



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO

(10) Identifikator
dokumenta:



HR P20030500 A2

HR P20030500 A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) Int. Cl.⁷: A 01 N 37/40

(21) Broj prijave u HR: P20030500A

(22) Datum podnošenja prijave patenta u HR: 18.06.2003.

(43) Datum objave prijave patenta u HR: 30.04.2005.

(86) Broj međunarodne prijave: PCT/EP01/13787

Datum podnošenja međunarodne prijave 27.11.2001.

(87) Broj međunarodne objave: WO 02/49432

Datum međunarodne objave 27.06.2002.

(31) Broj prve prijave: 100 63 960.7 (32) Datum podnošenja prve prijave: 20.12.2000. (33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: DE

(71) Podnositelj prijave:

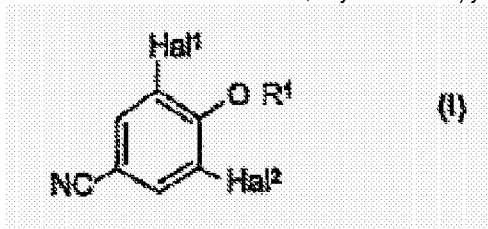
(72) Izumitelji:

Bayer CropScience GmbH, 65929 Frankfurt, DE
Jean Kocur, Eichendorffstrasse 1, 65719 Hofheim, DE
Hans-Peter Krause, Goldbachweg 2, 65719 Hofheim, DE
Julio Martinez de Una, Feldbergstrasse 24, 65835 Liederbach, DE
Hans Philipp Huff, Eberlestrasse 18, 65817 Eppstein, DE
Udo Bickers, Südstrasse 2, 49835 Wietmarschen, DE
Gerhard Schnabel, Amselweg 10, 63820 Elsenfeld, DE
CPZ - CENTAR ZA PATENTE d.d., ZAGREB, HR

(74) Punomoćnik:

(54) Naziv izuma: HERBICIDNO SREDSTVO

(57) Sažetak: Predloženi izum odnosi se na herbicidno sredstvo, koje sadrži: A) jedan ili više spojeva formule (I)



u kojoj su Hal¹ i Hal² jednaki ili različiti halogeni atomi, R¹ je H, kation ili C₁-C₂₀ radikal koji sadrži ugljik i B) jedan ili više tenzida, koji kao strukturni element sadrže najmanje 12 alkilenoksidnih skupina.

HR P20030500 A2

OPIS IZUMA

Predloženi izum spada u područje sredstava za zaštitu bilja, a posebno se odnosi na kombinacije specifičnih herbicida tipa hidroksibenzonitrila i specifičnih tenzida.

Herbicidi tipa hidroksibenzonitril, kao što je joksiniil ili bromoksiniil i njihovi derivati, kao soli ili esteri, su prikladni za suzbijanje neželjene vegetacije, na primjer u kulturama kao što je kukuruz ili pšenica.

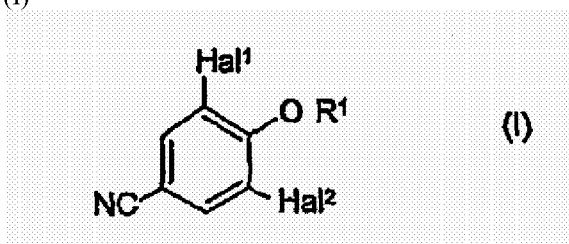
Također je poznato da se gore spomenuti herbicidni spojevi mogu kombinirati sa tenzidima za pripravu standardnih formulacija.

Cilj predloženog izuma je osigurati herbicidna sredstva s posebno visokim herbicidnim djelovanjem.

Sada je iznenađujuće pronađeno da se taj cilj može postići s herbicidnim sredstvima koja sadrže herbicide tipa hidroksibenzonitrila doljnje formule (I) u kombinaciji sa specifičnim tenzidima.

S tim u skladu, predloženi izum se odnosi na herbicidna sredstva, koja sadrže

A) jedan ili više spojeva formule (I)



u kojoj

Hal¹ i Hal² su jednaki ili različiti halogeni atomi, kao što je F, Cl, Br, J, ponajprije Br ili J,

R¹ je H, kation ili C₁-C₂₀ radikal koji sadrži ugljik i

B) jedan ili više tenzida, koji kao strukturni element sadrže najmanje 12 alkilenoksidnih skupina, ponajprije 12-200 alkilenoksidnih skupina.

Prednosni spojevi formule (I) su oni spojevi u kojima

R¹ je H, radikal C₁-C₂₀ koji sadrži ugljik, na primjer C₁-C₂₀-acilni radikal, ili kation kao što je amonijev ion, na primjer $^+\text{NH}_4$, $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $^+\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $^+\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, $^+\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4$, $^+\text{NH}_3(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-alkil}$, $^+\text{NH}_2[(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-alkil}]_2$, $^+\text{NH}[(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-alkil}]_3$ ili $^+\text{N}[(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-alkil}]_4$, sulfonijev ion, na primjer $\text{S}[(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{-alkil}]_3$, fosfonijev ion, na primjer $\text{P}[(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{-alkil}]_4$, ion alkalijskog metala, na primjer Na^+ ili K^+ , ili ion zemno alkalijskog metala, na primjer $[\frac{1}{2}]\text{Ca}^{2+}$, ili $[\frac{1}{2}]\text{Mg}^{2+}$, ili ion prijelazne skupine metala, na primjer, $[\frac{1}{2}]\text{Zn}^{2+}$.

Ostatak R¹ u radikalu C₁-C₂₀ koji sadrži ugljik može biti nesupstituiran ili supstituiran, linearan, razgranat ili ciklički, zasićen ili nezasićen, alifatski ili (hetero)aromatski. Prikladni supstituenti jesu, na primjer, jedan ili više radikala iz skupine koju čine okso, (=O), OH, (C₁-C₆)-(halo)alkil ili halogen (F, Cl, Br, J). R¹ je ponajprije acilni radikal koji sadrži ugljik, kao što je (C₁-C₁₀)-alkilkarbonil, ponajprije (C₁-C₁₀)-alkilkarbonil kao što je propilkarbonil (butirat), heksilkarbonil (heptanoat) ili heptilkarbonil (oktanoat).

Prednost je, nadalje, daje onim spojevima formule (I) u kojoj H i H su jednaki halogeni atomi, posebno Br ili J.

Formula (I) također obuhvaća sve stereoizomere koji imaju topološki jednako povezane atome, i njihove smjese.

Takovi spojevi sadrže jedan ili više asimetrično supstituiranih ugljikovih atoma ili također dvostruke veze koje nisu posebno prikazane u općoj formuli. Mogući stereoizomeri, kao što su enantiomeri, diastereomeri, Z i E izomeri i tautomeri, definirani s njihovim specifičnim prostornim oblikom, mogu se dobiti uobičajenim postupcima iz mješavina stereoizomera ili također pripravom pomoću stereoselektivnih reakcija u kombinaciji s upotrebom stereokemijski čistih polaznih materijala.

Spojevi formule (I) su poznati, na primjer, iz C.D.S. Tomlin, "The Pesticide Manual", 12. izdanje (1999), British Crop Protection Council, (ISBN 19 01 39 61 26); str. 110 i dalje i str. 548 i dalje.

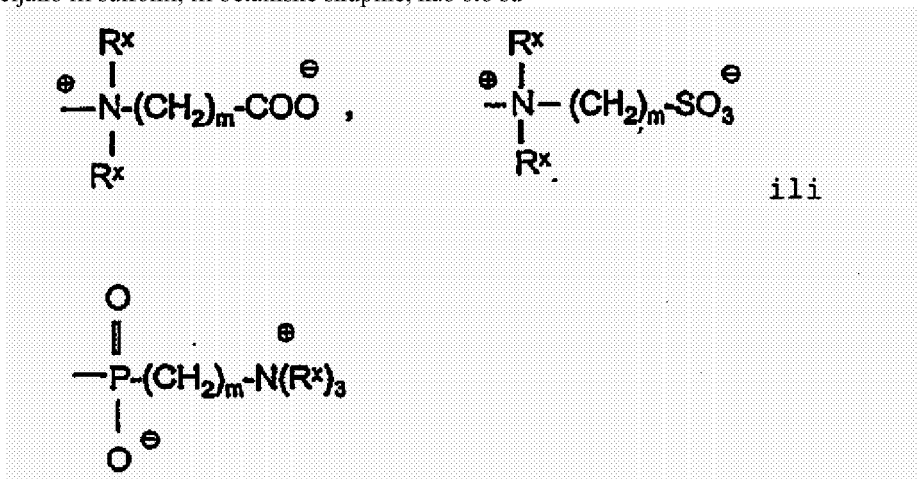
Posebno prednosni spojevi formule (I) jesu, na primjer, bromoksiniil (A1) i joksiniil (A5) i njihove soli i esteri, kao što je bromoksiniil-natrij (A2), bromoksiniil-kalij (A3), bromoksiniil-heptilkarbonil (=bromoksiniil-oktanoate) (A4), joksiniil-natrij (A6), joksiniil-kalij (A7), joksiniil-heptilkarbonil (= joksiniil-oktanoat) (A8), brom-oksiniil-heksilkarbonil

(= bromoksinil-heptanoate) (A9), bromoksinil-propilkarbonil (= bromoksinil-butirat) (A10), joksinih-heksilkarbonil (= joksinih-heptanoat) (A11) i joksinih-propilkarbonil (= joksinih-butirat) (A12) i njihove mješavine.

Tenzid B) sadrži ponajprije 12-200 alkenoksidnih skupina, jedan ili više C₁-C₄₀ radikala koji sadrže ugljik i prema potrebi, jednu ili više polarnih funkcionalnih skupina.

S pojmom "skupina alken oksida" misli se ponajprije na skupine C₂-C₁₀-alkilen oksida, kao što je etilen oksid, propilen oksid, butilen oksid ili heksilen oksid, gdje skupine u tenzidu mogu biti međusobno jednake ili različite.

Prikladne polarne funkcionalne skupine jesu, na primjer, anionske skupine kao što je karboksilat, karbonat, sulfat, sulfonat, fosfat ili fosfonat, kationske skupine kao što je skupina koji ima kationski dušikov atom, na primjer piridinijeva skupina ili -NR^y3 skupina, gdje su R^y jednaki ili različiti radikali iz skupine koju čine H i nesupstituirani ili supstituirani C₁-C₁₀-ugljikovodični radikali kao što je (C₁-C₁₀)-alkil, električno neutralne polarne skupine, kao što je karbonil, imin, cijano ili sulfonil, ili betainske skupine, kao što su



u kojoj m = 1, 2, 3, 4 ili 5 i R^x su jednaki ili različiti nesupstituirani ili supstituirani C₁-C₁₀-ugljikovodični radikali kao što je (C₁-C₁₀)-alkil.

Kao komponentu B), sredstvo prema izumu ponajprije sadrži jedan ili više tenzida formule (II)



u kojoj

EO je skupina etilen oksida,

PO je skupina propilen oksida,

x je cijeli broj od 0 do 50, ponajprije od 1 do 50,

y je cijeli broj od 0 do 50,

z je cijeli broj od 0 do 50, gdje zbroj (x+y+z) ≥ 12 i ≤ 150, i

R^y je OH, nesupstituirani ili supstituirani C ugljikovodični oksi radikal, O-acilni radikal, kao što je O-COR^I, O-CO-OR^I, O-CO-NR^IR^{II}, O-P(O)(R^I)[(EO)_u(OR^{II})] ili O-P(O)[(EO)_u(OR^I)][(EO)_v(OR^{II})], ili NR^IR^{II} ili [NR^IR^{II}R^{III}]⁺X⁻, gdje

R^I, R^{II} i R^{III} su jednaki ili različiti i predstavljaju H ili nesupstituirani ili supstituirani C₁-C₃₀-ugljikovodični radikal koji može biti povezan preko skupine (EO)_w, gdje

w je cijeli broj od 1 do 50, i gdje

X⁻ je anion (na primjer anion organske kiseline kao što je anion karboksilne kiseline, na primjer acetat ili laktat, ili anion anorganske kiseline, kao što je [1/2]sulfat, [O-SO₃-CH₃], sulfonat, [1/3]fosfat, fosfonat ili halid, kao što je Cl ili Br), i

u i v, međusobno neovisno, predstavljaju cijele brojeve od 0 do 50, i

R^δ je H, nesupstituirani ili supstituirani C₁-C₄₀-ugljikovodični radikal, acilni radikal, kao što je COR^I, CO-OR^I, CO-NR^IR^{II}, P(O)(R^I)[(EO)_u(OR^{II})] ili P(O)[(EO)_u(OR^I)][(EO)_v(OR^{II})], ili NR^IR^{II} ili [NR^IR^{II}R^{III}]⁺X⁻, gdje

R^I, R^{II} i R^{III} su jednaki ili različiti i predstavljaju H ili nesupstituirani ili supstituirani C₁-C₃₀ ugljikovodični radikal koji može biti povezan preko skupine (EO)_w u kojoj

w je cijeli broj od 1 do 50, i

X^- je anion (na primjer anion organske kiseline kao što je anion karboksilne kiseline, na primjer acetat ili laktat, ili anion anorganske kiseline, kao što je $[\frac{1}{2}]$ sulfat, $[O-SO_3-CH_3]^-$, sulfonat, $[\frac{1}{3}]$ fosfat, fosfonat ili halid, kao što je Cl^- ili Br^-), i

u i v, međusobno neovisno, predstavljaju cijele brojeve od 0 do 50.

Kratice EO i PO u formuli (II), kao također i kad se one koriste bilo gdje u opisu označavaju skupinu etilen oksida i skupinu propilen oksida.

Prednost se daje tenzidima formule (II), u kojoj zbroj $(x+y+z) \geq 12$ i ≤ 150 , ponajprije 12-100, posebno povoljno 12-80, i R^y je OH, nesupstituirani ili supstituirani C_1-C_{30} -ugljikovodični oksidni radikal, ponajprije C_4-C_{30} -ugljikovodični oksidni radikal, kao što je C_8^- , C_{10}^- , C_{12}^- , C_{13}^- (na primjer izotridecil-), C_{14}^- , C_{16}^- , C_{18}^- , C_{20} -alkoksi radikal, -alkeniloksi radikal ili -alkiniloksi radikal, ili nesupstituirani ili supstituirani C_6-C_{14} -ariloksi radikal, na primjer C_6-C_{14} -ariloksi radikal koji je mono- ili poli- supstituiran sa (C_1-C_{20}) -alkilom ili (C_7-C_{20}) -arilalkil kao što je stiril, kao što je p-oktilfenoksi, p-nonilfenoksi, 2,4-dibutilfenoksi, 2,4,6-triizobutilfenoksi, 2,4,6-tri-n-butilfenoksi, 2,4,6-tri-sek-butilfenoksi ili mono-, di- ili tristirilfenil, ili

R^y je $O-CO-R^I$, $O-COOR^I$, $NR^I R^{II}$ ili $[NR^I R^{II} R^{III}]^+ X^-$, gdje

R^I , R^{II} i R^{III} su jednaki ili različiti i predstavljaju H, nesupstituirani ili supstituirani C_1-C_{30} -ugljikovodični radikal, ponajprije C_4-C_{20} -ugljikovodični radikal, kao što je C_8^- , C_{10}^- , C_{12}^- , C_{13}^- (na primjer izotridecil-), C_{14}^- , C_{16}^- , C_{18}^- , C_{20} -alkilni radikal, -alkenilni radikal ili -alkinilni radikal, ili nesupstituirani ili supstituirani C_6-C_{14} -arilni radikal, na primjer C_6-C_{14} -arilni radikal koji je mono- ili poli-supstituiran sa (C_1-C_{20}) -alkilom ili (C_7-C_{20}) -arilalkilom, kao što je stiril, kao što je p-oktilfenil, p-nonilfenil, 2,4-dibutilfenil, 2,4,6-triizobutilfenil, 2,4,6-tri-n-butilfenil, 2,4,6-tri-sek-butilfenil ili mono-, di- ili tristirilfenil, ili

R^I , R^{II} i R^{III} su jednaki ili različiti $(EO)_w R^{IV}$, gdje

R^{IV} je H ili nesupstituirani ili supstituirani C_1-C_{20} -ugljikovodični radikal, kao što je C_8^- , C_{10}^- , C_{13}^- (na primjer izotridecil-), C_{14}^- , C_{16}^- , C_{18}^- , C_{20} -alkilni radikal, -alkenilni radikal ili -alkinilni radikal, ili nesupstituirani ili supstituirani C_6-C_{14} -arilni radikal, na primjer C_6-C_{14} -arilni radikal koji je mono- ili poli-supstituiran sa (C_1-C_{20}) -alkilom ili (C_7-C_{20}) -arilalkilom kao što je stiril, kao što je p-oktilfenil, p-nonilfenil, 2,4-dibutilfenil, 2,4,6-triizobutilfenil, 2,4,6-tri-n-butilfenil, 2,4,6-tri-sek-butilfenil ili mono-, di- ili tristirilfenil, i

w je cijeli broj od 1 do 50, i

X^- je anion, i

R^δ je H, nesupstituirani ili supstituirani C_1-C_{30} -ugljikovodični radikal, ponajprije C_1-C_{20} -ugljikovodični radikal kao što je C_1^- , C_2^- , C_3^- , C_4^- , C_5^- , C_6^- , C_8^- , C_{10}^- , C_{12}^- , C_{13}^- (na primjer izotridecil-), C_{14}^- , C_{16}^- , C_{18}^- , C_{20} -alkilni radikal, -alkenilni radikal ili -alkinilni radikal, ili nesupstituirani ili supstituirani C_6-C_{14} -arilni radikal, na primjer C_6-C_{14} -arilni radikal koji je mono- ili polisupstituiran sa (C_1-C_{20}) -alkilom ili (C_7-C_{20}) -arilalkilom kao što je stiril, kao što je p-oktilfenil, p-nonilfenil, 2,4-dibutilfenil, 2,4,6-triizobutilfenil, 2,4,6-tri-n-butilfenil, 2,4,6-tri-sek-butilfenil ili mono-, di- ili tristirilfenil, ili

