřetelem na upotřebitelnost triallátu ukazuje následující obecný rys účinnosti protilátek různých druhů organofosforečných sloučenin:



Sloučeniny struktur obecného vzorce I až V jsou známy jako: I = fosforthoáty nebo thiofosfonáty, II = fosfonothioáty, III = fosfinothioáty, IV = fosfordithioáty a V = fosfonodithioáty.

Množství protilátky, které se používá ve způsobech a prostředcích podle tohoto vynálezu, je různé. Závisí na tom kterém použitém herbicidu a na aplikační dávce herbicidu.

V každém případě množství použité protilátky je efektivním chránicím množstvím. Efektivním chránicím množstvím se rozumí množství, které snižuje poškození plodiny herbicidy. V testech, které jsou použity jako ilustrace tohoto vynálezu, se poškození plodiny snížilo až o 100 %.

Sloučeniny, které se zde používají jako protilátky thiolkarbamátových herbicidů, buď jsou známe, nebo jsou snadno získatelné ze známých sloučenin známými a/nebo konvenčními způsoby výroby.

Způsoby a prostředky podle tohoto vynálezu jsou doloženy dále uvedenými příklady.

Příklady 1 až 75

Chránicí účinky reprezentativních protilátek triallátových herbicidů vzhledem k pšeníci ukazují výsledky testů, které jsou uvedeny v tabulce 1. Pro každou protilátku je uveden chránicí efekt protilátky jako procenta snížení poškození plodiny. "Procentuální chránicí efekt" je stanovován následujícím výpočtem: [% inhibice rostliny, která je způsobena samotným herbicidem + % inhibice rostliny, která je způsobena protilátkou] - % inhibice rostliny, která je způsobena kombinací herbicidu s protilátkou. Tyto výsledky se získávají následujícím způsobem.

Hliníková miska se naplní dobrou ornici. Půda se upraví tak, aby její povrch byl 0,95 až 1,27 od vrchu misky. Na půdu v miskách se umístí předem stanovené množství semen od každého testovaného druhu rostliny.

Množství půdy, které je dostatečné k tomu, aby v podstatě naplnilo misku, se odměří a umístí se do vhodné nádoby. Změřené množství protilátky se disperguje nebo se rozpustí ve vhodném nosiči a půda v nádobě se jím postříká.

Půda, která je již zpracovaná s chránicím činidlem, se pak postříká změřeným množstvím triallátového herbicidu, který je dispergován nebo rozpuštěn ve vhodném nosiči. Použitá množství triallátového herbicidu a protilátky se pak vyjádří v kilogramech na hektar.

Půda, která obsahuje protilátku a triallátový herbicid, se řádně promíchá. Promíchání se někdy označuje jako vnesení herbicidu a protilátky do půdy. Promícháním nebo vnesením se dosáhne v podstatě stejnoměrné distribuce protilátky a herbicidu v půdě.

Semena se pokryjí půdou, která obsahuje antagonistické činidlo a triallátový herbicid, a misky se urovňají. Pak se misky umístí do pískového záhonu ve skleníku a zalévají se zespodu podle potřeby. Rostliny se pozorují na konci 21. dne.

Výsledky v % inhibice každého druhu plodiny se zaznamenávají. Pro všechny testované série se jako kontrola připraví misky s rostlinami, které neobsahují žádný herbicid ani protilátku.

Abychom se ujistili, že protilátka jako taková nemá žádný herbicidní účinek, připraví se pro každý test miska s rostlinami, kde semena jsou kryta půdou, která neobsahuje triallátový herbicid, ale pouze změřené množství protilátky.

Pro každou sérii testů se herbicidní efekt triallátu pozoruje na miskách s rostlinami zpracovanými se stejným množstvím samotného herbicidu.

T a b u l k a 1

příklad č.	množství triallátu	protilátka	množství protilátky (kg/ha)	procenta chránícího účinku
1	0,14	O,O-diethyl-S-(methyl-2,6-xylylkarbamoyl-methyl)fosfordithioát	8,96	55
2	0,28	O-(2-chlor-4-nitrofenyl)-O,O-diethyl-fosforthioát	4,48	20
3	0,28	O-(3-kyanfenyl)-O,O-diethyl-fosforthioát	8,96	70
4	0,28	S-(3,3-dichlorallyl)-O,O-dimethylfosfordithioát	8,96	40
5	0,28	O-(3,3-dichlorallyl)-O,O-diethylfosforthioát	4,48	35
6	0,28	S-(3,3-dichlorallyl)-O,O-diethylfosfordithioát	8,96	50
7	0,28	O,O-diethyl-S-(1-methyl-2-nitroethyl)-fosfordithioát	8,96	30
8	0,28	S-(2,3-dibromallyl)-O,O-diethylfosfordithioát	4,48	30
9	0,28	O,O-diethyl-O-(4-sulfamylfenyl)fosforthioát	8,96	80
10	0,28	S-(3,3-dichlorallylthiomethyl)-O,O-diethyl-fosfordithioát	8,96	60
11	0,28	O,O-diethyl-O-p-nitrofenylfosforthioát	8,96	50
12	0,28	O,O-diethyl-O-p-nitrofenylfosforthioát	8,96	60
13	0,28	S-[(p-chlorfenyl)thio]methyl-O,O-diethyl-fosfordithioát	8,96	45
14	0,28	O,O-dimethyl-O-[4-(methylthio)-m-tolyl]-fosforthioát	4,48	85
15	0,28	O,O-dimethyl-O-(4-nitro-m-tolyl)fosforthioát	4,48	20
16	0,28	O,O-dimethyl-O-(2,4,5-trichlorfenyl)-fosforthioát	4,48	35
17	0,28	S[(3-chlor-2-butenylsulfonyl)methyl]-O,O-diethylfosfordithioát	8,96	30
18	0,56	S-(2-bromallyl)-O,O-diethylfosfordithioát	8,96	80
19	0,56	S-(alfa-methylbenzyl)-O,O-diethylfosfordithioát	8,96	90
20	0,56	O,O-diethyl-O-(p-trifluormethylfenyl)-fosforthioát	8,96	95
21	0,28	O,O-diethyl-S-(1-naftylmethyl)fosfordithioát	8,96	20
22	0,28	O,O-diethyl-S-2-propenylfosfordithioát	8,96	45
23	0,28	O,O,O-tributylfosforthioát	8,96	55
24	0,28	S-(chloracetyl)-O,O-diisopropylfosfordithioát	8,96	20
25	0,28	S-(p-chlorfenyl)-O,O-diisopropylperoxyfosfortrithioát	4,48	30
26	0,28	O,O-diisopropyl-S,S-(o-nitrofenyl)-peroxyfosfortrithioát	8,96	25

příklad č.	množství triallátu	protilátka	množství protilátky (kg/ha)	procenta chránícího účinku
27	0,28	smíšený anhydrosulfid diethyldithiol- karbamové kyseliny a O,O-diisopropyl- -S-hydrogenfosfordithioátu	4,48	50
28	0,28	O,O-diisopropyl-S-[2-(2-pyridyl)ethyl]- fosfordithioát	8,96	40
29	0,28	S-[1-(ethoxykarbonyl)ethyl]O,O-di- isopropylfosfordithioát	8,96	40
30	0,42	S-(5-chlor-2-thienyl)-O,O-diisopropyl- fosfordithioát	8,96	43
31	0,42	O,O-dipropyl-S-hydrogenfosfordithioát	4,48	23
32	0,42	S-(3,3-dichlorallyl)-O,O-diisopropyl- fosfordithioát	4,48	97
33	0,42	S-(3,3-dichlorallyl)-O,O-dipropyl- fosfordithioát	8,96	92
34	0,42	O,O-dibutyl-S-(3,3-dichlorallyl)- fosfordithioát	8,96	22
35	0,42	O,O-dibutyl-S-[alfa-(nitromethyl)benzyl]- fosfordithioát	8,96	32
36	0,42	O,O-bis(2,4-dichlorfenyl)-S-[alfa-(nitro- methyl)benzyl] fosfordithioát	8,96	18
37	0,42	O,O-ditridecyl-S-hydrogenfosfordithioát (větvený C ₁₃)	8,96	23
38	0,42	O,O-bis(p-dodecylfenyl)-S-hydrogen- fosfordithioát (větvený C ₁₂)	8,96	23
39	0,42	smíšený anhydrosulfid O,O-bis(2,4-di- chlorfenyl)-S-hydrogenfosfordithioátu a p-nitrothiolbenzooové kyseliny	8,96	23
40	0,42	S-[alfa-(nitromethyl)benzyl]O,O-difenyl- fosfordithioátu	8,96	18
41	0,42	O-methyl-S-hydrogenfenylfosfonodithioát	4,48	35
42	0,28	O-fenyl-N-isopropyl-p-methoxyfosfono- amidothioát	4,48	40
43	0,28	O-(p-chlorfenyl)-N-isopropyl-p-methyl- fosfonoamidothioát	4,48	20
44	0,28	S-benzyl-O-ethyl-methylfosfonodithioát	8,96	65
45	0,28	O-(m-isopropylfenyl)-N-methylmethylfosfo- noamidothioát	4,48	45
46	0,28	O,O-diethyl-O-m-tolylfosforthioát	8,96	80
47	0,28	O-(3,3-dichlorallyl)-O-ethylmethylfosfo- nothioát	8,96	50
48	0,28	O-ethyl-O-(2,3,3-trichlorallyl)methyl- fosfonothioát	8,96	35
49	0,28	O-(2,3,3-trichlorallyl)-S-hydrogen- methylfosfonodithioát	1,12	50
50	0,28	O-butyl-O-(3-trifluormethylfenyl)- methylfosfonothioát	8,96	80
51	0,28	O-(4-kyan-3-trifluormethylfenyl)-O- propylmethylfosfonothioát	8,96	30
52	0,28	S-(N-methylkarbamoylmethyl)-O-methyl- fenylfosfonodithioát	8,96	25
53	0,28	S,S-diallylmethylfosfonotriithioát	4,48	30
54	0,28	O-(2,6-dibromfenyl)-O-ethylmethylfosfo- nothioát	8,96	45
55	0,28	O-(2-chlorethyl)-O-(4-kyanfenyl)isopro- pylfosfonothioát	8,96	45
56	0,56	O-(4-chlor-m-tolyl)-O-ethylmethylfosfo- nothioát	4,48	45
57	0,56	O-(o-chlorfenyl)-O-ethylmethylfosfono- thioát	8,96	95
58	0,56	O-ethyl-N,N-diethyl-P-methylfosfono- amidothioát	8,96	30
59	0,28	O-ethyl-S-2-propinylmethylfosfonodithioát	8,96	20