R^δ je $CO-R^I$, $COOR^I$, $NR^I R^{II}$ ili $[NR^I R^{II} R^{III}]^+ X^-$, gdje

R^I , R^{II} i R^{III} su jednaki ili različiti supstituenti iz skupine koju čine H, nesupstituirani ili supstituirani C_1-C_{20} -ugljikovodični radikali, kao što je C_1^- , C_2^- , C_3^- , C_4^- , C_5^- , C_6^- , C_7^- , C_{10}^- , C_{12}^- , C_{13}^- (na primjer izotridecil-), C_{14}^- , C_{16}^- , C_{18}^- , C_{20} -alkilni radikal, -alkenilni radikal ili -alkinilni radikal, ili nesupstituirani ili supstituirani C_6-C_{14} -arilni radikal, na primjer C_6-C_{14} -arilni radikal koji je mono- ili polisupstituiran sa (C_1-C_{20}) -alkilom ili (C_7-C_{20}) -arilalkilom kao što je stiril, kao što je p-oktilfenil, p-nonilfenil, 2,4-dibutilfenil, 2,4,6-triizobutilfenil, 2,4,6-tri-n-butilfenil, 2,4,6-tri-sek-butilfenil ili mono-, di- ili tristirilfenil, ili

R^I , R^{II} i R^{III} su jednaki ili različiti $(EO)_w R^{IV}$, gdje

R^{IV} je H ili nesupstituirani ili supstituirani C_1-C_{30} -ugljikovodični radikal, ponajprije C_1-C_{20} -ugljikovodični radikal, kao što je C_1^- , C_2^- , C_3^- , C_4^- , C_5^- , C_6^- , C_8^- , C_{10}^- , C_{12}^- , C_{13}^- (na primjer izotridecil-), C_{14}^- , C_{16}^- , C_{18}^- , C_{20} -alkilni radikal, -alkenilni radikal ili -alkinilni radikal, ili nesupstituirani ili supstituirani C_6-C_{14} -arilni radikal, na primjer C_6-C_{14} -arilni radikal koji je mono- ili polisupstituiran sa (C_1-C_{20}) -alkilom ili (C_7-C_{20}) -arilalkilom kao što je stiril, kao što je p-oktilfenil, p-nonilfenil, 2,4-dibutilfenil, 2,4,6-triizobutilfenil, 2,4,6-tri-n-butilfenil, 2,4,6-tri-sek-butilfenil ili mono-, di- ili tristirilfenil, i

w je cijeli broj od 1 do 50, i

X^- je anion.

Prednosni tenzidi B) su tenzidi doljnih formula B1-B3,

B1) $(C_8-C_{30})\text{alkil-O-(EO)}_x(\text{PO})_y\text{-R}^2$

B2) $(C_8-C_{30})\text{alkil-CO-O-(EO)}_x(\text{PO})_y\text{-CO-(C}_8\text{-C}_{30})\text{alkil}$

B3) $\text{Ar-O-(EO)}_x(\text{PO})_y\text{-R}^3$ gdje

R^2 je H, $\text{CO-(C}_1\text{-C}_{17})\text{-alkil}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-alkil}$, SO_3^{3-} , P(O)O_2^{2-} , $[(\text{C}_8\text{-C}_{30})\text{-alkil-O-(EO)}_x(\text{PO})_4]\text{-P(O)-O-}$, $(\text{C}_8\text{-C}_{30})\text{-alkil-O-(EO)}_x(\text{PO})_4]\text{-P-O-}$,

R^3 je H, $\text{CO-(C}_1\text{-C}_{17})\text{-alkil}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-alkil}$, SO_3^{3-} , P(O)O_2^{2-} , $[\text{Ar-O-(EO)}_x(\text{PO})_y]\text{P(O)O}^-$, $[\text{Ar-O-(EO)}_x(\text{PO})_y]_2\text{P(O)}$,

x je cijeli broj od 0 do 50,

y je cijeli broj od 0 do 50 i

$x+y$ je cijeli broj >12 i <100 , i

Ar je nesupstituirani ili supstituirani arilni radikal kao što je nesupstituirani ili supstituirani fenil, na primjer mono-, di-, tri-, tetra- ili penta- $(\text{C}_1\text{-C}_{10})\text{-alkil-fenil}$, ponajprije di- i tributilfenil, kao što su di- i tri-n-butil-fenil, -sek-butilfenil, -izobutilfenil i -terc-butilfenil, i također mono-, di- ili tristirilfenil.

Posebnu prednost daje se tenzidima formule (II) u kojoj zbroj $(x+y+z)$ je 15-80, ponajprije 20-50,

R^7 je $(\text{C}_8\text{-C}_{18})\text{-alkoksi}$, $(\text{C}_8\text{-C}_{18})\text{-alkeniloksi}$ ili $(\text{C}_8\text{-C}_{18})\text{-alkiniloksi}$, $(\text{C}_7\text{-C}_{17})\text{-alkilkarboniloksi}$, $(\text{C}_7\text{-C}_{17})\text{-alkenilkarboniloksi}$, $(\text{C}_7\text{-C}_{17})\text{-alkinilkarboniloksi}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{10})\text{-alkilfenoksi}$, kao što je oktilfenoksi, p-nonilfenoksi, 2,4,6-tri-n-butilfenoksi, 2,4,6-triizobutilfenoksi ili 2,4,6-tri-sec-butilfenoksi, ili $(\text{C}_7\text{-C}_{20})\text{-arilalkilfenoksi}$ kao što je mono-, di- ili tristirilfenoksi, i

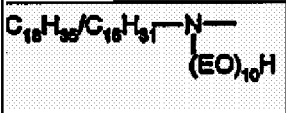
R^8 je H, $(\text{C}_1\text{-C}_{18})\text{-alkil}$, ponajprije $(\text{C}_1\text{-C}_6)\text{-alkil}$, $(\text{C}_2\text{-C}_{18})\text{-alkenil}$, ponajprije $(\text{C}_2\text{-C}_6)\text{-alkenil}$, ili $(\text{C}_2\text{-C}_{18})\text{-alkinil}$, ponajprije $(\text{C}_2\text{-C}_6)\text{-alkinil}$, CO-H, CO- $(\text{C}_1\text{-C}_{17})\text{-alkil}$, CO- $(\text{C}_2\text{-C}_{17})\text{-alkenil}$ ili CO- $(\text{C}_2\text{-C}_{17})\text{-alkinil}$.

Tenzidi B), na primjer oni formule (II), su poznati iz literature, na primjer iz McCutcheon's, Emulgators & Detergents 1994, Vol. 1: North American Edition i Vol. 2 International Edition; McCutcheon Division, Glen Rock NJ, USA, i također iz "Surfactants in Consumer Products", J. Falbe, Springer-Verlag Berlin, 1987. Tamo navedeni tenzidi B) su uzeti u obzir kao dio ovog opisa. Osim toga, tenzidi B), na primjer oni formule (II), su također komercijalno raspoloživi, na primjer pod trgovačkim nazivima Genapol® X ili O ili iz niza T, Sapogenat® iz niza T, Arkopal® iz niza N, Afilan® PTU, Hordafos® i Emulsogen® nizovi tvrtke Clariant AG; Agrilan® tipovi tvrtke Akros Organics; Alkamul® i Antarox® tipovi tvrtke Rhodia; Emulan® tipovi (NP, OC, OG, OK) tvrtke BASF AG; Dehidol® tipovi tvrtke Henkel; Agent W® tipovi od Stepan Company; Crodamel® tipovi tvrtke Croda GmbH. Tenzidi B) koji su spomenuti u dotičnim brošurama proizvođača su uzeti u obzir u ovom opisu.

Primjeri tenzida B), na primjer oni formule (II), navedeni su dolje u tablici 1:

Tablica 1

Primjer br.	R^7	X	y	Z	R^8
1	oktil-O-	15	-	-	H
2	dccil-O-	15	-	-	H
3	H	20	-	-	H
4	tridecil-O-	15	-	-	H
5	"	16	-	-	H
6	"	17	-	-	H
7	"	18	-	-	H
8	"	19	-	-	H
9	"	20	-	-	H
10	"	25	-	-	H
11	"	30	-	-	H
12	"	15	-	-	Me
13	"	17	-	-	Me
14	"	15	-	-	COCH_3
15	"	17	-	-	COCH_3
16	$(\text{C}_{12}\text{-alkil})\text{-O-}$	15	-	-	H
17	"	16	-	-	H
18	"	17	-	-	H
19	"	20	-	-	H
20	"	15	-	-	Me

21	"	15	-	-	COCH ₃
22	(C ₁₄ -alkil)-O-	5	-	-	H
23	"	6	-	-	H
24	"	7	-	-	H
25	"	8	-	-	H
26	"	9	-	-	H
27	"	20	-	-	H
28	"	25	-	-	H
29	"	30	-	-	H
30	"	40	-	-	H
30	"	40	-	-	H
31	(C ₁₆ -alkil)-O-	15	-	-	H
32	"	20	-	-	H
33	"	40	-	-	H
34	(C ₁₈ -alkil)-O-	15	-	-	H
35	"	20	-	-	H
36	(C ₉ -alkil)-CO-O-	15	-	-	Me
37	"	16	-	-	Me
38	"	20	-	-	Me
39	"	50	-	-	Me
40	(C ₁₀ -alkil)-CO-O-	15	-	-	Me
41	"	20	-	-	Me
42	(C ₁₁ -alkil)-CO-O-	15	-	-	Me
43	"	16	-	-	Me
44	"	17	-	-	Me
45	"	20	-	-	Me
46	"	25	-	-	Me
47	(C ₁₂ -alkil)-CO-O-	15	-	-	Me
48	"	20	-	-	Me
49	"	25	-	-	Me
50	C ₁₃ -alkil)-CO-O-	15	-	-	Me
51	"	20	-	-	Me
52	(C ₁₅ -alkil)-CO-O-	5	-	-	Me
53	"	20	-	-	Me
54	(C ₈ -alkil)-CO-O-	5	-	-	(C ₈ -alkil)-CO
55	"	20	-	-	"
56	(C ₁₁ -alkil)-CO-O-	15	-	-	(C _n -alkil)-CO
57	"	20	-	-	"
58	"	30	-	-	"
59	(C ₁₂ -alkil)-CO-O-	15	-	-	(C ₁₂ -alkil)-CO
60	"	20	-	-	"
61	(C ₁₃ -alkil)-CO-O-	20	-	-	(C ₁₃ -alkil)-CO
62	(C ₁₅ -alkil)-CO-O-	15	-	-	(C ₁₅ -alkil)-CO
63	izotridecil-O-	-	5	10	H
64	"	10	5	10	H
65 Genamin® 0200, Clariant)		10	-	-	H

Ako nije posebno drugačije definirano, za radikale u formulama (I) i (II) i u donjim formulama primjenjuju se općenito sljedeće definicije:

- 5 Kad se u ovom opisu koristi pojam "acilnog radikala", on znači radikal organske kiseline koji je stvarno dobiven odstranjivanjem OH skupine iz organske kiseline, na primjer radikal karboksilne kiseline i radikali kiseline deriviranih od njega, kao što je tiokarboksilna kiselina, nesupstituirane ili N-supstituirane imino karboksilne kiseline ili radikali monoestera karboksilnih kiseline, nesupstituirane ili N-supstituirane karbaminske kiseline, sulfonske kiseline, sulfinske kiseline, fosfonske kiseline, fosfinske kiseline.

Prednosni acilni radikali su formil ili acil iz skupine koju čine CO-R^z , CS-R^z , CO-OR^z , CS-OR^z , CS-SR^z , SOR^z i SO_2R^z , gdje

R^z u svakom slučaju predstavlja $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ugljikovodični radikal kao što je $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkil ili $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -aril koji nije supstituiran ili je supstituiran, na primjer s jednim ili više supstituentata iz skupine koju čine halogen, kao što je F,

Cl, Br, J, alkoksi, haloalkoksi, hidroksil, amino, nitro, cijano ili alkiltio, ili

R^z je aminokarbonil ili aminosulfonil, gdje dva posljednja spomenuta radikala nisu supstituirana, ili su N-monosupstituirani ili N,N-disupstituirani, na primjer sa supstituentima iz skupine koju čine alkil i aril.

Acil je, na primjer, formil, haloalkilkarbonil, alkil-karbonil, kao što je $(\text{C}_1\text{-C}_{10})$ -alkilkarbonil, fenilkarbonil, gdje fenilni prsten može biti supstituiran, ili alkiloksi-karbonil, kao što je $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkiloksikarbonil, feniloksi-karbonil, benziloksikarbonil, alkilsulfonil, kao što je $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkilsulfonil, alkilsulfonil, kao što je $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkilsulfonil, N-alkil-1-iminoalkil, kao što je N- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkil-1-imino- $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkil, i drugi radikali organskih kiselina.

Radikali koji sadrže ugljikove atome su organski radikali koji sadrže najmanje , jedan ugljikov atom, ponajprije 1 do 40 ugljikovih atoma, posebno povoljno 1 do 30 ugljikovih atoma, vrlo posebno povoljno 1 do 20 ugljikovih atoma, i nadalje, najmanje jedan atom jednog ili više drugih elemenata iz tablice periodičkog sistema elemenata, kao što je H, Si, N, P, O, S, F, Cl, Br ili J.

Primjeri radikala koji sadrže ugljikove atome jesu nesupstituirani ili supstituirani ugljikovodični radikali koji mogu biti povezani na kostur izravno ili preko hetero-atoma, kao što je Si, N, S, P ili O, nesupstituirani ili supstituirani heterociklični radikali, koji mogu biti povezani na kostur izravno ili preko heteroatoma, kao što je Si, N, S, P ili O, acilni radikali koji sadrže ugljik ili cijano.

S pojmom "heteroatoma" podrazumijevaju se razni elementi iz tablice periodičkog sistema elemenata koji su različiti od ugljika i vodika, na primjer Si, N, S, P, O, F, Cl, Br ili J.

Ugljikovodični (oksi) radikali imaju ravan ili razgranati lanac ili su ciklički, zasićen ili nezasićeni, alifatski ili aromatski ugljikovodični (oksi) radikali, na primjer alkil, alkenil, alkinil, ili karbociklički prstenovi, kao što je cikloalkil, cikloalkenil ili aril, i ugljikovodični oksil radikali koji odgovaraju tim ugljikovodičnim radikalima, kao što je alkoksi, alkenil-oksi, alkiniloksi, cikloalkoksi, cikloalkeniloksi ili aril-oksi. Pri tome, aril je mono-, bi- ili policiklički aromatski sistem, na primjer fenil, naftil, tetrahidro-naftil, indenil, indanil, pentalenil, fluorenil i slično, ponajprije fenil; ugljikovodični radikal je ponajprije alkil, alkenil ili alkinil koji ima 1 do 30 ugljikovih atoma ili cikloalkil koji ima 3, 4, 5, 6 ili 7 atoma u prstenu ili fenil.

Supstituirani radikali, kao što su supstituirani ugljikovodični (oksi) radikali, na primjer supstituirani alkil, alkenil, alkinil, ili karbociklički prstenovi, kao što je cikloalkil, cikloalkenil ili aril, i ugljikovodični oksil radikali koji odgovaraju tim ugljikovodičnim radikalima, kao što je alkoksi, alkeniloksi, alkiniloksi, cikloalkoksi, cikloalkeniloksi ili fenoksi, ili supstituirani heterociklični radikali, jesu, na primjer, supstituirani radikali derivirani od nesupstituiranog kostura, gdje supstituenti su, na primjer, jedan ili više, ponajprije 1, 2 ili 3 radikala iz skupine koju čine halogen, alkoksi, haloalkoksi, alkiltio, hidroksil, amino, nitro, karboksil, cijano, azido, alkoksikarbonil, alkil-karbonil, formil, karbamoil, mono- i dialkilaminokarbonil, supstituirani amino, kao što je acilamino, mono- i dialkil-amino, i alkilsulfonil, haloalkilsulfonil, alkilsulfonil, haloalkilsulfonil i, u slučaju cikličkih radikala, također nesupstituirani ili supstituirani alkil, kao što je haloalkil, alkoksialkil, haloalkoksialkil, alkiltioalkil, hidroksialkil, aminoalkil, nitroalkil, karboksialkil, cijanoalkil ili azidoalkil, i također nezasićeni alifatski radikali koji odgovaraju zasićenim ugljikovodičnim radikalima, kao što je alkenil, alkinil, alkeniloksi, alkiniloksi itd. Među radikalima koji imaju ugljikove atome, prednost se daje onima koji imaju 1 do 4 ugljikova atoma, posebno 1 ili 2 ugljikova atoma. Općenito, prednost se daje supstituentima iz skupine koju čine halogen, na primjer fluor i klor, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkil, ponajprije metil ili etil, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -haloalkil, ponajprije trifluor-metil, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkoksi, ponajprije metoksi ili etoksi, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -halo-alkoksi, nitro i cijano. Ovdje se posebnu prednost daje supstituentima metilu, metoksi i kloru.