příklad č.	množství triallátu	protilátka	množství protilátky (kg/ha)	procenta chránícího účinku
60	0,28	S-(p-chlorfenylthiomethyl)-O-isopropyl- methylfosfonodithioát	8,96	55
61	0,28	O-(2-allyl-6-chlorfenyl)-O-ethylmethyl- fosfonothioát	8,96	70
62	0,28	O-(4,6-dichlor-m-tolyl)-O-ethylmethyl- fosfonothioát	8,96	45
63	0,14	O-ethyl-O-(p-tolyl)methylfosfonothioát	8,96	43
64	0,28	methylfenylfosfinodithiová kyselina	8,96	80
65	0,28	O-fenyldimethylfosfinothioát	4,48	35
	0,14		8,96	40
	0,14		8,96	55
66	1,12	O-(2,6-xylyl)dimethylfosfinothioát	8,96	23
	0,56		8,96	65
	0,28		8,96	70
	0,14		8,96	50
67	0,28	S-(2,4-xylyl)dimethylfosfinodithioát	8,96	30
68	0,28	O-(2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinyl)- dimethylfosfinothioát	8,96	15
69	0,28	O-(2,3,3-trichlorallyl)dimethyl- fosfinothioát	8,96	30
70	0,28	O-(2,4-dichlor-1-naftyl)dimethyl- fosfinothioát	8,96	40
71	0,28	S-(2-chlorallyl)-O,O-diethylfosforthioát	8,96	50
72	0,28	S-(4-chlorfenyl)-S-fenylmethylfosfono- trithioát	8,96	15
73	0,56	S-hydrogen-O,O-diethylfosfordithioát	8,96	25
74	0,28	O,O,O-triethylfosforthioát	8,96	25
75	0,28	O,O-dibutyl-O-(p-nitrofenyl)fosforthioát	8,96	15

Další příklady použití reprezentativních organofosforečných sloučenin jako protilátek thiolkarbamátových herbicidů jsou uvedeny v tabulkách 2 a 3.

V tabulkách je ukázán efekt různých organofosforečných sloučenin jako protilátek triallátu u travnatých plodin -- ječmene, rýže, ciroku a/nebo pšenice. V těchto testech se směs herbicidu s protilátkou aplikuje zahrnutím do půdy.

Výraz "A inhibice (%)" v tabulce 2 nad rostlinami se vztahuje ke změně inhibice (v procentech) růstu rostliny díky zpracování rostliny s chránicím prostředkem, který obsahuje herbicid a protilátku, vzhledem k inhibici (v procentech) růstu rostliny, která je způsobena samotným herbicidem.

Uvedená změna inhibice (v procentech) je vyjádřena v plus (+), respektive v minus (-) hodnotách, což znamená zvýšení, respektive snížení inhibice (v procentech) díky přítomnosti protilátky.

T a b u l k a 2

herbicid	kg/ha	protilátka	dávka kg/ha	Δ inhibice (%)			
				ječmen	rýže	cirok	pšenice
triallát	0,28	O,O-diethyl-O-fenyl- fosforthioát	4,48	0	+15	-55	-55
triallát	0,28	O-(2,6-xylyl)dimethyl- fosfinothioát	8,96	0	+10	-55	-65

herbicid	kg/ha	protilátka	dávka kg/ha	Δ inhibice (%)			
				rostlina			
				ječmen	ryže	cirok	pšenice
triallát	0,28	O-m-tolyldimethyl- fosfinothioát	8,96	0	-55	-40	-10
triallát	0,28	O-methyl-S-hydrogen- fenylfosfonodithioát	4,48	+10	+25	-15	-35
triallát	0,28	S-benzyl-O-ethylmethyl- fosfonodithioát	8,96	+10	-55	-65	-65

Některé efekty, které pocházejí od rozdílů v koncentraci triallátového herbicidu při konstantní koncentraci protilátky, jsou ukázány pro reprezentativní organofosforečné protilátky v tabulce 3.

Prostředek herbicidu s protilátkou se aplikuje zahrnutím do půdy. Za povšimnutí stojí zajímavé pozorování, které plyne z dat těchto testů, a to, že se u většiny protilátek herbicidní účinek triallátu u ječmene se zvyšující se koncentrací triallátu snižuje, zatímco u ciroku a pšenice byl pozorován s jistými výjimkami opačný efekt.

T a b u l k a 3

protilátka	dávka (kg/ha)	triallát (kg/ha)	Δ inhibice (v %)		
			rostlina		
			ječmen	cirok	pšenice
O-fenyldimethylfosfinothioát	8,96	1,12	0	0	0
		0,56	+5	-3	0
		0,28	+10	-8	-40
		0,14	+10	-65	-55
O-(2,6-xylyl)dimethylfosfinothioát	8,96	1,12	+15	-38	-23
		0,56	-5	-63	-65
		0,28	-10	-68	-70
		0,14	+10	-65	-50
O-methyl-S-hydrogenfenylfosfonodithioát	4,48	1,12	-10	0	0
		0,56	0	0	0
		0,28	0	0	-50
		0,14	+25	-65	-45
O-fenyl-N-isopropyl-P-methylfosfonoamidothioát	4,48	1,12	-30	-53	-3
		0,56	+15	-88	-50
		0,28	+10	-88	-60
		0,14	+20	-90	-65
S-benzyl-O-ethylmethylfosfonodithioát	8,96	1,12	-25	-63	
		0,56	+10	-73	-85
		0,28	+20	-73	-90
		0,14	+10	-70	-65
O,O-diethyl-S-(methyl-2,6-xylyl-karbamoylmethyl)fosfordithioát	8,96	1,12	-40	0	0
		0,56	-5	0	-5
		0,28	0	-8	-20
		0,14	+10	-70	-55

Ve výhodném uspořádání podle vynálezu se protilátka aplikuje na semena plodin tak, aby se snížilo, zminimalizovalo nebo vůbec odstranilo poškození plodin působením herbicidů.

Aby se zabránilo tomuto poškozování herbicidy, je potřeba zpracovat semena plodin pouze s malým množstvím protilátky. Například lze použít na 36 litrů semen asi 1 100 g až asi pouze 1,5 g protilátky. Výhodná aplikační dávka je v rozmezí asi od 1,5 g asi do 550 g činidla na 36 litrů. Semena se zpracovávají s protilátkou konvenčními přístroji na zpracování semen, které jsou odborníkům dobře známy. Semena se promísí s protilátkou v přístroji na zpracování semen, čímž se vyrobí semena, která jsou pokryta činidlem.

Jelikož pro zpracování semen je potřeba jen velmi malého množství protilátky, může se sloučenina formulovat jako smáčitelný prášek nebo jako emulgovatelný koncentrát, který se pro použití zředí v přístroji na zpracování semen vodou.

Nebo se může protilátka rozpustit nebo suspendovat v organickém rozpouštědle a takto se použít při zpracování semen. Nebo lze použít i čistou sloučeninu samotnou za příslušně kontrolovaných podmínek.

Podle tohoto vynálezu se tudíž získávají nové prostředky použitelné pro zpracování semen, které obsahují jednu nebo více popsaných aktivních protilátek v inertním nosiči nebo ředidle. Tyto nosiče jsou buď pevné látky, jako je talek, hlínka, infuzoriová zemina, piliny, uhličitán vápenatý a podobné, nebo kapaliny, jako je voda, petrolej, aceton, benzen, toluen, xylen, chlorované uhlovodíky a podobné, ve kterých se protilátka může rozpustit nebo dispergovat.

Jestliže se jako nosič používají dvě nemísitelné kapaliny, pak je pro výrobu vhodné emulze rozumné používat emulgačních činidel.

Jestliže se jako nosič používá kapalina, ve které není aktivní antagonistické činidlo úplně rozpustné, může se pro dispergování použít smáčecí činidlo. Emulgační a smáčecí činidla, také známá jako "povrchově aktivní činidla", se prodávají pod četnými obchodními názvy a mohou to být buď čisté sloučeniny nebo směsi sloučenin stejného druhu, anebo to mohou být směsi naprosto rozdílných sloučenin.