Radikali koji sadrže ugljikove atome, kao što je alkil, alkoksi, haloalkil, haloalkoksi, alkilamino i alkiltio, i odgovarajući nezasićeni i/ili supstituirani radikali, mogu u svakom slučaju imati ravan ili razgranati lanac u ugljikovom kosturu. Ako nije posebno navedeno drugačije, među tim radikalima prednost se daje nižim ugljikovim kosturima, na primjer onima koji ima 1 do 6 ugljikovih atoma ili, u slučaju nezasićenih skupina prednost se daje onima koji imaju 2 do 6 ugljikovih atoma. Alkilni radikali, također u složenim skupinama kao što je alkoksi, haloalkil, itd., jesu, na primjer, metil, etil, n-ili izopropil, n-, izo-, t- ili 2-butil, pentil, heksil, kao što je n-heksil, i-heksil i 1,3-dimetilbutil, heptil, kao što je n-heptil, 1-metilheksil i 1,4-dimetilpentil; alkenilni i alkinilni radikali imaju značenje mogućih nezasićenih radikala koji odgovaraju alkilnim radikalima; alkenil je, na primjer, alil, 1-metilprop-2-en-1-il, 2-metil-prop-2-en-1-il, but-2-en-1-il, but-3-en-1-il, 1-metil-but-3-en-1-il i 1-metil-but-2-en-1-il; alkinil je, na primjer, propargil, but-2-in-1-il, but-3-in-1-il, 1-metil-but-3-in-1-il.

Cikloalkil je ponajprije ciklički alkilni radikal koji ima 3 do 8, ponajprije 3 do 7, posebno povoljno 3 do 6, ugljikovih atoma, na primjer ciklopropil, ciklobutil, ciklopentil i cikloheksil. Cikloalkenil i cikloalkinil su odgovarajući nezasićeni spojevi.

5 Halogen je fluor, klor, brom ili jod. Haloalkil, haloalkenil i haloalkinil znače alkil, alkenil odnosno alkinil koji je djelomično ili potpuno supstituiran s halogenim, ponajprije s fluorom, klorom i/ili bromom, posebno s fluorom ili s klorom, na primjer CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Haloalkoksi je, na primjer, OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 i $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Ovo se odgovarajuće odnosi i na druge radikale supstituirane s halogenim.

10 Ugljikovodični radikal može biti aromatski ugljiko-vodični radikal, kao što je aril, ili alifatski ugljiko-vodični radikal; alifatski ugljikovodični radikal općenito može imati ravan ili razgranati lanac ili može biti nezasićen ugljikovodični radikal koji ima ponajprije 1 do 18, posebno povoljno 1 do 12, ugljikovih atoma, na primjer alkil, alkenil ili alkinil.

15 Alifatski ugljikovodični radikal je ponajprije alkil, alkenil ili alkinil koji ima do 12 ugljikovih atoma; to se odgovarajuće odnosi i na alifatske ugljikovodične radikale u ugljikovodičnim oksidnim radikalima.

Prsten je karbociklički ili heterociklički, mono-, bi-ili policiklički, nesupstituirani ili supstituirani prstenasti sistem koji je zasićen, nezasićen ili aromatski. Primjeri karbocikličkih prstenova su aril, cikloalkil ili cikloalkenil.

20 Aril je općenito mono-, bi- ili policiklički aromatski ugljikovodični radikal koji ima ponajprije 6-20 ugljikovih atoma, a prednostno 6 to 14 ugljikovih atoma, posebno povoljno 6 do 10 ugljikovih atoma, koji može biti kondenziran na mono-, bi- ili policiklički, nesupstituiran ili supstituiran, aromatski heterociklički ili mono-, bi-ili policiklički, nesupstituirani ili supstituirani, zasićen ili nezasićen karbociklički, na primjer cikloalkil ili cikloalkenil, ili mono-, bi- ili policiklički, nesupstituirani ili supstituirani, zasićen ili nezasićen heterociklički. Primjeri arilnih radikala su fenil, naftil, tetrahidronaftil, indenil, indanil, pentalenil i fluorenil, posebno povoljno fenil.

30 Heterociklički prsten, heterociklički radikal ili heterociklički je mono-, bi- ili policiklički nesupstituirani ili supstituirani prstenasti sistem koji je zasićen, nezasićen i/ili aromatski i sadrži jedan ili više, ponajprije 1 do 4 heteroatoma, ponajprije iz skupine koju čine N, S i O.

35 Prednost se daje zasićenim heterociklima koji imaju 3 do 7 atoma u prstenu i jedan ili dva heteroatoma iz skupine koju čine N, O i S, i koji nije susjedan do halogenog. Posebnu prednost daje se monocikličkim prstenovima koji imaju 3 do 7 atoma u prstenu i jedan heteroatom iz skupine koju čine N, O i S, i također morfolinu, dioksolanu, piperazinu, imidazolinu i oksazolidinu. Vrlo posebnu prednost imaju zasićeni heterocikli oksiran, pirolidon, morfolin i tetrahidrofuran.

40 Prednost se također daje djelomično nezasićenim heterociklima koji imaju 5 do 7 atoma u prstenu i jedan ili dva heteroatoma iz skupine koju čine N, O i S. Posebnu prednost daje se djelomično nezasićenim heterociklima koji imaju 5 ili 6 atoma u prstenu i jedan heteroatom iz skupine koju čine N, O i S. Vrlo posebno povoljni, djelomično nezasićeni heterocikli su pirazolin, imidazolin i izoksazolin.

45 Prednost se također daje heteroarilima, na primjer mono- ili bicikličkim aromatskim heterociklima koji imaju 5 ili 6 atoma u prstenu i koji sadrže jedan do četiri heteroatoma iz skupine koju čine N, O i S, koji nisu susjedni do halogenog.

Posebnu prednost se daje monocikličkim aromatskim heterociklima koji imaju 5 ili 6 atoma u prstenu i koji uključuju i jedan heteroatom iz skupine koju čine N, O i S, i također pirimidinu, pirazinu, piridazinu, oksazolu, tiazolu, tiadiazolu, oksadiazolu, pirazolu, triazolu i izoksazolu. Vrlo posebnu prednost imaju pirazol, tiazol, triazol i furan.

50 Mono- ili disupstituirani amino je kemijski postojan radikal iz skupine supstituiranih amino radikala koji su N-supstituirani, na primjer, s jednim ili dva jednaka ili različita radikala iz skupine koju čine alkil, alkoksi, acil i aril; ponajprije monoalkilamino, dialkilamino, acilamino, arilamino, N-alkil-N-arilamino i N-heterociklički; ovdje se prednost daje alkilnim radikalima koji imaju 1 do 4 ugljikova atoma; aril je ponajprije fenil ili supstituirani fenil; acil odgovara dolje datoj definiciji i on je ponajprije formil, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkilkarbonil ili $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkilsulfonil. To se odgovarajuće odnosi i na supstituirani hidroksilamino ili hidrazino.

60 Nesupstituiran ili supstituiran fenil je ponajprije fenil koji je nesupstituiran ili mono- ili poli-supstituiran, ponajprije do trisupstituiran, u slučaju halogena kao što je Cl i F također i do pentasupstituiran, s jednakim ili različitim radikalima iz skupine koju čine halogen, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkil, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -alkoksi, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -haloalkil, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -haloalkoksi i nitro, na primjer o-, m- i p-tolil, dimetilfenil, 2-, 3- i 4-klorfenil, 2-, 3- i 4-trifluor- i -triklorfenil, 2,4-, 3,5-, 2,5- i 2,3-diklorfenil, o-, m- i p-metoksifenil.

Herbicidna sredstva prema izumu koja sadrže spojeve formule (I) i tenzide B) imaju odlično herbicidno djelovanje i, u prednosnoj izvedbi imaju sinergistički učinak. Zbog poboljšanog suzbijanja korova s herbicidnim sredstvima prema izumu, također se može smanjiti i primjensku količinu i/ili povećati sigurnost primjene. Oboje je smisleno kako s gospodarskog tako i s ekološkog stajališta. Količine komponenata A)+B) koje se koriste i omjer komponenata A):B) ovisi o cijelom nizu faktora.

U prednosnoj izvedbi, herbicidna sredstva prema izumu su karakterizirana time da sadrže sinergistički učinkovitu količinu kombinacije spojeva formule (I) i tenzida B). Pri tome treba posebno istaknuti da čak u kombinacijama u kojima su primjenske količine ili maseni omjeri A) :B) takovi da se sinergizam ne može jasno dokazati u svakom slučaju, na primjer zbog činjenice da se pojedinačni spojevi koriste obično u kombinaciji u vrlo različitim primjenskim količinama ili je suzbijanje korova već s pojedinačnim spojevima vrlo dobro, sinergističko djelovanje je općenito svojstveno herbicidnim sredstvima ovog izuma.

Komponente A) i B) herbicidnih sredstava prema izumu mogu se formulirati odvojeno i aplicirati postupkom miješanja u spremniku, ili one mogu biti sadržane zajedno u formulaciji gotovoj za upotrebu, koju se zatim može aplicirati na uobičajen način, na primjer u obliku juhe za prskanje.

Herbicidna sredstva prema izumu mogu se formulirati na razne načine ovisno o zadanim biološkim i/ili fizičko-kemijskim parametrima. Primjeri prikladnih izbora formulacija jesu: prah za prskanje (e. wettable powder, (WP)), puderi topivi u vodi (SP), koncentracije topivi u vodi (SL), emulzijski koncentracije (EC), emulzije (EW), kao što su emulzije ulja u vodi i emulzije vode u ulju, otopine za prskanje, suspenzijski koncentracije (SC), disperzije na osnovi ulja ili vode, otopine koje se miješaju s uljem, suspenzije kapsula (CS), prašine (DP), granule za posipavanje i za aplikaciju u zemlju, granule (GR) u obliku mikrogranula, granule za prskanje, granule za prevlačenje i apsorpcijske granule, granule koje se mogu dispergirati u vodi (WG), granule topive u vodi (SG), ULV formulacije, mikrokapsule i voskovi. Ti pojedinačni tipovi formulacija su načelno poznati i opisani su, na primjer, u Winnacker-Ktichler, "Chemische Technologie" [Kemijska tehnologija], sv. 7, C.Hauser Verlag München, 4. izdanje, 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3. izd. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Pomoćne tvari potrebne za formulaciju, kao što su inertni materijali, tenzidi, otapala i drugi dodaci, su također poznati i opisani su, na primjer, u Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2. izd., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olfen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2. izd., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2. izd., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schonfeldt, "Grenz-flächenaktive Athylenoxidaddukte" [Površinski aktivni adukti etilen oksida], Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Svezak 7, C. Hauser Verlag München, 4. izdanje 1986.

Na osnovi ovih formulacija također se mogu proizvesti kombinacije s drugim agrokemijski aktivnim spojevima koji su različiti od komponente A), kao što su insekticidi, akaricidi, herbicidi, fungicidi, zaštitna sredstva (antodot), gnojiva i/ili sredstva za regulaciju rasta, na primjer u obliku formulacije gotove za upotrebu ili kao mješavina za spremnik.

Puderi za posipavanje su pripravci koji se mogu jednolično dispergirati u vodi i koji, osim aktivnog spoja A, i/ili tenzida B), i osim sredstva za razrjeđivanje ili inertne tvari, sadrže također i tenzide ionske i/ili neionske naravi koji su različiti od tenzida B) (sredstva za kvašenje, disperzante), na primjer polietoksilirane alkilfenole, polietoksilirane masne alkohole, polietoksilirane masne amine, poliglikol eter sulfate masnih alkohola, alkansulfonate, alkilbenzensulfonate, natrij lignosulfonat, natrij 2,2-dinaftilmetan-6,6-disulfonat, natrij dibutilnaftalen sulfonat ili također natrij oleoil-metilaurinat. Za pripremu ovlažljivih pudera, herbicidno aktivni spojevi A) i/ili tenzidi B) se fino samelju, na primjer u uobičajenim uređajima kao što su mlinovi čekićari, mlinovi s ventilatorom i mlinovi sa zračnim mlaznom, i pomiješaju se istovremeno ili uzastopce s pomoćnim sredstvima za formulaciju.

Emulzijski koncentracije se pripremaju otapanjem aktivnog spoja A) i/ili tenzida B) u organskom otapalu, na primjer butanolu, cikloheksanonu, dimetilformamidu, ksileni ili također u aromatskim spojevima relativno visokog vrelišta ili u ugljikovodičnim spojevima ili mješavinama organskih otapala s dodatkom jednog ili više tenzida ionske i/ili neionske naravi različitih od tenzida B) (emulgatora). Prikladni emulgatori za ovu upotrebu jesu, na primjer: kalcijevi alkilarilsulfonati, kao što je kalcijev dodecylbenzensulfonat, ili neionski emulgatori, kao što su esteri masnih kiselina i poliglikola, alkilaril poliglikol eteri, esteri masnih alkohola i poliglikola, kondenzati propilen oksida i etilen oksida, alkil polieteri, sorbitan esteri, na primjer esteri sorbitaria i masne kiseline, ili polioksietilen sorbitan esteri, na primjer esteri polioksietilen sorbitana i masne kiseline.

Koncentracije koji su topivi u vodi dobiju se, na primjer, tako da se aktivan spoj A) i/ili tenzid B) otopi u vodi ili u otapalu koje se miješa s vodom i dodaju se, prema potrebi, daljnja pomoćna sredstva kao što su tenzidi topivi u vodi.

Prašine se dobivaju mljevenjem aktivnog spoja A) i/ili tenzida B) s fino usitnjenim krutim tvarima, na primjer talkom, prirodnim glinama, kao što je kaolin, bentonit i pirofilit, ili dijatomejska zemlja.

5 Suspenzijski koncentracije mogu biti na osnovi vode ili na osnovi ulja. Oni se mogu pripremiti, na primjer, mokrim mljevenjem, upotrebom uobičajenih komercijalnih kugličnih mlinova, sa ili bez dodatka tenzida različitog od tenzida B), kao što je već gore spomenuto, na primjer, u slučaju drugih tipova formulacija.

10 Emulzije, na primjer emulzije ulja u vodi (EW) mogu se proizvesti, na primjer, pomoću mješalica, mlinova za koloide i/ili statičkih mješalica upotrebom vodenih organskih otapala i, prema potrebi, tenzida različitih od tenzida B), kako je već bilo gore spomenuto, na primjer, u slučaju drugih tipova formulacije.

15 Granule se mogu proizvesti prskanjem aktivnog spoja A) i/ili tenzida B) na apsorpcijski, granulirani inertan materijal ili nanošenjem koncentriranog aktivnog spoja na površinu nosača kao što je pijesak, kaolinit ili granulirani inertan materijal, pomoću ljepljivog veziva, na primjer polivinil alkohola, natrij poliakrilata ili također mineralnog ulja. Prikladni aktivni spojevi A) i/ili tenzidi B) mogu se također granulirati na način koji je uobičajen za proizvodnju granuliranog gnojiva, po želji u obliku mješavine s gnojivima.

20 Granulati koji se mogu dispergirati u vodi proizvode se općenito uobičajenim postupcima, kao što je sušenje raspršivanjem, granuliranje protočnih slojeva, granuliranje pomoću tanjurastih uređaja, miješanje mješalicama velike brzine, i ekstrudiranje bez krutog inertnog materijala.

25 Za proizvodnju granulata u uređajima s tanjurima, vibracijskim uređajima, u ekstruderu i granuliranje raspršivanjem, vidi, na primjer, postupke opisane u "Spray-Drying Handbook", 3. izd. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J. E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, stranice 147 i dalje; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5. izd., McGraw-Hill, New York 1973, str. 8-57.

30 Za daljnje pojedinosti o formuliranju sredstava za zaštitu bilja vidi, na primjer, G.C. Klingman, "Weed Control as Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, str. 81-96 i J.D. Frever, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5. izd., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, str. 101-103.

Herbicidna sredstva prema izumu općenito sadrže od 0,01 do 99 mas. %, u posebno od 0,1 do 95 mas. % jednog ili više spojeva formule (I).

35 U puderima za prskanje koncentracija aktivnog spoja je, na primjer, od pribl. 10 do 90 mas. %, a ostatak do 100 mas. % čine uobičajeni sastojci formulacije, i prema potrebi, tenzida B). U emulzijskim koncentratima, koncentracija aktivnog spoja može biti od pribl. 1 do 90, ponajprije od 5 do 80 mas. %. Formulacije u obliku prašine sadrže od 1 do 30 mas. % aktivnog spoja, ponajprije i najčešće od 5 do 20 mas. % aktivnog spoja, dok otopine za prskanje sadrže od pribl. 0,05 do 80, ponajprije od 2 do 50 mas. % aktivnog spoja. U slučaju granulata koji se može dispergirati u vodi, sadržaj aktivnog spoja ovisi djelomično o tome je li aktivan spoj u tekućem ili krutom obliku i o upotrijebljenim pomoćnim sredstvima za granuliranje, punilima, itd. Sadržaj aktivnog spoja u granulatu koji se može dispergirati u vodi je, na primjer, između 1 i 95 mas. %, ponajprije između 10 i 80 mas. %.

45 Prikladni daljnji oblici formulacija jesu, na primjer, formulacije za kontrolirano oslobađanje, posebno s ugrađenom aktivnim spojevima u nosećim materijalima. Ugradnja aktivnih spojeva u noseće materijale za dobivanje formulacija koje omogućuju kontrolirano oslobađanje je načelno poznata i može se naći u stručnoj literaturi. Primjeri se mogu naći u C. L. Foy, D.W. Pritchard, "Pesticide Formulations and Technology", CRC Press, 1996, str. 273 i dalje, i u tamo citiranoj literaturi, i u D.A. Knowles, "Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations", Kluwer Academic Press, 1998, str. 132 i dalje, i u tamo citiranoj literaturi.

50 Noseći materijali koji okružuju ili s kojima su prevučeni aktivni spojevi odabrani su tako da su oni kruti u odgovarajućem temperaturnom području, ponajprije u području od pribl. 0-50°C. Kao kruti materijali podrazumijevaju se materijali koji su tvrdi, voskasto elastični, amorfni ili kristalinični, ali koji nisu ili još nisu prisutni u tekućem stanju. Noseći materijali mogu biti anorganske ili organske naravi i sintetičkog ili prirodnog porijekla.

55 Jedna mogućnost ugradnje agrokemijskih aktivnih spojevi u prikladne noseće materijale je, na primjer, mikrokapsuliranje. Te mikrokapsule se mogu sastojati od polimernih materijala sintetičkog i/ili prirodnog porijekla. Primjeri prikladnih materijala uključuju poliuree, poliuretane, poliamide, melaminske smole, želatinu, vosak i škrobove.

60 Mikrokapsule nekih materijala mogu se proizvesti, na primjer, postupkom polikondenzacije na graničnoj površini. Veličina čestica i debljina stijenki, a time također i brzina oslobađanja aktivne tvari, može se lako kontrolirati preko količine monomera, količine aktivnog spoja, količine vode i otapala i preko parametara postupka.

U slučaju mikrokapsula izrađenih iz poliuretana ili poliuree, za gradnju kapsula navedenih stijenki koje okružuju aktivnu tvar, najčešće se primjenjuje postupak polimerizacije na graničnoj površini u emulziji ulja i vode, pri čemu organska faza sadrži u ulju topiv predpolimer sa slobodnom izocijanatnom skupinom, zajedno s aktivnim spojem.

- 5 Prikladni predpolimeri su obično izocijanati koji su stručnjaku poznati, na primjer na osnovi toluen-2,4-diizocijanata, toluen-2,6-diizocijanata, metilen-bis(fenil-4-izocijanata) i heksametilen-diizocijanata.

Polimerizacija, tj. sinteza plašta mikrokapsula, se općenito provodi uobičajenim postupcima koji su stručnjaku poznati.

- 10 Materijal za izradu kapsula, iz kojeg je izrađen plašt mikrokapsula, dobiven je ponajprije iz predpolimera koji se topi u ulju i koji sadrži izocijanatne skupine, pri čemu se tu radi o industrijski pomiješanim proizvodima, koji u svakom slučaju sadrže poliizocijanate na osnovi kondenzata anilina i formaldehida. Ti industrijski pomiješani proizvodi se međusobno razlikuju po stupnju kondenzacije i, prema potrebi, po kemijskim modifikacijama. Za korisnika, važne karakteristike su viskoznost i sadržaj slobodnih izocijanatnih skupina. Tipični komercijalni proizvodi su marke
15 Desmodur® (Bayer AG) i Voranate® (Dow Chemicals). Za izum je bitno da se upotrijebi predpolimer s izocijanatnim skupinama količinom od ponajprije <5 mas. % računato na ukupnu formulaciju; prednost se daje količini od 0,5 do 5 mas. %, posebno 1-2 mas. %.

- 20 Materijal za izradu kapsula proizvodi se umreživanjem izocijanatnog predpolimera u prisutnosti vode pri 0-95°C, ponajprije 20-65°C ili ponajprije, upotrebom potrebne količine diamina.

- Ako se mikrokapsule proizvode upotrebom diamina, prikladni diamini su, na primjer, alkilendiamini, dialkilentriamini i trialkilentetramini čiji ugljikov lanac sadrži između 2 i 8 ugljikovih atoma. Prednost se daje heksametilendiaminu. Pri tome se mogu upotrijebiti količine koji su stehiometrijske prema količini upotrijebljenog izocijanatnog predpolimera, ili
25 se upotrebljava ponajprije trostruki suvišak, posebno dvostruku stehiometrijsku količinu.

U literaturi su opisani daljnji postupci za pripremu mikrokapsula iz poliuretana ili poliurea, koji su također prikladni za pripremu mikrokapsula prema izumu. Ti postupci su dolje navedeni.

- 30 U.S. pat. br. 3,577,515 opisuje kako nakon uvođenja poliamina topivog u vodi kapljice površine u takovoj emulziji umrežavaju zbog dodatka predpolimera koji sadrži izocijanatne skupine. Tako nastaje vanjski plašt od poliuree.

- U.S. pat. br. 4,140,516 opisuje da se također u odsutnosti vanjskog amina topivog u vodi mogu proizvesti mikrokapsule koje imaju vanjsku stijenku tipa poliuree, pri čemu je moguća djelomična hidroliza u emulziji prepolimera koji nosi izocijanatne funkcionalne skupine. Pri tome, neke amino skupine nastaju iz izocijanatnih skupina i, kao posljedica unutarnje poliadicije s naknadnim umreživanjem također nastaje željeni plašt kapsula. Opisana je upotreba toluilen diizocijanata, heksametilen diizocijanata, metilen-bis(fenil-izocijanate) i njihovih viših homologa. Ako se umreživanje provodi upotrebom vanjskih poliamina, oni su obično iz skupine koju čine etilen diamin, propilen-diamin, heksametilendiamin, dietilentriamin i tetraetilen-pentamin.

- 40 DE-A-2 757 017 opisuje iznutra strukturirane mikrokapsule, čiji materijal stijenke ima narav miješanog polimera umreženog s motivima uree i uretana. Aktivan spoj se nalazi u unutrašnjosti kapsule, otopljen u organskom otapalu. Tipično, za izradu stijenke kapsule ovdje je potrebno 10% predpolimera računato prema ukupnoj formulaciji.

- 45 Isti predpolimer se također upotrebljava u WO-A-96/09760 za kapsuliranje, na primjer, endosulfana.

- WO-A-95/23506 opisuje mikrokapsule od poliuree koje su napunjene s endosulfanom u kojima je aktivan spoj prisutan kao ohlađena talina. Kao predpolimer je opisana mješavina metilenbis(fenil izocijanata) i njegovih viših homologa; količina upotrijebljenog prepolimera je iznad 6% računato prema ukupnoj formulaciji. Umrežavanje se provodi
50 upotrebom mješavine poliamina.

Sadržaj gore navedenih patenata i patentnih prijava, što se tiče materijala stijenki mikrokapsula i postupaka pripreme, je važan i sastavni dio predloženog izuma i u predloženu patentnu prijavu uvršten je kao literatura.

- 55 Daljnja mogućnost kapsuliranja je izrada kapsula, na primjer, iz melamin/formaldehida ili urea/formaldehida.

- U tu svrhu se melaminski ili gore spomenuti izocijanatni predpolimer najprije stavi u vodu i pomiješa se s aktivnim spojem koji je netopiv u vodi. Prije dodavanja, aktivan spoj se dispergira ili otopi u otapalu koje se ne topi u vodi i emulgira se. Namjesti se kiseli pH od približno 3-5, ponajprije približno 3-4, i miješa se nekoliko sati pri povišenoj temperaturi između 30 i 60°C, ponajprije 50°C. Stijenka kapsule nastaje polikondenzacijom. Primjeri su opisani u U.S. patentima br.
60 4,157,983 i 3,594,328, čiji sadržaj, što se tiče pripreme kapsula, je uvršten u predloženu patentnu prijavu kao literatura.

Drugi prikladan postupak za mikrokapsuliranje agrokemijskih aktivnih spojeva je koacervacija. U tu svrhu se agrokemijski aktivan spoj, netopiv u vodi, dispergira u vodi i pomiješa se s anionskim polimerom koji je netopiv u vodi i s kationskim materijalom. Mikrokapsule nastaju takozvanom koacervacijom s u vodi netopivim materijalom stijenke od polimera koji je ranije bio topiv u vodi. U posljednjem stupnju, kapsule se zatim umrežavaju kondenzacijom s aldehydima. Za tu svrhu prikladna je, na primjer, kombinacija želatine i gume arabike (1:1) i formaldehida. Postupak mikroenkapsuliranja koacervacijom je stručnjacima poznat, a sam postupak je opisan u pojedinostima, na primjer, u J.A. Bahan "Microencapsulation using Coacervation/Phase Separation Techniques, Controlled Released Technology: Methods Theory and Application", Vol. 2, Kydoniens, A.F, Ed. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL. 1980, poglavlje 4.

Za mikrokapsuliranje, može se konačno, na primjer, emulgirati aktivan spoj s polimerom koji tvori stijenke kapsula u vodi upotrebom prikladnog tenzida. Pri tome, polimer i aktivan spoj moraju biti netopivi jedno u drugom. Zatim se otapalo ispari uz miješanje. Pri odstranjivanju vode polimer stvara sloj na površini kapljica emulzije.

Drugi prikladan materijal za pripravu mikrokapsula je vosak. U tu svrhu, samo-emulgirajući vosak se otopi u vodi, uz grijanje i pomoću smičnih sila, ili se prevede u emulziju dodatkom tenzida i grijanjem uz primjenu smičnih sila. Lipofilni agrokemijski aktivni spojevi se otope u rastaljenom i emulgiranom vosku. Tijekom hlađenja kapljice se skrutnu i tako nastaje voštana disperzija.

Alternativno, voštanu disperziju se može pripremiti dispergiranjem aktivnog spoja i voštanog ekstrudiranog granulata u vodi ili u ulju i zatim mljevenjem, na primjer u čestice veličine $<20\ \mu\text{m}$.

Prikladni voskovi jesu, na primjer, PEG 6000 u mješavini s ne-hidrofilnim voskovima, Synchronwachs HGLC1, Mostermont[®] CAV2, Hoechst-ovi voskovi OP3 ili kombinacije tih voskova.

Vodena disperzija čestica (mikrokapsula ili čestica voska) može se dobiti analogno recepturama za CS formulacije (suspenzijske kapsule).

Mikrokapsule dobivene gore opisanim postupcima mogu se ugraditi u razne formulacije koje su spomenute u gornjem opisu. U formulaciju se također mogu ugraditi i daljnji aktivni spojevi, na primjer aktivni spojevi topivi u vodi se mogu ugraditi u vodenu fazu disperzije kapsula, ili, na primjer, kruti aktivni spojevi se mogu ugraditi u WG formulacije.

Nakon mikrokapsuliranja, kapsule se mogu osloboditi od otapala i osušiti uobičajenim postupcima, na primjer prskanjem. U tom stanju, kapsule se mogu pohraniti i transportirati. Prije aplikacije na odgovarajuću kulturu one se prema potrebi formuliraju s daljnjim aktivnim spojevima, pomoćnim sredstvima i uobičajenim dodacima.

Međutim, disperzija dobivena nakon umrežavanja kapsula može se također upotrijebiti za pripravu prikladnih agrokemijskih formulacija koje sadrže gore spomenute daljnje komponente, bez izolacije kapsula iz disperzije.

U tim disperzijama mikrokapsula mogu se upotrijebiti organska otapala, ili njihove mješavine, iz skupina koju čine N-alkil masni kiselinski amidi, N-alkil-laktami, esteri masnih kiselina, cikloheksanoni, izoforoni, ftalni esteri i aromatski ugljikovodici, pri čemu su posebno prikladni derivati naftalna supstituirani s nižim alkilom.

Otapala koja su prikladna u svrhu izuma i koja su komercijalno dostupna, jesu, na primjer, Solvesso[®] 200, Solvesso[®] 150 i Solvesso[®] 100 (1), butil diglikol acetat, Shellsol[®] RA (2), Acetrel[®] 400 (3), Agsolex[®] 8 (4), Agsolex[®] 12 (5), Norpar[®] 13 (6), Norpar[®] 15 (7), Izopar[®] V (8), Exsol[®] D 100 (9), Shellsol[®] K (10) i Shellsol[®] R (11), koja imaju slijedeći sastav:

- (1) mješavine aromatskih spojeva; proizvođač: Exxon,
- (2) mješavine alkiliranih benzena s vrelištem u području 183-312°C, proizvođač: Shell,
- (3) mješavina aromatskih spojeva visokog vrelišta, s vrelištem u području 332-355°C, proizvođač: Exxon,
- (4) N-oktilpirolidon, vrelište (0,3 mm Hg) 100°C, proizvođač: GAF,
- (5) N-dodecilpirolidon, vrelište (0,3 mm Hg) 145°C, proizvođač: GAF,
- (6) alifatski ugljikovodici s vrelištem u području: 228-243°C, proizvođač: Exxon,
- (7) alifatski ugljikovodici s vrelištem u području: 252-272°C, proizvođač: Exxon,
- (8) alifatski ugljikovodici s vrelištem u području: 278-305°C, proizvođač: Exxon,
- (9) alifatski ugljikovodici s vrelištem u području: 233-263°C, proizvođač: Exxon,
- (10) alifatski ugljikovodici s vrelištem u području: 192-254°C, proizvođač: Shell,
- (11) alifatski ugljikovodici s vrelištem u području: 203-267°C, proizvođač: Shell.

Također su prikladne i međusobne mješavine tih otapala. Posebno prikladni su butil diglikol acetat, Acetrel[®] 400, Agsolex[®] 8 i Agsolex[®] 12. Posebnu prednost se daje otapalu Solvesso[®] 200.

Vodena faza disperzija prema izumu sadrži površinski aktivnu formuluaciju pomoćnih tvari iz skupine emulgatora i disperzanata. One potječu iz skupine koju čine, na primjer, spojevi iz porodice polivinil alkohola, polialkilen oksida, kondenzati formaldehida i naftalensulfonske kiseline i/ili fenola, poliakrilati, kopolimeri maleinskog anhidrida s alkilen alkil eterom, lignosulfonati i polivinil-pirolidoni. Ove tvari se upotrebljavaju količinama od 0,2 do 10 mas. %, ponajprije od 0,5 do 4 mas. % računato u svakom slučaju prema ukupnoj količini disperzije.

U slučaju polialkilen oksida, prednost se daje blok kopolimerima čije središte molekule i periferija molekule su izgrađeni od polipropilen oksidnih blokova, odnosno polietilen oksidnih blokova. Pri tome, posebnu prednost se daje tvarima u kojima polipropilen oksidni blok ima molarnu masu od 2000-3000, a postotak polietilen oksidnih blokova je 60 do 80% od ukupne molarne mase. Takova tvar se može dobiti, na primjer, od tvrtke BASF Wyandotte pod nazivom Pluronic® F87.

Daljnji prikladni disperzanti su kalcijev ligno-sulfonat, visoko refinirani natrijev lignosulfonat (na primjer Vanisperse® CB tvrtke Borregaard), disperzant S i disperzant SS tvrtke Clariant GmbH, natrijeva sol kondenzata naftalen/sulfonska kiselina/formaldehida (na primjer Morwet® D 425 tvrtke Witco ili Tamol® NN 8906 tvrtke BASF), natrijevi polikarboksilati (na primjer Sopropan® T 36 tvrtke Rhodia GmbH).

Prikladni polivinil alkoholi se proizvode djelomičnom hidrolizom polivinil acetata. Oni imaju stupanj hidrolize od 72 do 99 mol % i viskoznost od 2 do 18 cP (mjereno u 4%-tnoj vodenoj otopini pri 20°C, u skladu s DIN-om 53 015). Prednost se daje upotrebi djelomično hidroliziranih polivinil alkohola koji imaju stupanj hidrolize od 83 do 88 mol % i nisku viskoznost, posebno od 3 do 5 cP.

Prema potrebi, vodena faza disperzije sadrži najmanje jedno daljnje pomoćno sredstvo za formuluaciju iz skupine sredstava za kvašenje, sredstava protiv smrzavanja, sredstava za zgušnjavanje, konzervansa i sredstava za povišenje viskoznosti komponenata.

Prikladna sredstva za kvašenje jesu, na primjer, predstavnici iz skupine koju čine alkilirane naftalen-sulfonske kiseline, N-alkil tauridi N-masnih kiselina, masni acil-amidoalkilbetaini, alkil poliglikozidi, alfa-olefin-sulfonati, alkilbenzensulfonati, esteri sulfo-sukcinske kiseline i masni alkil sulfati (koji se mogu modificirati s alkilenoksi skupinom). Pri tome, postotak je između 0 i 5 mas. %, ponajprije između 0 i 2 mas. % računato prema ukupnoj formuluaciji.

Prikladni komercijalni proizvodi su, na primjer, Darvan® br. 3, Vanisperse® CB, Hoe S1728 (Clariant GmbH), Luviskol® K 30, Reserve C, Forianit® P, Sokalan® CP 10, Maranil A, Genapol® PF 40, Genapol® LRO, tributilfenol poliglikol eter, kao što je niz proizvoda Sapogenat T (Clariant GmbH), nonilfenol poliglikol eter, kao što je niz proizvoda Arkopal® N (Clariant GmbH) ili derivati tristirilfenol poliglikol etera.

Konzervansi koji se mogu dodati u vodene disperzije su slijedeća sredstva: derivati formaldehida ili heksahidro-triazina, kao što je, na primjer, Mergal® KM 200 tvrtke Riedel de Haen ili Cobate® C tvrtke Rhone Poulenc, derivati izotiazolinona, kao što je, na primjer, Mergal® K9N tvrtke Riedel de Haen ili Katon® CG tvrtke Rohm & Haas, 1,2-benz-izotiazolin-2-oni, kao što je, na primjer, Nipacide® BIT 20 tvrtke Nipa Laboratorien GmbH ili Mergal K10 tvrtke Riedel de Haen ili 5-brom-5-nitro-1,3-dioksan (Bronidoks® LK tvrtke Henkel). Postotak tog konzervansa je najviše 2 mas. % računato prema ukupnoj formuluaciji.