Typickými uspokojivými povrchově aktivními činidly, která se mohou používat, jsou vyšší alkylarylsulfonáty alkalických kovů, jako je dodecylbenzensulfonát sodný, sodné soli alkylnaftalensulfonových kyselin, sulfáty mastných alkoholů, jako jsou sodné soli monoesterů kyselin sírové s alifatickými alkoholy s 8 až 18 atomy uhlíku, kvartérní amoniové sloučeniny s dlouhým řetězcem, sodné soli od nafty odvozených alkylsulfonových kyselin, monooleát polyethylensorbitanu, alkylarylpolyletheralkoholy, ve vodě rozpustné soli ligninsulfonátu, alkalické kaseinové prostředky, alkoholy s dlouhým řetězcem s obvykle 10 až 18 atomy uhlíku a kondenzační produkty ethylenoxidu s mastnými kyselinami, alkylfenoly a merkaptany.

P ř í k l a d 76

Tento příklad ilustruje chránicí efekt různých organofosforečných sloučenin u pšenice, jestliže jako protilátky, které jsou aplikovány zpracováním semen při různých koncentracích, jsou používány thiolkarbamátové herbicidy.

Postup, který se používá u testování v tomto případě, je následující:

Na semena pšenice se aplikují toluenové roztoky nebo suspenze protilátek tak, aby se získala žádoucí koncentrace. Nezpracovaná semena, např. oves hluchého (WO), sverepu pýřitého (DB), psárky (BG) a bérů (FT), se spolu se zpracovanými a nezpracovanými semeny pšenice pěstují v kontejneru, který je naplněn usazenou písčito-hlinitou půdou.

Na osázenou půdu kontejnerů se umístí krycí vrstva půdy. V testu, ve kterém se používá thiolkarbamátový herbicid, např. triallát, se herbicid aplikuje pásovým rozprašovačem na kry-

cí vrstvu půdy a zahrne se do půdy. Zpracované vrstvy půdy se pak umístí na předem osázené kontejnery. Kontejnery se přenesou do skleníku a zavlažují se zespodu podle potřeby.

Výsledky, které se získají po 4 týdnech od počátku testu, jsou uvedeny v tabulce 4. Pomlčka (-) v tabulce znamená, že jmenovaný druh nebyl testován.

T a b u l k a 4

herbicide	množství herbicidu	protilátka z příkladu č.	% inhibice pšenice				% inhibice travnatých plevelů			
			koncentrace protilátky v g/kg semen				DB	FT	BG	WO
			0	0,031	0,125	0,5				
triallát	0	46	0	10	10	15	0	-	0	0
	0,035		0	00	00	15	60	-	20	90
	0,07		10	0	10	15	100	-	80	95
	0,14		45	0	0	10	100	-	90	100
	0,28		65	0	0	10	100	-	98	95
	0,56		98	70	0	10	100	-	98	100
	1,12		98	80	15	15	100	-	100	100
	2,24		98	98	60	25	100	-	100	100
triallát	0	3	0	0	10	15	0	-	0	0
	0,035		0	0	10	40	40	-	25	45
	0,07		40	0	0	30	100	-	45	98
	0,14		50	0	0	15	100	-	70	98
	0,28		80	0	0	15	100	-	98	100
	0,56		95	10	10	15	100	-	100	100
	1,12		98	30	15	40	100	-	100	100
	2,24		100	25	0	35	100	-	100	100
triallát	0	10	0	0	20	0	0	-	0	0
	0,035		0	0	10	20	20	-	10	90
	0,07		0	0	0	20	80	-	75	98
	0,14		20	0	10	15	98	-	80	95
	0,28		80	10	10	30	100	-	98	95
	0,56		80	25	25	30	100	-	98	100
	1,12		95	80	70	40	100	-	100	100
	2,24		100	90	85	70	100	-	100	100
triallát	0	48	0	0	0	15	0	-	0	0
	0,035		0	0	0	25	40	-	40	75
	0,07		25	0	0	45	80	-	80	98
	0,14		45	15	0	25	95	-	90	100
	0,28		60	30	0	25	98	-	98	95
	0,56		90	30	25	45	100	-	100	100
	1,12		98	90	60	35	100	-	98	100
	2,24		100	90	90	40	100	-	100	100
triallát	0	50	0	10	10	30	0	-	0	0
	0,035		0	0	0	60	20	-	30	50
	0,07		10	0	0	45	75	-	75	98
	0,14		30	10	0	10	98	-	70	95
	0,28		75	10	20	10	100	-	98	98
	0,56		95	50	20	30	100	-	98	90
	1,12		98	80	75	45	100	-	100	98
	2,24		100	90	80	65	100	-	100	100