Prikladna sredstva protiv smrzavanja jesu, na primjer, mono- ili polivalenti alkoholi, glikol eteri ili urea, posebno kalcijev klorid, glicerol, izopropanol, propilen glikol monometil eter, di- ili tripropilen glikol monometil eter ili cikloheksanol. Postotak tog sredstva protiv smrzavanja je najviše 20 mas. % računato prema ukupnoj disperziji.

Sredstvo za zgušnjavanje može biti anorganske ili organske naravi; ta sredstva se također mogu kombinirati. Prikladna sredstva za zgušnjavanje jesu, na primjer ona na osnovi aluminosilikata, ksantana, metilceluloze, poli-saharida, silikata zemno alkalijskih metala, želatine i polivinil alkohola, kao što su, na primjer, Bentone® EW, Vegum®, Rodopole 23 ili Kelzan® S. Njihov postotni udio je 0-0,5 mas. %, ponajprije 0,3 mas. % računato prema ukupnoj količini disperzije.

Izum se također odnosi na postupak za pripremu disperzije mikrokapsula prema izumu, koji obuhvaća najprije pripremu sirove predemulzije od organske i vodene faze (bez diamina) i zatim podvrgavanje te predemulzije smičnim silama, pri čemu ona prolazi kroz mješalicu, koja radi ponajprije kontinuirano, na primjer kroz statičku mješalicu, kao što je zupčasti mlin za koloide ili slično. Samo u tom stupnju postiže se finoća koja je potrebna za kasniju tvorbu mikrokapsula od emulgiranih kapljica ulja. Na kraju, prema potrebi nakon dodatka diamina, cjelokupni volumen tvari se umrežava polireakcijom. Alternativno, dodatak poliamina topivog u vodi se izostavi i gotovu emulziju se miješa određeno vrijeme pri prikladnoj temperaturi, na primjer 6 h pri 70°C.

Za pripravu kombinacije s kontroliranim oslobađanjem aktivne tvari može se također, umjesto mikrokapsuliranja, uvesti aktivan spoj u organsku matricu, kao što je, na primjer, vosak. Također se mogu upotrijebiti i anorganske matrice, na primjer silikati, alumosilikati ili aluminijevi oksidi ili minerali na osnovi tih gore spomenutih materijala. Ugradnja u takove organske ili anorganske matrice ima za posljedicu fizičko vezanje agrokemijskih aktivnih spojeva.

Mogući mehanizmi oslobađanja jesu, na primjer, abiotična i/ili biotična degradacija (klimatska), pucanjem matrice ili stijenki kapsule, ili difuzija ili otapanje aktivne tvari iz matrice ili kapsula. To se može odvijati ovisno o dodiru s tekućinama, na primjer s vodom, ili ovisno o temperaturi.

Općenito, glavna količina aktivnog spoja se oslobodi iz matrice ili mikrokapsule u roku od prva 4 tjedna nakon aplikacije, ponajprije tijekom prvih 7 dana.

Osim toga, ove formulacije aktivnih spojeva mogu sadržavati pomoćne tvari kao što su sredstva za zgušnjavanje, sredstva za kvašenje, disperzanti, emulgatori, penetranti, konzervansi, sredstva protiv smrzavanja, otapala, punila, nosači, bojila, sredstva protiv stvaranja pjene, pomoćna sredstva kao što su mineralna ili biljna ulja i njihovi derivati, inhibitori isparavanja i regulatori pH vrijednosti i viskoznosti, a koja su uobičajena u svakom slučaju.

Herbicidna sredstva prema izumu mogu se proizvesti uobičajenim postupcima, na primjer miješanjem pomoću mješalica, mučkalica ili (statičkih) mješalica.

U prednosnoj izvedbi ovog izuma, formulacije koje sadrže spojeve formule (I) se miješaju u spremniku za prskanje zajedno s tenzidom B) i/ili s njegovom formulacijom. U tu svrhu, spojevi formule (I) mogu se formulirati, na primjer na osnovi kaolina, kao granulati koji se može dispergirati u vodi, pri čemu se sadržaj spojeva formule (I) može mijenjati u širokim granicama između 0,01 i 99 mas. %, ponajprije između 0,5 i 80 mas. %.

Osim spojeva formule (I), te formulacije mogu sadržavati i druge agrokemijski aktivne spojeve, kao što su zaštitna sredstva, na primjer količinom od 0,1 do 50 mas. %, ponajprije od 0,5 do 40 mas. %. Tenzid B) može se dodati kao čista tvar ili u obliku formulacije, ponajprije kao tekući proizvod, kao što je koncentrat topiv u vodi ili kao emulzijski koncentrat.

Formulacije gotove za upotrebu mogu se dobiti tako da se pripreve, na primjer, vodeni koncentraci, vodene disperzije, emulzijski koncentraci ili uljne disperzije spojeva formule (I), tenzida B) i daljnjih pomoćnih tvari. U formulacijama gotovim za upotrebu, količina spojeva formule (I) može se mijenjati u širokim granicama i ona je općenito između 0,01 i 99 mas. %, ponajprije između 0,1 i 60 mas. %. Količina tenzida B) se također može mijenjati u širokim granicama i ona je općenito između 1 i 80 mas. %, u pravilu između 5 i 50 mas. %. Konačno, formulacije gotove za upotrebu mogu također sadržavati i druge agrokemijski aktivne spojeve kao što su zaštitna sredstva, na primjer količinom od 0,01 do 60 mas. %, ponajprije od 0,1 do 40 mas. %.

Prema potrebi, formulacije mogu sadržavati pomoćne tvari kao što su otapala, na primjer aromatska otapala, kao što su ksileni ili mješavine aromatskih spojeva iz niza proizvoda Solvesso® kao što je Solvesso® 100, Solvesso® 150 ili Solvesso® 200 tvrtke Exxon; alifatska ili izoparafinska otapala, kao što su proizvodi iz niza Exxol® D ili Izopur® tvrtke Exxon; ulja biljnog, mineralnog ili životinjskog porijekla i njihove derivate, kao što je repičino ulje ili metil esteri repičinog ulja; esteri, kao što je butil acetat; eteri, kao što je dietil eter, THF ili dioksan. Sadržaj otapala je ponajprije 1-95 mas. %, posebno povoljno 5-80 mas. %. Daljnje prikladne pomoćne tvari jesu, na primjer, emulgatori (prednostan sadržaj: 0,1-10 mas. %), disperzanti (prednostan sadržaj: 0,1-10 mas. %) i sredstva za zgušnjavanje (prednostan sadržaj: 0,1-5 mas. %), i, prema potrebi, stabilizatori, kao što su sredstva protiv pjene, sredstva za smanjenje otjecanja, gnojiva, na primjer gnojiva koja sadrže dušik, sredstva za vezanje vode, sredstva za vezanje kiseline i inhibitori kristalizacije.

Herbicidna sredstva prema izumu mogu se upotrijebiti prije ili nakon izbijanja, ponajprije nakon izbijanja, na primjer prskanjem. Upotreba mješavina omogućuje značajno smanjenje količine pripravka potrebnog za suzbijanje korova.

Tenzidi B) koji se upotrebljavaju prema izumu apliciraju se općenito zajedno sa spojem (spojovima) A) ili neposredno nakon toga, ponajprije u obliku juhe za prskanje koja sadrži učinkovitu količinu tenzida B) i spojeva A) i, prema potrebi, druge uobičajene pomoćne tvari. Juha za prskanje proizvodi se ponajprije na osnovi vode i/ili ulja, na primjer ugljikovodika visokog vrelišta kao što je kerozin ili parafin. Pri tome, herbicidna sredstva prema izumu mogu se pripremiti kao mješavina za spremnik ili kao "formulacija gotova za upotrebu".

Maseni omjer spojeva A) prema tenzidu B) može se mijenjati u širokom rasponu i on ovisi, na primjer, o učinkovitosti herbicida. On može biti općenito u rasponu od 10:1 do 1:5000, ponajprije od 4:1 do 1:2000.

Primjenske količine spoja (spojeva) formule (I) su općenito između 10 i 2000 g AS/ha (AS – aktivna tvar, tj. primjenska količina računata kao aktivan spoj), ponajprije između 50 i 1000 g AS/ha. Primjenske količine tenzida B) su općenito

između 1 i 5000 g tenzid/ha; prednost se daje količinama od 10 do 2000 g tenzida/ha, posebno od 50 do 1000 g tenzida/ha.

Koncentracija tenzida B) koju se upotrebljava prema izumu u juhi za prskanje je općenito od 0,05 do 4 mas. %, ponajprije 0,1 do 1 mas. %, posebno od 0,1 do 0,3 mas. % tenzida.

Herbicidna sredstva prema izumu mogu kao dodatne komponente također sadržavati agrokemijski aktivne spojeve različite od komponente A) , kao što su herbicidi, fungicidi, insekticidi ili zaštitna sredstva.

Herbicidno aktivni spojevi koji su prisutni u herbicidnim sredstvima prema izumu jesu, na primjer, ALS inhibitori (inhibitori acetolaktat sintetaze) ili herbicidi različiti od ALS inhibitora, kao što su herbicidi iz skupine karbamata, tiokarbamata, haloacetanilida, supstituirani derivati fenoksi-, naftoksi- i fenoksi-fenoksikarboksilnih kiselina i derivati heteroariloksi-fenoksialkanekarboksilnih kiselina kao što su esteri kinoliloksi-, kinoksaliloksi-, piridiloksi-, benzoks-azililoksi- i benzotiazililoksifenoksialkankarboksilne kiseline, derivati cikloheksandiona, derivativi, imidazolinona, herbicidi koji sadrže fosfor, na primjer tipa glufozinata ili tipa glifozata, derivati pirimidinil-oksipiridinkarboksilne kiseline, derivati pirimidiloksi-benzojeve kiseline, derivativi triazolpirimidinsulfonamida i esteri S-(N-aril-N-alkilkarbamoilmetil)ditiofosforne kiseline.

Prednosni ALS inhibitori su iz niza sulfonilurea i/ili njihovih soli, na primjer pirimidinil- ili triazinilamino-karbonil[benzen-, piridin-, pirazol-, tiofen- i (alkil-sulfonil)alkilamino]sulfamida. Prednosni kao supstituenti na pirimidinskom prstenu ili triazinskom prstenu su alkoksi, alkil, haloalkoksi, haloalkil, halogen ili dimetilamino, pri čemu se svi supstituenti mogu međusobno neovisno kombinirati. Prednosni supstituenti u benzenskom, piridinskom, pirazolnom, tiofenskom ili u (alkilsulfonil)-alkilamino dijelu su alkil, alkoksi, halogen, amino, alkilamino, dialkilamino, nitro, alkoksikarbonil, aminokarbonil, alkilaminokarbonil, dialkilaminokarbonil, alkoksiamino-karbonil, haloalkoksi, haloalkil, alkilkarbonil, alkoksi-alkil, (alkansulfonil)alkilamino.

Primjeri takovih prikladnih sulfonilurea jesu:

A1) fenil- i benzilsulfonilure i srodni spojevi, na primjer

1-(2-klorfenilsulfonil)-3-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea (klorsulfuron),
 1-(2-etoksikarbonilfenilsulfonil)-3-(4-klor-6-metoksi-pirimidin-2-il)urea (klorimuron-etil),
 1-(2-metoksifenilsulfonil)-3-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea (metsulfuron-metil),
 1-(2-kloretoksifenilsulfonil)-3-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea (triasulfuron),
 1-(2-metoksikarbonilfenilsulfonil)-3-(4,6-dimetil-pirimidin-2-il)urea (sulfumeturon-metil),
 1-(2-metoksikarbonilfenilsulfonil)-3-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-3-metilurea (tribenuron-metil),
 1-(2-metoksikarbonilbenzilsulfonil)-3-(4,6-dimetoksi-pirimidin-2-il)urea (bensulfuron-metil),
 1-(2-metoksikarbonilfenilsulfonil)-3-(4,6-bis-(di-fluormetoksi)pirimidin-2-il)urea, (primisulfuron-metil),
 3-(4-etil-6-metoksi-1,3,5-triazin-2-il)-1-(2,3-di-hidro-1,1-diokso-2-metilbenzo[b]tiofen-7-sulfonil)urea (EP-A 0 079 683),
 3-(4-ctoksi-6-ctil-1,3,5-triazin-2-il)-1-(2,3-dihidro-1,1-diokso-2-metilbenzo[b]tiofen-7-sulfonil)urca (EP-A 0 790 683),
 3-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-1-(2-metoksi-karbonil-5-jodofenil-sulfonil)urea (jodosulfuron-metil i njegova natrijeva sol, WO 92/13845),
 DPX-66037, triflusuulfuron-metil (vidi Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, str. 853),
 CGA-277476, (vidi Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds-1995, str. 79),
 metil 2-[3-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)ureido-sulfonil]-4-metansulfonamidometilbenzoat (mezosulfuron-metil, WO 95/10507),
 N,N-dimetil-2-[3-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)ureido-sulfonil]4-formilaminobenzamid (foramsulfuron, WO 95/01344);

A2) tienilsulfoniluree, na primjer

1-(2-metoksikarboniltiofen-3-il)-3-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)urea (tifensulfuron-metil);

A3) pirazolilsulfoniluree, na primjer

1-(4-etoksikarbonil-1-metilpirazol-5-il-sulfonil)-3-(4, 6-dimetoksipirimidin-2-il)urea (pirazosulfuron-metil) ;
 metil 3-klor-5-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il-karbamoil-sulfamoil)-1-metilpirazol-4-karboksilat (EP-A 0 282 613);
 metil 5-(4,6-dimetilpirimidin-2-il-karbamoil-sulfamoil)-1-(2-piridil)pirazol-4-karboksilat (NC-330, vidi Brighton Crop Prot. Conference "Weeds" 1991, Vol. 1, str. 45 i dalje),
 DPK-A8947, azimsulfuron, (vidi Brighton Crop Prot. Conf. "Weeds" 1995, str. 65);

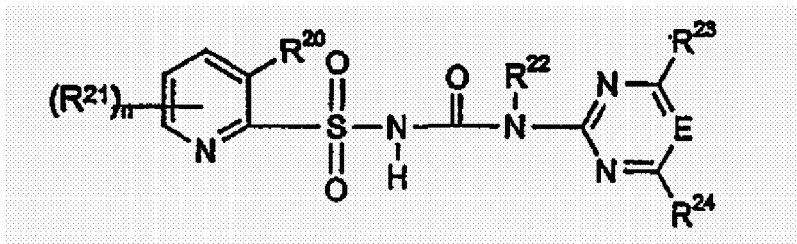
A4) derivati sulfon diamida, na primjer

3-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)-1-(N-metil-N-metil-sulfonilaminosulfonil)urea (amidosulfuron) i njezini strukturni analozi (EP-A 0 131 258 i Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Posebni svezak XII, 489-497 (1990));

5 A5) piridilsulfoniluree, na primjer

1-(3-N,N-dimetilaminokarbonilpiridin-2-ilsulfonil)-3-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)urea (nikosulfuron),
1-(3-etilsulfonilpiridin-2-ilsulfonil)-3-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)urea (rimsulfuron),
metil 2-[3-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)ureido-sulfonil]-6-trifluormetil-3-piridinekarboksilat, natrijeva sol (DPK-KE
10 459, flupirsulfuron, vidi Brighton Crop Prot. Conf. Weeds, 1995, str. 49),

piridilsulfoniluree kao što su one opisane, na primjer, u DE-A 40 00 503 i DE-A 40 30 577, ponajprije one koje imaju formulu



15 u kojoj

E je CH ili N, ponajprije CH,

R²⁰ je jod ili NR²⁵R²⁶,

R²¹ je vodik, halogen, cijano, (C₁-C₃)alkil, (C₁-C₃)-alkoksi, (C₁-C₃)haloalkil, (C₁-C₃)haloalkoksi, (C₁-C₃)-alkiltio, (C₁-C₃)alkoksi (C₁-C₃)alkil, (C₁-C₃)-alkoksi-karbonil, mono- ili di((C₁-C₃)alkil)amino, (C₁-C₃)alkil-sulfinil ili sulfonil,
20 SO₂-NR^xR^y ili CO-NR^xR^y, posebno vodik,

R^x i R^y međusobno neovisno predstavljaju vodik, (C₁-C₃)alkil, (C₁-C₃)alkenil, (C₁-C₃)alkinil ili zajedno tvore -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅- ili -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,

25 n je 0, 1, 2 ili 3, ponajprije 0 ili 1,

R²² je vodik ili CH₃,

R²³ je halogen, (C₁-C₂)alkil, (C₁-C₂)alkoksi, (C₁-C₂)haloalkil, posebno CF₃, (C₁-C₂)haloalkoksi, ponajprije OCHF₂ ili OCH₂CF₃,