herbicide	množství herbicidu	protilátka z příkladu č.	% inhibice pšenice				% inhibice travnatých plevelů			
			koncentrace protilátky v g/kg semen				DB	FT	BG	WO
			0	0,031	0,125	0,5				
triallát	0	54	00	0	0	10	0	0	-	0
	0,035		0	0	0	15	60	0	-	85
	0,07		0	0	0	15	80	30	-	95
	0,14		35	0	0	15	95	20	-	100
	0,28		60	0	0	20	100	40	-	100
	0,56		90	45	10	30	100	60	-	100
	1,12		98	75	25	20	100	80	-	100
	2,24		100	80	70	55	100	85	-	100
triallát	0	56	0	0	5	45	0	0	-	0
	0,35		0	15	35	60	60	0	-	65
	0,07		0	0	5	20	80	0	-	90
	0,14		15	0	30	60	98	15	-	100
	0,28		60	15	25	50	100	25	-	100
	0,56		85	20	15	55	100	35	-	100
	1,12		98	60	25	40	100	50	-	100
	2,24		100	80	50	55	100	70	-	100
triallát	0	57	0	0	0	55	0	0	-	0
	0,035		0	0	0	50	80	0	-	95
	0,07		0	0	0	65	95	0	-	100
	0,14		0	15	0	65	100	10	-	100
	0,28		60	0	0	60	100	25	-	100
	0,56		70	20	15	70	100	35	-	100
	1,12		90	30	30	75	100	45	-	100
	2,24		95	55	40	60	100	70	-	100
triallát	0	63	0	0	25	30	0	0	-	0
	0,035		0	0	25	30	70	0	-	75
	0,07		0	0	25	55	90	0	-	95
	0,14		20	0	20	60	98	20	-	100
	0,28		65	10	15	35	100	35	-	100
	0,56		80	35	15	90	100	40	-	100
	1,12		95	50	10	30	100	55	-	100
	2,24		100	75	40	55	100	70	-	100

Odborníkům je zřejmé, že vedle aplikace chránícího činidla, které obsahuje herbicid a protilátku, tak, že se zahne do půdy, může být použit jakýkoliv jiný alternativní konvenční způsob aplikace.

Například se může herbicid s protilátkou aplikovat současně, např. jako směs v nádrži, nebo postupně na povrch půdy, ve které se semena pěstují, před vzkličením semen. Nebo se může herbicid a protilátka aplikovat až po vzkličení semen. Tyto alternativní způsoby jsou konvenčními způsoby ochrany plodin.

Organofosforečné sloučeniny zde uvedené jako protilátky, jak shora uvedeno, jsou všeobecně známy a/nebo jsou snadno vyrobitelné konvenčními postupy, jak je odborníkům zřejmé.

Například typické způsoby výroby fosfátů, fosfitů, fosforothioátů (thionofosfátů) nebo dithioátů, fosfonátů, fosfonothioátů a dithioátů, fosfinátů a jejich sírných analogů a různých fosforečných sloučenin, jako jsou apidy, aminy atd., fosforitých a fosforečných kysel-

lin, např. fosforamidáty atd., se vyrábějí tak, jak popisuje G. M. Kosolapoff: "Organophosphorus Compounds", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1950 a dále jak je popsáno v "Encyclopedia of Chemical Technology", red. R. E. Kirk a D. F. Othmer, díl 10, 594 (1953), The Interscience Encyclopedia, Inc., New York.

Shora uvedený příklad ilustruje, že organofosforečné deriváty ve vynálezu jsou užitečné při snižování herbicidního poškození plodin, například círoku, rýže a pšenice. Chráničící činidla mohou být aplikována na rostliny jako směs, tj. směs herbicidně účinného množství thiolkarbamátového herbicidu a efektivního chráničícího činidla, nebo po sobě, tj. rostliny mohou být ošetřeny účinným množstvím herbicidu s následným ošetřením chráničícím činidlem nebo obráceně.

Poměr herbicidu k chráničícímu činidlu může být různý v závislosti na plodině, která se má chránit, na plevelu, který se má vyhubit a na použitém herbicidu, a tak dále, ale normálně se poměr herbicidu k chráničícímu činidlu pohybuje v rozmezí od 1:25 až 25:1 (s výhodou 1:5 až 5:1) hmotnostních dílů.

Herbicid, chráničící činidlo nebo jejich směs mohou být aplikovány na rostliny samotné nebo herbicid, chráničící činidlo nebo jejich směs mohou být aplikovány ve spojení s materiály označovanými odborníky jako adjuvanty a které mohou být v kapalně nebo pevně formě.

Směsi obsahující příslušný herbicid a chráničící činidlo se vždy připraví smícháním herbicidu a chráničícího činidla s adjuvantem zahrnujícím ředidla, plnidla, nosiče a kondicionační činidla, aby se směs upravila do formy jemně rozetřených práškovitých látek, granulí, pelet, smáčivých poprašků, poprašků, roztoků a vodných dispersí nebo emulzí. Tak může směs zahrnovat adjuvant, kterým může být jemně rozpráškovaná pevná látka, kapalně rozpouštědlo organického původu, voda, smáčecí činidlo, dispergační nebo emulgační činidlo nebo jakákoliv vhodná kombinace těchto látek.