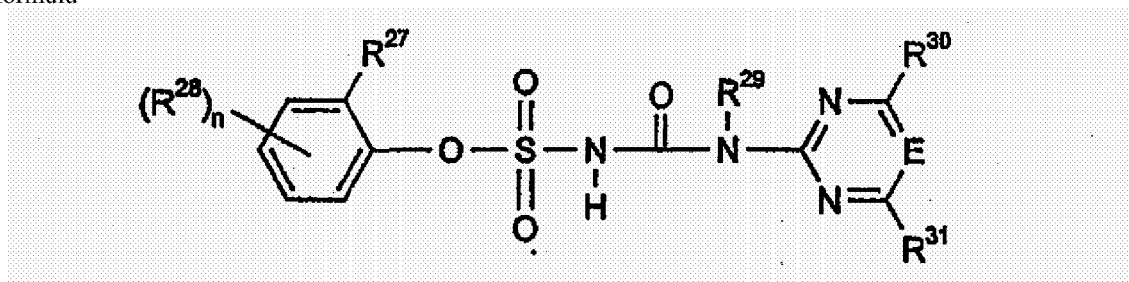
R²⁴ je (C₁-C₂)alkil, (C₁-C₂)haloalkoksi, ponajprije OCHF₂ ili (C₁-C₂)alkoksi,

30 R²⁵ je (C₁-C₄)alkil,

R²⁶ je (C₁-C₄)alkilsulfonil ili

R²⁵ i R²⁶ zajedno tvore lanac formule -(CH₂)₃SO₂- ili -(CH₂)₄SO₂-, na primjer 3-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)-1-(3-N-metilsulfonil-N-metilaminopiridin-2-il)sulfonilurea, ili njihove soli;

35 A6) alkoksifenoksisulfoniluree kao one koje su opisane, na primjer, u EP-A 0 342 569, ponajprije one koje imaju formulu



u kojoj

E je CH ili N, ponajprije CH,

40 R²⁷ je etoksi, propoksi ili izopropoksi,

R²⁸ je halogen, NO₂, CF₃, CN, (C₁-C₄)alkil, (C₁-C₄)alkoksi, (C₁-C₄)alkiltio ili (C₁-C₃)alkoksikarbonil, ponajprije u položaju 6 na fenilnom prstenu,

n je 0, 1, 2 ili 3, ponajprije 0 ili 1,

R²⁹ je vodik, (C₁-C₄)alkil ili (C₃-C₄)alkenil,

45 R³⁰ i R³¹ međusobno neovisno predstavljaju halogen, (C₁-C₂)alkil, (C₁-C₂)alkoksi, (C₁-C₂)haloalkil, (C₁-C₂)halo-alkoksi ili (C₁-C₂)alkoksi (C₁-C₂)alkil, ponajprije OCH₃ ili CH₃, na primjer

3-(4,6-dimetoksipirimidin-2-il)-1-(2-etoksi-fenoksi)-sulfonilurea, ili njezine soli;

A7) imidazolilsulfoniluree, na primjer

- 5 MON 37500, sulfosulfuron (vidi Brighton Crop Prot. Conf. "Weeds", 1995, str. 57), i drugi srodni derivati sulfoniluree i njihove mješavine.

Tipični predstavnici tih aktivnih tvari jesu, između ostalih, dolje navedeni spojevi:

- 10 amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-metil, klor-imuron-etil, klorsulfuron, kinosulfuron, ciklo-sulfamuron, etametsulfuron-metil, etoksisulfuron, flazasulfuron, flupirsulfuron-metil-natrij, halosulfuron-metil, imazo-sulfuron, metsulfuron-metil, nikosulfuron, oksasulfuron, primisulfuron-metil, prosulfuron, pirazosulfuron-etil, rimsulfuron, sulfometuron-metil, sulfosulfuron, tifen-sulfuron-metil, triasulfuron, tribenuron-metil, triflu-sulfuron-metil, jodosulfuron-metil i njegova natrijeva sol (WO 92/13845), mezosulfuron-metil i njegova natrijeva sol (Agrow br. 347, 3. marta, 2000. g., strana 22 (PJB Publications Ltd. 2000)) i foramsulfuron i njegova natrijeva sol (Agrow br. 338, 15. oktobra, 1999.g., strana 26 (PJB Publications Ltd. 2000)).

Gore navedene aktivne tvari su poznate, na primjer, iz C.D.S. Tomlin, "The Pesticide Manual", 12. izdanje (1999), British Crop Protection Council, ili iz tamo citirane literature za svaku pojedinačnu aktivnu tvar.

- 20 Herbicidne aktivne tvari koji su prisutne u herbicidnim sredstvima prema izumu i koje se razlikuju od ALS inhibitora, jesu na primjer, herbicidi iz skupine karbamata, tiokarbamata, haloacetanilida, supstituiranih derivata fenoksi, naftoksi i fenoksifenoksikarboksilnih kiselina i derivata heteroariloksifenoksialkankarboksilnih kiselina kao što su esteri kinoliloksi-, kinoksaliloksi-, piridiloksi-, benzoksazoliloksi- i benzotiazoliloksi-fenoksialkankarboksilnih kiselina, derivati cikloheksan-diona, derivati imidazolinona, herbicidi koji sadrže sumpor, na primjer tipa glufozinata ili tipa glifozata, derivati pirimidiniloksipiridinkarboksilne kiseline, derivati pirimidiloksibenzojeve kiseline i derivati triazolopirimidinsulfonamida i esteri S-(N-aril-N-alkil-karbamoilmetil)ditiofosforne kiseline. U tom smislu prednost se daje esterima i solima fenoksifenoksi- i heteroariloksi-fenoksikarboksilne kiseline imidazolinonima i herbicidima kao što su bentazon, cijanazin, atrazin, dikamba ili hidroksibenzonitrilima kao što su bromoksinil i joksini i drugim herbicidima koji djeluju na lišće.

- 30 Prikladne herbicidno aktivne tvari A) koje mogu biti prisutne kao komponenta A) u herbicidnim sredstvima prema izumu i koje se razlikuju od ALS inhibitora, jesu na primjer:

B) herbicidi tipa derivata fenoksifenoksi- i heteroaril-oksi-fenoksikarboksilne kiseline, kao što su

- 35 B1) derivati fenoksifenoksi- i benziloksifenoksikarboksilne kiseline, na primjer

- metil 2-(4-(2,4-diklor-fenoksi)-fenoksi)propionat (diklofop-metil),
metil 2-(4-(4-brom-2-klorfenoksi)fenoksi)propionat (DE-A 26 01 548) ,
40 metil 2-(4-(4-brom-2-fluorfenoksi)fenoksi)propionat (U.S. pat. br. 4,808,750),
metil 2-(4-(2-klor-4-trifluormetilfenoksi)fenoksi) propionat (DE-A 24 33 067),
metil 2-(4-(2-fluor-4-trifluormetilfenoksi)fenoksi)-propionat (U.S. pat. br. 4,808,750),
metil 2-(4-(2,4-diklorbenzil)fenoksi)propionat (DE-A 24 17 487),
etil 4-(4-(4-trifluormetilfenoksi)fenoksi)pent-2-enoat,
45 metil 2-(4-(4-trifluormetilfenoksi)fenoksi)propionat (DE-A 24 33 067);

B2) derivati "mononuklearne" heteroariloksifenoksialkan-karboksilne kiseline, na primjer

- etil 2-(4-(3,5-diklorpiridil-2-oksi)fenoksi)propionat (EP-A 0 002 925),
50 propargil 2-(4-(3,5-diklorpiridil-2-oksi)fenoksi)-propionat (EP-A 0 003 114),
metil 2-(4-(3-klor-5-trifluormetil-2-piridiloksi)-fenoksi)propionat (EP-A 0 003 890),
etil 2-(4-(3-klor-5-trifluormetil-2-piridiloksi)-fenoksi)propionat (EP-A 0 003 890),
propargil 2-(4-(5-klor-3-fluor-2-piridiloksi)fenoksi)propionat (EP-A 0 191 736),
butil 2-(4-(5-trifluormetil-2-piridiloksi)fenoksi)-propionat (fluazifop-butil);

- 55 B3) derivati "dvonuklearnih" heteroariloksifenoksialkan-karboksilnih kiselina, na primjer

- metil i etil 2-(4-(6-klor-2-kinoksaliloksi)fenoksi)-propionati (kvizalofopmetil i kvizalofopetil),
metil 2-(4-(6-fluor-2-kinoksaliloksi)fenoksi)-propionat (vidi J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),
60 2-izopropilidenaminooksietil 2-(4-(6-klor-2-kinoksaliloksi)fenoksi)propionat (propakvizafop),
etil 2-(4-(6-klorbenzoksazol-2-iloksi)fenoksi)-propionat (fenoksaprop-etil), njegov D(+) izomer (fenoksaprop-P-etil) i
etil 2-(4-(6-klorbenzotiazol-2-iloksi)fenoksi)propionat (DE-A 26 40 730),

tetrahidro-2-furilmetil 2-(4-(6-klorkinoksililoksi)-fenoksi)propionat (EP-A 0 323 727);

C) kloracetanilidi, na primjer

- 5 N-metoksimetil-2,6-dietilkloracetanilid (alaklor),
N-(3-metoksiprop-2-il)-2-metil-6-etilkloracetanilid (metolaklor),
2,6-dimetil-N-(3-metil-1,2,4-oksadiazol-5-ilmetil)-kloracetanilid,
N-(2,6-dimetilfenil)-N-(1-pirazolilmetil)kloracetamid (metazaklor);

10 D) tiokarbamati, na primjer

S-etil N,N-dipropiltiokarbamat (EPTC),
S-etil N,N-diizobutiltiokarbamat (butilat),

15 E) cikloheksandion oksimi, na primjer

- metil 3-(1-aliloksiiminobutil)-4-hidroksi-6,6-dimetil-2-oksocikloheks-3-enkarboksilat (aloksidim),
2-(1-etoksiiminobutil)-5-(2-etiltiopropil)-3-hidroksi-cikloheks-2-en-1-on (setoksidim),
2-(1-etoksiiminobutil)-5-(2-feniltiopropil)-3-hidroksicikloheks-2-en-1-on (cloproksidim),
20 2-(1-(3-kloraliloksi)iminobutil)-5-(2-etiltiopropil)-3-hidroksicikloheks-2-en-1-on,
2-(1-(3-kloraliloksi)iminopropil)-5-(2-etiltiopropil)-3-hidroksicikloheks-2-en-1-on (kletodim),
2-(1-etoksiiminobutil)-3-hidroksi-5-(3-tian-3-il)-cikloheks-2-enon (cikloksidim),
2-(1-etoksiiminopropil)-5-(2,4,6-trimetilfenil)-3-hidroksicikloheks-2-en-1-on (tralkoksidim);

25 F) imidazolinoni, na primjer

- metil 2-(4-izopropil-4-metil-5-okso-2-imidazolin-2-il)-5-metilbenzoat i 2-(4-izopropil-4-metil-5-okso-2-imidazolin-2-il)-4-metilbenzojeva kiselina (imazametabenz),
5-etil-2-(4-izopropil-4-metil-5-okso-2-imidazolin-2-il)piridin-3-karboksilna kiselina (imazetapir),
30 2-(4-izopropil-4-metil-5-okso-2-imidazolin-2-il)kinolin-3-karboksilna kiselina (imazakin),
2-(4-izopropil-4-metil-5-okso-2-imidazolin-2-il)piridin-3-karboksilna kiselina (imazapir),
5-metil-2-(4-izopropil-4-metil-5-okso-2-imidazolin-2-il)piridin-3-karboksilna kiselina (imazetametapir);

G) derivati triazolopirimidinsulfonamida, na primjer

- 35 N-(2,6-difluorfenil)-7-metil-1,2,4-triazolo[1,5-c]pirimidin-2-sulfonamid (flumetsulam),
N-(2,6-diklor-3-metilfenil)-5,7-dimetoksi-1,2,4-triazolo[1,5-c]pirimidin-2-sulfonamid,
N-(2,6-difluorfenil)-7-fluor-5-metoksi-1,2,4-triazolo[1,5-c]pirimidin-2-sulfonamid,
N-(2,6-diklor-3-metilfenil)-7-klor-S-metoksi-1,2,4-triazolo[1,5-c]pirimidin-2-sulfonamid,
40 N-(2-klor-6-metoksikarbonil)-5,7-dimetil-1,2,4-triazolo[1,5-c]pirimidin-2-sulfonamid (EP-A 0 343 752, US-A 4,988,812);

H) benzoilcikloheksandioni, na primjer

- 45 2-(2-klor-4-metilsulfonilbenzoil)cikloheksan-1,3-dion (SC-0051, EP-A 0 137 963),
2-(2-nitrobenzoil)-4,4-dimetilcikloheksan-1,3-dion (EP-A 0 274 634),
2-(2-nitro-3-metilsulfonilbenzoil)-4,4-dimetilcikloheksan-1,3-dion (WO 91/13548);

I) derivati pirimidinilokspiridinkarboksilne kiseline i pirimidiniloksibenzojeve kiseline, na primjer

- 50 benzil 3-(4,6-dimetokspirimidin-2-il)okspiridin-2-karboksilat (EP-A 0 249 707),
metil 3-(4,6-dimetokspirimidin-2-il)okspiridin-2-karboksilat (EP-A 0 249 707),
2,6-bis[(4,6-dimetokspirimidin-2-il)oksi]benzojeva kiselina (EP-A 0 321 846),
1-(etoksikarboniloksietil) 2, 6-bis[(4,6-dimetoksi-pirimidin-2-il)oksi]benzoat (EP-A 0 472 113);

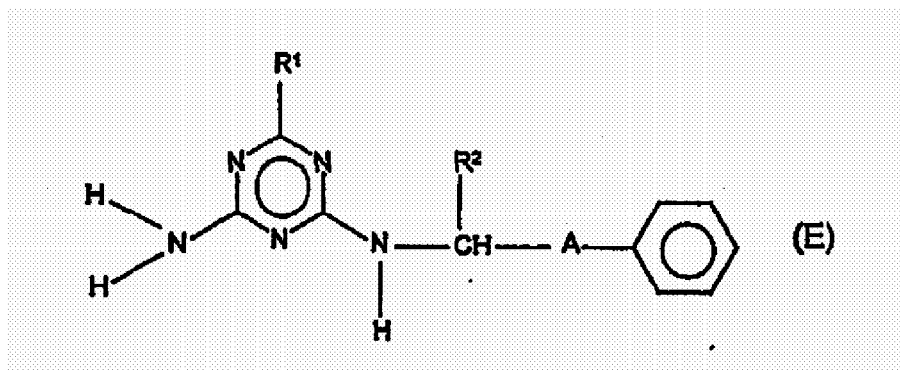
55

J) S-(N-aril-N-alkilkarbamoilmetil)-ditiofosfonati kao što je

S-[N-(4-klorfenil)-N-izopropilkarbamoilmetil]-O,O-di-metil ditiofosfat (anilofos);

- 60 K) alkilazini, na primjer kao što su oni opisani u WO-A 97/08156, WO-A-97/31904, DE-A-1 9826670, WO-A-98/15536, WO-A-98/15537, WO-A-98/15538, WO-A-98/15539 i također u DE-A-1 9828519, WO-A-98/34925,

WO-A-98/42684, WO-A-99/18100, WO-A-99/19309, WO-A-99/37627 i WO-A-99/65882, ponajprije oni koji imaju formulu (E)



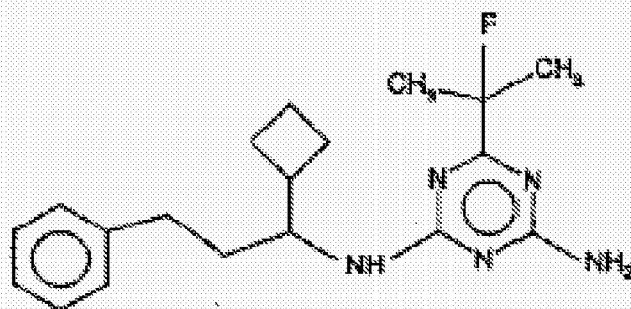
u kojoj

5 R^1 je (C₁-C₄)alkil ili (C₁-C₄)haloalkil;

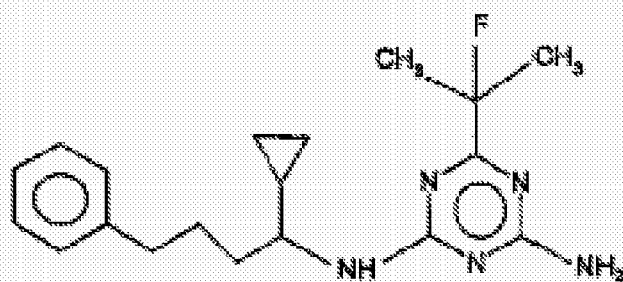
R^2 je (C₁-C₄)alkil, (C₃-C₆)cikloalkil ili (C₃-C₆)ciklo-alkil-(C₁-C₄)alkil i

A je -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -O-, -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-, posebno ponajprije oni koji imaju formule E1-E7

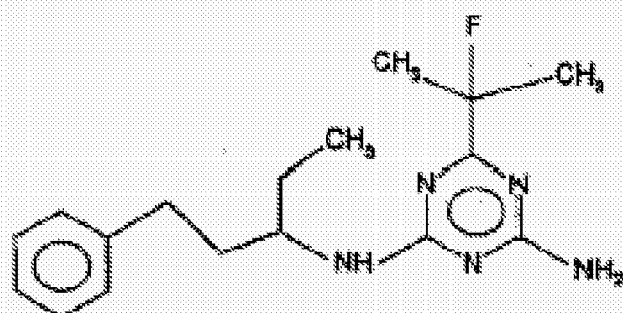
(E1)



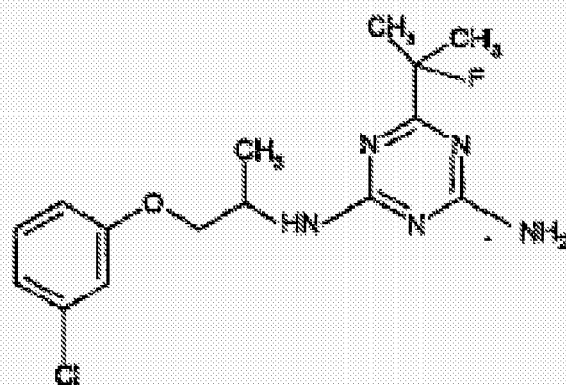
(E2)

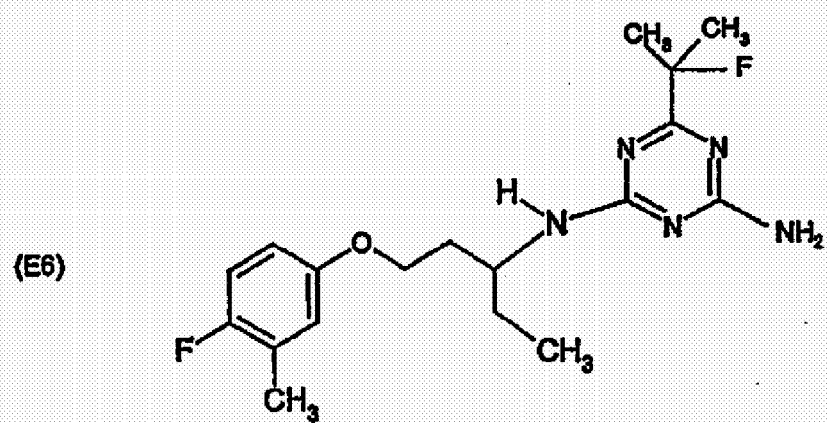
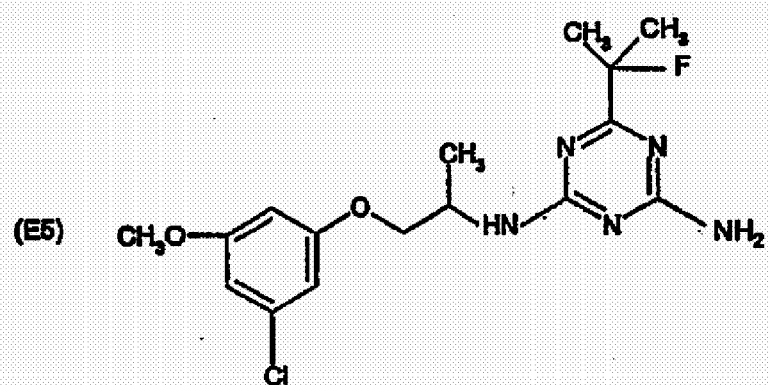
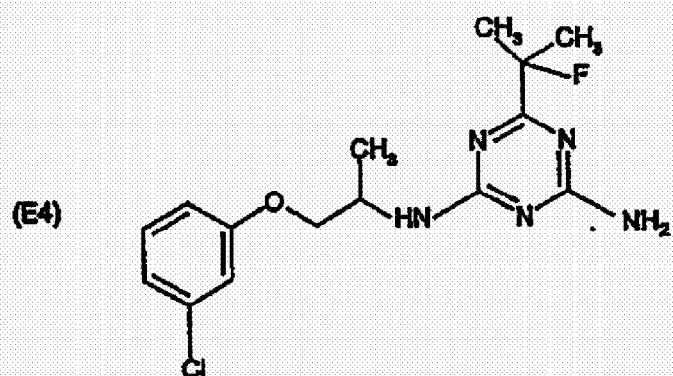


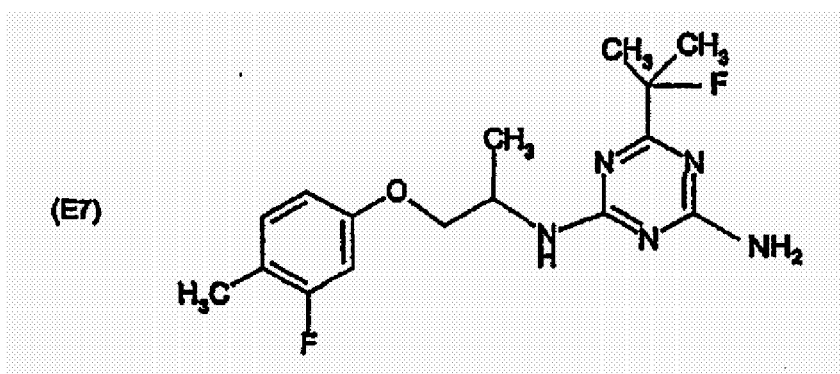
(E3)



(E4)







L) herbicidi koji sadrže fosfor, na primjer tipa glufozinata, kao što su glufozinati u užem smislu, tj. D,L-2-amino-4-[hidroksi(metil)fosfinil]-butanska kiselina, monoamonijeva sol glufosinata, L-glufosinati, L- ili (2S)-2-amino-4-[hidroksi(metil)fosfinil]-butanska kiselina, monoamonijeva sol L-glufozinata ili bialafos (ili bilanafos), tj. L-2-amino-4-[hidroksi(metil)fosfinil]-butanoil-1-alanil-1-alanin, posebno njegova natrijeva sol, ili tip glifozata, kao što je glifozat, tj. N-(fosfonometil)glicin, glifozat monoizopropil-amonijeva sol, glifozat natrijeva sol, ili sulfotat, tj. N-(fosfonometil)glicin trimesijeva sol = N-(fosfonometil)-glicin trimetilsulfoksonijeva sol.

Herbicidi iz skupina B do L su poznati, na primjer, iz gore navedenih pojedinačnih publikacija i iz "The Pesticide Manual", 12. izdanje, 1999, British Crop Protection Council, "Agricultural Chemicals Book II - Herbicides-", od W.T. Tompsona, Tompson Publications, Fresno Calif., USA 1990 i "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby Ohio, USA, 1990.

Herbicidna sredstva prema izumu imaju odlično herbicidno djelovanje protiv širokog spektra gospodarski važnih monokotiledonih i dikotiledonih korova. Aktivni spojevi također djeluju učinkovito na trajne korove koji rastu iz rizoma, dijelova korijena ili iz drugih trajnih organa i koji se teško suzbijaju. U tom smislu, općenito jednaku vrijednost ima primjena tvari prije sadnje, prije izbijanja ili nakon izbijanja. Specifično se mogu spomenuti primjeri nekih predstavnika monokotiledonih i dikotiledonih korova koji se mogu suzbiti s herbicidnim sredstvima prema izumu, ali ova sredstva nisu ograničena samo na te određene vrste korova.

Primjeri vrsta korova na koje aktivni spojevi djeluju učinkovito jesu od monokotiledonih npr. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria te također vrste Cyperusa iz skupine jednogodišnjih korova, a od trajnih vrsta to su Agropiron, Cynodon, Imperata i Sorghum, te također i trajne vrste Cyperusa.

U slučaju dikotiledonih vrsta korova, spektar djelovanja proteže se na vrste kao što su, na primjer, Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Matricaria, Abutilon i Sida iz skupine jednogodišnjih korova, te Convolvulus, Cirsium, Rumex i Artemisia od trajnih korova.

Sredstva prema izumu također djeluju izvanredno na suzbijanje korova koji se pojavljuju u specifičnim uvjetima gdje raste riže, kao što su, na primjer, Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus i Cyperus.

Ako se herbicidno sredstvo prema izumu primjenjuje na površinu zemlje prije izbijanja klica, tada je potpuno spriječeno izbijanje klica korova ili će korov rasti samo do stadija kotiledona, ali će njegov daljnji rast biti zaustavljen, i eventualno, on će nakon tri do četiri tjedna potpuno odumrijeti.

Ako se herbicidno sredstvo prema izumu aplicira nakon izbijanja na zelene dijelove biljaka, rast se također naglo zaustavlja za vrlo kratko vrijeme nakon tretmana i korov ostaje u razvojnem stupnju u kojem je bio u trenutku aplikacije, ili on potpuno odumire nakon određenog vremena, tako da se na taj način vrlo rano uklanja kompeticiju korova koja je štetna za kulture.

Iako herbicidna sredstva prema izumu imaju odlično herbicidno djelovanje protiv monokotiledonih i dikotiledonih korova, posebno protiv dikotiledonih korova, biljke kultura gospodarski važnih usjeva, na primjer dikotiledone kulture kao što je soja, pamuk, uljana repica, šećerna repa, posebno soja, ili kulture žitarica kao što je pšenica, ječam, raž, riža ili kukuruz ostaju neoštećene ili se oštećuju samo neznatno. Zbog toga su predloženi spojevi vrlo prikladni za selektivno suzbijanje neželjenog rasta biljaka na plantažama gospodarski korisnih kultura ili ukrasnih biljaka.

Osim toga, herbicidna sredstva prema izumu imaju izvanredna svojstva regulacije rasta biljaka kultura. Ova sredstva zahvaćaju u biljni metabolizam kao regulatori i stoga se mogu upotrijebiti za ciljanu kontrolu biljnih sastojaka i za olakšavanje berbe, kao što je na primjer izazivanje dezikacije i usporavanje rasta. Osim toga, oni su također prikladni

općenito za regulaciju i inhibiciju neželjenog vegetativnog rasta, pri čemu se time biljke ne uništavaju. Inhibicija vegetativnog rasta ima važnu ulogu u mnogim monokotiledonim i dikotiledonim kulturama, jer se time može smanjiti ili potpuno spriječiti skladištenje.

- 5 Zbog njihovog herbicidnog djelovanja i svojstava u smislu regulacije rasta biljaka, herbicidna sredstva prema izumu mogu se također upotrijebiti za suzbijanje korova u kulturama koje su poznate ili su još uvijek fazi razvoja genetički promijenjenih biljaka. Transgenske biljke općenito imaju posebno korisna svojstva, na primjer otpornost prema određenim pesticidima, posebno određenim herbicidima, otpornost prema biljnim bolestima ili uzročnicima biljnih bolesti, kao što su određeni insekti ili mikroorganizmi, kao što su gljivice, bakterije ili virusi. Druga posebna svojstva
- 10 odnose se, na primjer, na količinu, kvalitetu, postojanost pri skladištenju i na sastav i specifične sastojke ubranih proizvoda. Tako su poznate transgenske biljke koje imaju povišen sadržaj škroba ili promijenjenu kvalitetu škroba ili one koje imaju drugačiji sastav masnih kiselina u ubranim proizvodima.

- 15 Prednost se daje upotrebi sredstva prema izumu u gospodarski važnim transgenskim kulturama korisnih i ukrasnih biljaka, na primjer u žitaricama, kao što je pšenica, ječam, raž, zob, proso, riža, manioka i kukuruz, također u kulturama kao što je šećerna repa, pamuk, soja, uljana repica, krumpir, rajčica, grašak i druge vrste povrća. Sredstva prema izumu mogu se upotrijebiti ponajprije kao herbicidi u kulturama korisnih biljaka koje su otporne ili koje su učinjene otpornim prema fitotoksičnim učincima herbicida.

- 20 Pri primjeni herbicidnih sredstava prema izumu u transgenskim kulturama, osim učinka protiv korova, što se može opaziti i u drugim kulturama, ovdje su česti učinci koji su specifični za primjenu u dotičnim transgenskim kulturama, na primjer promijenjen ili specifično proširen spektar korova koji se može suzbiti, promijenjene primjenske količine koje se mogu upotrijebiti za primjenu, a ponajprije dobra kombinabilnost s herbicidima prema kojima su otporne transgenske kulture, i učinak na rast i prirod transgenskih kultura.

- 25 Izum stoga također osigurava upotrebu sredstava prema izumu kao herbicida za suzbijanje korova, ponajprije u kulturama, pri čemu biljke kulture mogu također biti transgenske kulture, na primjer pamuk otporan prema bromoksnilu.

- 30 Herbicidna sredstva prema izumu mogu se također upotrijebiti i neselektivno za suzbijanje neželjene vegetacije, na primjer na gredicama, na otvorenim površinama, na industrijskim površinama ili na željezničkim tračnicama.

- Zbog relativno niske primjenske količine herbicidnih sredstava prema izumu, ta sredstva se već u pravilu dobro podnose. Posebno u kombinacijama prema izumu to dovodi do smanjenja ukupne primjenske količine u usporedbi s pojedinačnom primjenom herbicidno aktivnog spoja.
- 35

Po želji, toleranciju i/ili selektivnost herbicidnog sredstva prema izumu može se dalje povisiti i može biti korisno primijeniti ih zajedno kao mješavinu ili uzastopce sa zaštitnim sredstvima ili antidotima.

- 40 Spojevi koji su prikladni kao zaštitna sredstva ili antidot za herbicidna sredstva prema izumu opisani su, na primjer, u EP-A-333 131 (ZA-89/1960), EP-A-269 806 (U.S. pat. br. 4,891,057), EP-A-346 620 (AU-A-89/34951) i u međunarodnim patentnim prijavama PCT/EP 90/01966 (WO-91108202) i PCT/EP 90102020 (WO-911.078474) i u tamo citiranoj literaturi ili se mogu proizvesti postupcima koji su tamo opisani. Druga prikladna zaštitna sredstva su poznata iz EP-A-94 349 (U.S. pat. br. 4,902,304), EP-A-191 736 (U.S. pat. br. 4,881,966) i EP-A-0 492 366 i iz tamo
- 45 citirane literature.

U prednosnoj izvedba, herbicidna sredstva predloženog izuma sadrže stoga dodatno C) jedan ili više spojeva koji djeluju kao zaštitna sredstva ili antidot.

- 50 Prednosni antidoti ili zaštitna sredstva ili skupine spojeva koji su prikladni kao zaštitna sredstva ili antidoti u herbicidnim sredstvima izuma, jesu, između ostalih:
- a) spojevi tipa diklorfenilpirazolin-3-karboksilne kiseline, ponajprije spojevi kao što je etil 1-(2,4-diklor-fenil)-5-(etoksikarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-karboksilat (spoj CI-1, mefenpir-dietil) i srodni spojevi kao oni koji su opisani u međunarodnoj patentnoj prijavi WO 91/07874 (PCT/EP 90102020);
 - 55 b) derivati diklorfenilpirazolekarboksilne kiseline, ponajprije spojevi kao što je etil 1-(2,4-diklorfenil)-5-metilpirazol-3-karboksilat (spoj CI-2), etil 1-(2,4-diklorfenil)-5-izopropilpirazol-3-karboksilat (spoj CI-3), etil 1-(2,4-diklorfenil)-5-(1,1-dimetiletil)pirazol-3-karboksilat (spoj CI-4), etil 1-(2,4-diklorfenil)-5-fenilpirazol-3-karboksilat (spoj CI-5) i srodni spojevi kao oni koji su opisani u EP-A-0 333 131 i EP-A-0 269 806;
 - c) spojevi tipa triazolekarboksilne kiseline, ponajprije spojevi kao što je etil 1-(2,4-diklorfenil)-5-triklormetil-(1H)-1,2,4-triazol-3-karboksilat (spoj CI-6, fenklorazol-etil) i srodni spojevi (vidi EP-A-0 174 562 i EP-A-0 346 620);
 - 60 d) spojevi tipa diklorbenzil-2-izoksazolin-3-karboksilne kiseline, spojevi tipa 5-benzil- ili 5-fenil-2-izoksazolin-3-karboksilne kiseline, ponajprije spojevi kao što je etil 5-(2,4-diklorbenzil)-2-izoksazolin-3-karboksilat (spoj CI-7) ili

etil 5-fenil-2-izoksazolin-3-karboksilat (spoj C1-8) i srodni spojevi kao oni koji su opisani u međunarodnoj patentnoj prijavi WO 91/08202 (PCT/EP 90/01966);

- e) spojevi tipa 8-kinolinoksiotene kiseline, ponajprije spojevi kao što je 1-metilheks-1-il 5-klor-8-kinolinoksiacetat (klokintocet-meksil, C2-1), 1,3-dimetilbut-1-il 5-klor-8-kinolinoksiacetat (C2-2), 4-aliloksibutyl 5-klor-8-kinolinoksiacetat (C2-3), 1-aliloksiprop-2-il 5-klor-8-kinolinoksiacetat (C2-4), etil 5-klor-8-kinolinoksiacetat (C2-5), metil 5-klor-8-kinolinoksiacetat (C2-6), alil 5-klor-8-kinolinoksiacetat (C2-7), 2-(2-propiliden-iminooks)-1-etil 5-klor-8-kinolin-oksiacetat (C2-8), 2-oksoprop-1-il 5-klor-8-kinolinoksiacetat (C2-9) i srodni spojevi, kao oni koji su opisani u EP-A-0 086 750, EP-A-0 094 349 i EP-A-0 191 736 ili EP-A-0 492 366;
- f) spojevi tipa 5-klor-8-kinolinoksimalonске kiseline, ponajprije spojevi kao što je dietil 5-klor-8-kinolin-oksimalonat, dialil 5-klor-8-kinolinoksimalonat, metil etil 5-klor-8-kinolinoksimalonat i srodni spojevi kao oni koji su opisani i preporučeni u njemačkoj patentnoj prijavi EP-A-0 582 198;
- g) aktivni spojevi tipa derivata fenoksiotene ili propionske kiseline ili aromatskih karboksilnih kiselina, kao što je, na primjer, 2,4-diklorfenoksiotena kiselina (i njezini esteri) (2,4-D), 4-klor-2-metilfenoksipropionski ester (mekoprop), MCPA ili 3,6-diklor-2-metoksibehzojeva kiselina (i njezini esteri) (dikamba);
- h) spojevi tipa 5,5-difenil-2-izoksazolin-3-karboksilne kiseline, ponajprije etil 5,5-difenil-2-izoksazolin-3-karboksilat (C3-1, izoksadifen-etil);
- i) spojevi poznati kao zaštitna sredstva, na primjer za rižu, kao što je fenklorim (= 4,6-diklor-2-fenil-pirimidin, Pesticide Manual, 12. izdanje, 1999, str. 386/387), dimepiperat (= S-(1-metil-1-feniletil)-1-piperidinkarbotioat, Pesticide Manual, 12. izdanje, 1999, str. 302/303), daimuron (= 1-(1-metil-1-feniletil)-3-p-tolilurea, Pesticide Manual, 12. izdanje, 1999, str. 247), kumiluron (= 3-(2-klorfenilmetil)-1-(1-metil-1-fenil-etil) urea, JP-A-60/087254), metoksifenon (= 3,3'-dimetil-4-metoksibenzofenon), CSB (= 1-brom-4-(klormetilsulfonil)-benzen, CAS reg. br. 54091-06-4).