Při aplikaci herbicidu, chráničícího činidla nebo jejich směsi na rostliny se jako jemně rozpráškované pevné nosiče a plnidla používají například talky, hlínky, kysličník křemičitý, infusoriová hlínka, křemenný písek, valchářská hlínka, síra, rozemletý korek, dřevitá moučka, moučka z ořechových skořepin, křída, tabákový prach, uhlí a podobné látky.

Jako typických kapalných ředidel lze používat například ropných destilátů, acetonu, alkoholů, glykolů, ethylacetátu, benzenu a podobných kapalin. Takové prostředky, zvláště ve formě kapalin a smáčivých poprašků, obsahují obvykle jako kondicionační činidlo jedno nebo více povrchově aktivních činidel v množství potřebném k umožnění snadného dispergování dané směsi ve vodě nebo v oleji.

Pod pojmem "povrchově aktivní činidlo" se v popisu vynálezu rozumějí činidla smáčecí, dispergační, suspendační a emulgační. Taková povrchově aktivní činidla jsou odborníkům dobře známa a jejich podrobné příklady jsou uvedeny v USA patentu č. 2 547 724, sloupec 3 a 4.

Prostředek podle vynálezu obecně obsahuje 5 až 95 hmotnostních dílů herbicidu a chráničícího činidla, 1 až 50 hmotnostních dílů povrchově aktivního činidla a 4 až 94 hmotnostních dílů rozpouštědla, přičemž všechny hmotnostní díly se vztahují na celkovou hmotnost prostředku.

Aplikaci herbicidu, chráničícího prostředku nebo jejich směsi v kapalně nebo práškové pevně formě lze provádět obvyklou pracovní technikou, například za použití rozmetadel, poprašovačů, ručních a rámových postřikovačů, rozprašovačů a aplikací změnám.

Prostředky mohou být také aplikovány ve formě poprašků nebo postřiků z letadel. Aplikace prostředku podle vynálezu může být popřípadě dosaženo zapravením prostředku do půdy nebo do jiného prostředí.

Shora uvedené příklady také ilustrují, že plodiny mohou být chráněny ošetřením semen plodin před setím účinným množstvím chránicího činidla. K ošetření takových semen je obecně potřebné malé množství chránicího činidla.

Již tak malý hmotnostní poměr jako 0,031 hmotnostního dílu chránicího činidla k 1 000 hmotnostních dílů semen je účinný. Množství chránicího činidla použité při ošetření semen může být popřípadě zvýšeno. Obecně se však hmotnostní poměr chránicího činidla a semen může pohybovat v rozmezí od 0,1 až 10,0 hmotnostních dílů chránicího činidla na 1 000 hmotnostních dílů semen. Stanovení potřebného účinného množství chránicího činidla je odborníkům dobře známo.

Pro ošetřování semen je potřebné pouze velmi malé množství účinného chránicího činidla a proto je sloučenina s výhodou upravena jako prášek nebo emulgovatelný koncentrát, který může být zředěn vodou ošetřovačem semen pro použití v ošetřovacím zařízení semen.

Za určitých podmínek může být vhodné rozpustit chránicí činidlo v organickém rozpouštědle pro použití jako ošetřování semen nebo samotná čistá sloučenina může být použita za vhodných řízených podmínek.

Tak podle vynálezu obsahuje nový prostředek k ošetřování semen jedno nebo více z popsaných účinných chránicích činidel, intimně dispergovaných v inertním nosiči nebo rozpouštědle pro určené použití. Takové nosiče mohou být buď pevné látky jako je talek, hlinka, infusoriová hlinka, piliny, uhlíkatá vápenatá a podobné látky, nebo kapaliny, jako je voda, petrolej, aceton, benzen, toluen, xylol a podobné kapaliny, ve kterých může být účinné činidlo buď rozpouštěno, nebo dispergováno.

Emulgační činidla se účelně použijí, aby se dosáhlo vhodné emulze, jestliže jsou jako nosič použity dvě nemísitelné kapaliny. Smáčecí činidla se mohou také použít k podpoření disperse účinného chránicího činidla v kapalinách použitých jako nosič, ve kterých není chránicí činidlo zcela rozpustné.

Emulgační a smáčecí činidla se prodávají pod četnými obchodními názvy a mohou to být buď čisté sloučeniny, směsi sloučenin stejného druhu nebo směsi naprosto rozdílných sloučenin. Typickými uspokojivými povrchově aktivními činidly, která lze použít, jsou vyšší alkylarylsulfonáty alkalických kovů, jako je dodecylbenzensulfonát sodný a sodné soli alkylneftalensulfonových kyselin, sulfáty mastných alkoholů, jako jsou sodné soli monoesterů kyselin sírové s n-alifatickými alkoholy obsahujícími 8 až 18 atomů uhlíku, kvartérní amóniové sloučeniny s dlouhým řetězcem, sodné soli od nafty odvozených alkylsulfonových kyselin, monooleát polyethylensorbitanu, alkylarylpolýetheralkoholy, soli ve vodě rozpustného ligninsulfonátu, alkalické kaseinové prostředky, alkoholy s dlouhým řetězcem obsahujícími obvykle 10 až 18 atomů uhlíku a kondenzační produkty ethylenoxidu s mastnými kyselinami, alkylfenoly a merkeptany.