Osim toga, barem neki od spomenutih spojeva su opisani u EP-A-0 640 587, koji je time ovdje uvršten kao literatura.

- j) Daljnja važna skupina spojeva koji su prikladni kao zaštitna sredstva i antidot opisana je u WO 95107897.

Zaštitna sredstva (antidot) iz gornjih skupina a) do j) smanjuju ili potiskuju fitotoksične učinke koji se mogu pojaviti u kulturama korisnih biljaka pri upotrebi herbicidnih sredstava prema izumu bez štetnog djelovanja na učinkovitost herbicida protiv korova. To omogućuje značajno proširenje područja primjene herbicidnog sredstva prema izumu, a posebno, upotreba zaštitnih sredstava omogućuje upotrebu kombinacija čija je upotreba ranije bila moguća s ograničenjima ili s nedovoljnim uspjehom, tj. kombinacija koje bez zaštitnih sredstava imaju skroman spektar djelovanja i dovode do nedovoljnog suzbijanja korova kad se primjenjuju u niskim količinama doziranja.

Herbicidna sredstva prema izumu i gore spomenuta zaštitna sredstva mogu se aplicirati zajedno (kao formulacija gotova za upotrebu ili postupkom miješanja u spremniku) ili u uzastopno bilo kojim redoslijedom. Maseni omjer zaštitnog sredstva i herbicidnog spoja (spojeva) formule (I) i/ili njegove soli može se mijenjati u širokim granicama i on je ponajprije u rasponu od 1:100 do 100:1, posebno 1:10 do 10:1. Količine herbicida i zaštitnog sredstva (sredstava) koje su optimalne ovise u svakom slučaju obično o tipu herbicidnog sredstva i/ili o upotrijebljenom zaštitnom sredstvu i o naravi stanja biljke koju će se tretirati.

Ovisno o njihovim svojstvima, zaštitna sredstva tipa C) mogu se upotrijebiti za prethodnu obradu sjemena kulture (namakanje sjemena) ili za stavljanje sjemena u brazde prije ili nakon sijanja ili se apliciraju zajedno s herbicidnom mješavinom prije ili nakon izbijanja biljaka.

Obrada prije izbijanja ne uključuje samo obradu površine zasijane s kulturom, već također i obradu površine pod kulturom na koju je sjeme bilo posijano, ali biljke još nisu iznikle. Prednost se daje spajanju primjene zajedno s herbicidom. Pri tome se može upotrijebiti mješavinu za spremnik ili formulaciju gotovu za upotrebu.

Potrebne primjenske količine zaštitnog sredstva mogu se mijenjati u širokim granicama, ovisno o indikaciji i upotrijebljenom herbicidu, i one su u pravilu u rasponu od 0,001 do 1 kg, ponajprije 0,005 do 0,2 kg aktivnog spoja po hektaru.

Predloženi izum se također odnosi na postupak za suzbijanje neželjenih biljaka, ponajprije u kulturama, koji je karakteriziran time da se herbicidno aktivnu količinu herbicidnog sredstva prema izumu aplicira, na primjer, na biljke, na dijelove biljaka, na sjeme biljaka ili na površinu pod kulturom.

U prednosnoj inačici postupka herbicidna sredstva prema izumu apliciraju se u obliku mješavine za spremnik, kao pojedinačne komponente, na primjer u obliku formulacija, koje se zajedno pomiješaju s vodom ili s uljem u spremniku i

aplicira se dobivenu juhu za prskanje. Budući da biljke kulture dobro podnose kombinacije prema izumu, one su izvanredno dobre za istovremeno suzbijanje korova i one se mogu smatrati selektivnom. U prednosnoj modifikaciji postupka, herbicidna sredstva se stoga upotrebljavaju za selektivno suzbijanje neželjenih biljaka.

- 5 Herbicidna sredstva mogu se aplicirati na običajan način, na primjer s vodom i/ili s uljem kao nosačem količinom od približno 0,5-4000, ponajprije 100 do 1000, litara juhe za prskanje po hektaru. Sredstva se također mogu aplicirati u postupcima u malom volumenu i u ultra malom volumenu (ULV) i u obliku granulata i mikrogranulata. Prednosna aplikacija se odnosi na upotrebu herbicidnih sredstava koja sadrže komponente A) i B) u sinergistički učinkovitim količinama.

10 Izum također uključuje herbicidna sredstva koja sadrže mješavine jedne ili više kombinacija sudionika A), ponajprije A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9 i/ili A10 i jedne ili više kombinacija sudionika B), prema potrebi u kombinaciji s jednim ili više zaštitnih sredstava C). Prednosni primjeri herbicidnih sredstava prema izumu koji se mogu spomenuti jesu slijedeće kombinacije A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9 i/ili A10 s tenzidom B), pri čemu se te kombinacije ne ograničavaju isključivo na ove navedene:

- 15 A1 u kombinaciji s jednim od tenzida iz skupine B1 do B65 (vidi tablicu 1)
 A2 u kombinaciji s jednim od tenzida iz skupine B1 do B65 (vidi tablicu 1)
 A3 u kombinaciji s jednim od tenzida iz skupine B1 do B65 (vidi tablicu 1)
 A4 u kombinaciji s jednim od tenzida iz skupine B1 do B65 (vidi tablicu 1)
 20 A5 u kombinaciji s jednim od tenzida iz skupine B1 do B65 (vidi tablicu 1)
 A6 u kombinaciji s jednim od tenzida iz skupine B1 do B65 (vidi tablicu 1)
 A7 u kombinaciji s jednim od tenzida iz skupine B1 do B65 (vidi tablicu 1)
 A8 u kombinaciji s jednim od tenzida iz skupine B1 do B65 (vidi tablicu 1)
 A9 u kombinaciji s jednim od tenzida iz skupine B1 do B65 (vidi tablicu 1)
 25 A10 u kombinaciji s jednim od tenzida iz skupine B1 do B65 (vidi tablicu 1)
 A11 u kombinaciji s jednim od tenzida iz skupine B1 do B65 (vidi tablicu 1)
 A12 u kombinaciji s jednim od tenzida iz skupine B1 do B65 (vidi tablicu 1)

30 Osim toga, da bi se zaokružilo svojstva, herbicidna sredstva predloženog izuma mogu dodatno sadržavati, u većini slučajeva male količine jednog, dva ili više agrokemijski aktivnih spojeva koji su različiti od komponente A) (na primjer herbicide, insekticide ili fungicide).

Time su date brojne mogućnosti međusobnog kombiniranja više aktivnih spojeva i njihove zajedničke upotrebe za suzbijanje korova, ponajprije u kulturama, čime se ne odstupa od osnovne ideje izuma.

35 Ukratko, može se reći, da kad se spojevi formule (I) upotrebljavaju zajedno s jednim ili više tenzida B), dobije se odlično herbicidno djelovanje. Djelovanje herbicidnih sredstava prema izumu u prednosnoj izvedbi je jače od djelovanja kad se upotrebljavaju samo pojedinačne komponente. Ti učinci omogućuju, između ostalog, smanjenje primjenske količine, suzbijanje šireg spektra širokolisnih korova i trava, te zatvaranje rupa u djelovanje također što se tiče
 40 rezistentnih vrsta, brže i sigurnije djelovanje, potpuno suzbijanje korova samo s jednom ili nekoliko aplikacija, i produljenje perioda upotrebe.

Gore navedena svojstva su potrebna u provedbi suzbijanja korova za održavanje poljoprivrednih kultura bez neželjenih konkurentnih biljaka i time za osiguravanje i/ili povećanje kvalitete i količine priroda. Što se tiče opisanih svojstava, s
 45 ovim novim kombinacijama je značajno premašeno stanje tehnike. Osim toga, kombinacije prema izumu omogućuju na izvanredan način suzbijanje inače rezistentnih korova.

PRIMJERI

Primjer 1 formulacije

Primjer kombinacije prema izumu spojeva formule (I) s tenzidom je SL formulacija koji sadrži 5% bromoksiniil-kalija, 10% Genapola® X-150, 84,8% vode i 0,2% biocida Mirgala® A. Ona je dobivena uzastopnim dodavanjem tvari u vodu i miješanjem. Analognim postupkom mogu se pripremiti formulacije s drugim tenzidom, pri čemu se omjer aktivnog spoja
 55 i tenzida može mijenjati u širokom rasponu.

Primjer 2 formulacije

U tikvicu od 1 l sa četiri grla pri 60°C miješa se vodenu fazu koja sadrži 57,9 mas. % vode, 5,0 mas. % Atloxa® Metasperse 550 S, 1,0 mas. % polietilen glikola (molekulske mase 4000), 5,0 mas. % Emulsogena® EL 400 i 0,1 mas. % Rhodorsila® 432. Uz snažno miješanje (300 rpm) u vodenu fazu, također zagrijanu na 60°C, doda se organsku fazu koja
 60 sadrži 11,1 mas. % bromoksiniil-oktanoata, 10,0 mas. % Solvesso® 200 i 1,0 mas. % Voranata® M 220. Zatim se

mješavinu usitni pri velikoj brzini rotacije (1500-2000 okr/min) dok se dobiju čestice željene veličine (oko 1 minutu) i zatim se miješa još 6 sati pri brzini rotacije od pribl. 50-100 okr/min. Time se dobije suspenziju mikrokapsula (CS) koja ima prosječan promjer kapsula od 2-20 mikrometara.

5 Biološki primjeri

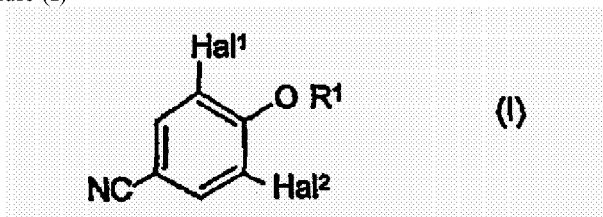
Sjeme ili komadići rizoma monolotiledonih i dikotiledonih korova posađeni su u pjeskovitu ilovaču u plastične posude, pokriveni su sa zemljom i rasli su u stakleniku pod dobrim uvjetima za rast. Tri tjedna nakon sadnje pokusne biljke su tretirane u stadiju od tri lista. Sredstva prema izumu, formulirana kao prah za prskanje ili kao emulzijski koncentrat su poprskana po zelenim dijelovima biljaka u raznim primjenskim količinama preračunatim na 600-800 l vode/ha. Pokusne biljke su ostavljene u stakleniku pod optimalnim uvjetima za rast pribl. 3 do 4 tjedna i zatim je učinak pripravaka ocijenjen očno u usporedbi s netretiranim kontrolnim biljkama. Sredstva prema izumu imala su dobro herbicidno djelovanje protiv korova gospodarske važnosti. Djelovanje bromoksinil-Na (300 g/ha) u kombinaciji s tenzidom kao što je Genapol® X 150, Genapol® X 200, Sapogenat® T130, Sapogenat® T 200, Sapogenat® T 300, Sapogenat® T 400, Sapogenat® T 500 ili Genapol® O 200 u primjenskim količinama od, na primjer, 50 g/ha, 100 g/ha, 300 g/ha i 60 g/ha je, na primjer, značajno više nego, na primjer, bromoksinil-Na apliciranog s tenzidom koji ima niži sadržaj skupina etilen oksida, kao što je Genapol® 060 (6 etilen oksidnih skupina).

Bromoksinil-oktanoat (300 g AS/ha i 600 g AS/ha), formuliran kao formulacija iz primjera 2 u obliku suspenzije mikrokapsula (10%) i apliciran zajedno s tenzidom kao što je Genapol® X 150, Genapol® X 200, Sapogenat® T130, Sapogenat® T 200, Sapogenat® T 300, Sapogenat® T 400, Sapogenat® T 500 ili Genapol® O 200 u primjenskim količinama od 150 g tenzida/ha, 300 g tenzida/ha i 600 g tenzida/ha pokazao je herbicidno djelovanje koje je bilo značajno više od komercijalnih formulacija bromoksinil-oktanoata.

25 PATENTNI ZAHTEJEVI

1. Mikrokapsula iz polimernog materijala, **naznačena time**, da sadrži

A) jedan ili više spojeva formule (I)



u kojoj

Hal¹ i Hal² su jednaki ili različiti halogeni atomi,

R¹ je H, kation ili C₁-C₂₀ radikal koji sadrži ugljik i

B) jedan ili više tenzida, koji kao strukturni element sadrže najmanje 12 alkenoksidnih skupina.

2. Mikrokapsula prema zahtjevu 1, **naznačena time**, da kao komponentu B) sadrži jedan ili više tenzida formule (II)



u kojoj

EO je etilenoksidna skupina,

PO je propilenoksidna skupina,

x je cijeli broj od 0 do 50, ponajprije od 1 do 50,

y je cijeli broj od 0 do 50,

z je cijeli broj od 0 do 50, pri čemu je zbroj (x+y+z) ≥ 12 i ≤ 150, i

R^γ je OH, nesupstituirani ili supstituirani C₁-C₄₀-ugljikovodični oksidni radikal, O-acilni radikal ili NR¹R² ili [NR¹R²R³]⁺X⁻, gdje

R¹, R² i R³ su jednaki ili različiti i predstavljaju H ili nesupstituirani ili supstituirani C₁-C₃₀ ugljikovodični radikal, koji prema potrebi može biti povezan preko skupine (EO)_w, u kojoj

w je cijeli broj od 1 do 50, i

X⁻ je anion, i

R^{δ} je H, nesupstituirani ili supstituirani C_1-C_{40} ugljikovodični radikal, acilni radikal ili $NR^I R^{II}$ ili $[NR^I R^{II} R^{III}]^+ X^-$, gdje

R^I , R^{II} i R^{III} su jednaki ili različiti i predstavljaju H ili nesupstituirani ili supstituirani C_1-C_{30} ugljikovodični radikal, koji je prema potrebi povezan preko skupine $(EO)_w$, u kojoj

w je cijeli broj od 1 do 50, i

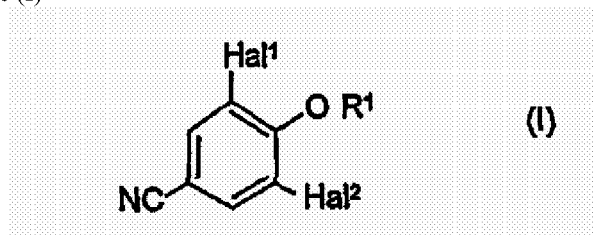
X^- je anion.

3. Mikrokapsula prema zahtjevu 1 ili 2, **naznačena time**, da ona kao polimerni materijal sadrži jedan ili više polimera odabranih iz skupine koju čine poliurea, poliuretan, poliamid, melaminska smola, želatina, voskovi ili škrobovi.
4. Mikrokapsula prema zahtjevu 1, 2 ili 3, **naznačena time**, da ona dodatno sadrži jednu ili više daljnjih komponenata iz skupine koju čine agrokemijski aktivne tvari drugačije vrste, i dodatke i pomoćne tvari uobičajene za formulacije za zaštitu bilja.
5. Postupak za suzbijanje korova, **naznačen time**, da se mikrokapsule definirane prema jednom ili više zahtjeva 1 do 4 apliciraju prije izbijanja, nakon izbijanja ili prije i nakon izbijanja na biljke, dijelove biljaka, sjeme biljaka ili površinu na zasađenu s kulturom.
6. Postupak prema zahtjevu 5, **naznačen time**, da se on primjenjuje za selektivno suzbijanje korova u biljnim kulturama.
7. Upotreba mikrokapsula definiranih prema bilo kojem zahtjevu 1 do 4, **naznačena time**, da one koriste za suzbijanje korova.
8. Postupak za pripravu mikrokapsula definiranih prema bilo kojem zahtjevu 1 do 4, **naznačen time**, da se spoj (spojevi) formule (I) pomiješaju s jednim ili više tenzida B) i s jednim ili više polimernih materijala.

SAŽETAK

Predloženi izum odnosi se na herbicidno sredstvo, koje sadrži

A) jedan ili više spojeva formule (I)



u kojoj su

Hal^1 i Hal^2 jednaki ili različiti halogeni atomi,

R^1 je H, kation ili C_1-C_{20} radikal koji sadrži ugljik i

B) jedan ili više tenzida, koji kao strukturni element sadrže najmanje 12 alkenlenoksidnih skupina.