Ačkoliv je tento vynález popsán vzhledem k jistým uspořádáním, je tomu nutno rozumět tak, že tím není omezen a že mohou být odborníky vytvořeny jeho různé variace a modifikace, aniž jsou mimo duch a rozsah vynálezu.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Herbicidní směs obsahující chránicí thiolkarbamátový herbicid, vyznačující se tím, že obsahuje 5 až 95 % hmotnostních thiolkarbamátového herbicidu, 5 až 95 % hmotnostních chránicí sloučeniny obecného vzorce I,



v němž a, b, c znamenají celá čísla nula nebo jedna, ale všechna současně nemohou znamenat číslo nula,

W, X a Z znamenají nezávisle na sobě atom kyslíku nebo atom síry,

R, R¹ a R² znamenají nezávisle na sobě atom vodíku, alkylovou skupinu s 1 až 13 atomy uhlíku, 1-methyl-2-nitroethylovou, allylovou, halogenallylovou, propinylovou, chlormethyl-karbonylovou, (3-chlor-2-butenylsulfonyl)methylovou, dichlorallylthiomethylovou skupinu, halogenfenylthioskupinu, p-aminosulfonylovou, p-nitrobenzylovou, chlorfenylovou, thiomethylovou, fenyllovou, benzylovou, naftyllovou skupinu, naftyllovou skupinu, která je substituována jednou nebo dvěma methylovými skupinami nebo atomem halogenu, alfa-nitromethylbenzylovou, alfa-methylbenzylovou skupinu, fenyllovou skupinu substituovanou jednou až třemi alkylovými skupinami s 1 až 12 atomy uhlíku, allylovou skupinou, atomem halogenu a zbytky -NO₂, -CN, -CF₃ nebo -SCH₃; s tím, že

jestliže znamená a číslo nula, c číslo jedna a Z atom síry, pak R² nemůže znamenat atom vodíku nebo skupinu halogenfenylovou,

fenylová skupina nemůže být současně substituována skupinami -NO₂ a -CF₃,

jestliže X a W znamenají atom kyslíku a Z atom síry, pak R, R¹ a R² nemohou současně znamenat methylovou skupinu, a

jestliže W, X a Z znamenají atom kyslíku, pak R, R¹ a R² nemohou současně znamenat fenyllovou skupinu,

a 1 až 94 % hmotnostních zemědělského adjuvantu a/nebo rozpouštědla, přičemž v uvedené směsi je poměr thiolkarbamátového herbicidu k chránicí sloučenině 1:5 až 5:1 hmotnostních dílů.

2. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že thiolkarbamátovým herbicidem je triallát.

3. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že v obecném vzorci I znamenají a, b číslo jedna a c číslo nula.

4. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že v obecném vzorci I znamenají a, c číslo jedna a b číslo nula.

5. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že v obecném vzorci I znamenají c, b číslo jedna a a číslo nula.

6. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že v obecném vzorci I znamenají R, R¹ a R² alkylovou skupinu s 1 až 13 atomy uhlíku, allylovou, halogenallylovou, propinylovou, fenyllovou, benzylovou, naftyllovou, alfa-nitromethylbenzylovou, alfa-methylbenzylovou nebo fenyllovou skupinu substituovanou jednou až třemi alkylovými skupinami s 1 až 12 atomy uhlíku, allylovou skupinou, atomem halogenu, zbytky -NO₂, -CN a -CF₃ a methylthio-zbytkem.

7. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že sloučeninou obecného vzorce I je O,O-diethyl-O-(4-sulfamylfenyl)fosforthioát, O,O-dimethyl-O-[4-(methylthio)-m-tolyl]-fosforthioát, S-(2-bromalkyl)-O,O-diethylfosfordithioát, O,O-diethyl-O-(p-trifluormethylfenyl)fosforthioát, S-(3,3-dichloralkyl)-O,O-diisopropylfosfordithioát, O,O-diethyl-O-(m-tolyl)fosforthioát, O,O-diethyl-O-(m-tolyl)fosforthioát, O-(o-chlorfenyl)-O-ethylmethylfosfonothioát nebo O-ethyl-O-(p-tolyl)-methylfosfonothioát.

8. Herbicidní směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že sloučeninou obecného vzorce I je O,O-diethyl-O-(m-tolyl)fosforthioát.