



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 67290

C (45) Patentti myönnetty 11.03.1985
Patent beviljats

(51) Kv.Ik.³/Int.Cl.³ A 01 N 47/10 // A 01 N 25/32, 33/18

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(21) Patentihakemus — Patentansökn. 820687

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 26.02.82

(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag 26.02.82

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 28.08.82

(44) Nähtävöityminen ja kuulutus pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.11.84

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 27.02.81

USA(US) 238915 Toteennäytetty—Styrkt

(71) Stauffer Chemical Company, 1200 S.47th St., Richmond, California 94804,
USA(US)

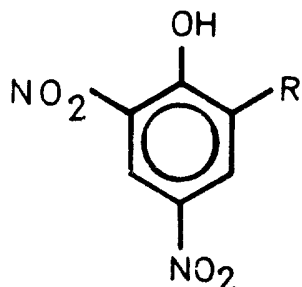
(72) Reed Alden Gray, Saratoga, California, USA(US)

(74) Leitzinger Oy

(54) Dinitrofenoli-herbisidiantidootteja - Dinitrofenol-herbicidantidoter

(57) Tiivistelmä

Yhdisteiden, joiden kaava on



jossa R on valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety ja 1-4-hiili-
atominen alempi alkyyl, käyttö tiokarbamaatti-herbisidien
antidootteina.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser föreningar, vilkas formel är

där R valts ur en grupp, till vilken hör väte och lägre alkyl
med 1-4 kolatomer, för användning som antidoter till tio-
karbamat-herbicer.

Dinitrofenoli-herbisidiantidootteja - Dinitrofenol-herbicid-antidoter

Tämän keksinnön kohteena ovat herbisidiantidootit eli herbisidisesti selektiiviset seokset.

Herbisidi on yhdiste, joka kontrolloi tai modifioi kasvin kasvua, esimerkiksi tappaa, hidastaa, poistaa lehdet, kuivaa, säätelee, aiheuttaa kitukasvuisuutta, aiheuttaa pensomista, stimuloi ja aiheuttaa kääpiökasvuisuutta. Nimityksellä "kasvi" tarkoitetaan kasvin kaikkia fysikaalisia osia, mukaanlukien siemenet, taimet, nuoret kasvit, mukulat, varret, korret, lehdistöt ja hedelmät. "Kasvin kasvu" sisältää kaikki kehityksen vaiheet siemenen itämisestä elämän luonnolliseen tai aiheutettuun loppumiseen.

Herbisidejä käytetään yleisesti rikkaruohojen torjumiseen tai hävittämiseen. Ne ovat menestyneet kaupallisesti erittäin hyvin, koska tällaisen torjumistavan on osoitettu lisäävän viljasatoa ja pienentävän korjuukustannuksia.

Suosituimpia herbisidin levitysmenetelmiä ovat: Lisääminen maahan ennen kasveja; levittäminen vakoihin siemenille ja ympäröivään maahan; siemennetyn maan pinnan käsittely ennen esiintyöntymistä ja kasvien maan käsittely esiintyöntymisen jälkeen.

Herbisidin valmistaja yleensä suosittelee levitysmäärien ja niiden kosentraatioiden aluetta, jolla rikkaruohojen torjuntavaikutuksen on laskettu olevan mahdollisimman suuri. Määräalue vaihtelee noin 0,0112 - 56 kg hehtaaria kohti (kg/ha) ja on tavallisesti välillä 0,112 - 27 kg/ha. Nimitys "herbisidisesti tehokas määrä" kuvaa herbisidiyhdisteen sitä määrää, joka kontrolloi tai modifioi kasvin kasvua. Todellisuudessa käytetty määrä riippuu useista tekijöistä,

mukaanlukien kyseisen rikkaruohon alttiudesta ja kokonaiskustannusten rajoituksista.

Tärkein tietyn herbisidin hyödyllisyyteen vaikuttava tekijä on sen selektiivisyys satokasveja kohtaan. Eräissä tapauksissa hyödyllinen satokasvi on altis herbisidin vaikutuksille. Tietyt heribisidiyhdisteet ovat lisäksi fytotoksisia joillekin rikkaruoholajeille mutta eivät toisille. Ollakseen tehokas heribisidi on aiheutettava mahdollisimman vähän vaurioita (parhaiten ei lainkaan) hyödylliselle satokasville ja samalla mahdollisimman paljon vaurioita tätä satokasvia vaivaaville rikkaruoholajeille.

Heribisidin käytön hyödyllisten puolien säilyttämiseksi ja satovaurioiden minimoimiseksi on valmistettu monia herbisidi-antidootteja. Nämä antidootit pienentävät tai poistavat satokasviin kohdistuvia vaurioita huonontamatta oleellisesti herbisidin vahingoittavaa vaikutusta rikkaruoholajeihin; kts. esimerkiksi USA-patentit 4,021, 224 ja 4,021,229 ja belgialainen patentti 846,894.

Mekanismia, jolla antidootti pienentää sadon herbisidivaurioita, ei ole täsmälleen osoitettu. Antidoottiyhdiste voi toimia parantavasti, häiritsevästi, suojaavasti tai antagonistisesti. Tässä yhteydessä käytettynä nimitys "antidootti" tarkoittaa yhdistettä, joka varmistaa herbisidisen selektiivisyyden, so. jatkuvan herbisidisen fytotoksisuuden rikkaruoholajeille ja pienemmän tai olemattoman fytotoksisuuden viljellyille satolajeille. Nimitys "antidoottisesti tehokas määrä" tarkoittaa sitä antidoottiyhdisteen määrää, joka neutraloi hyödyllisen satokasvin fytotoksisen reaktion herbisidille.

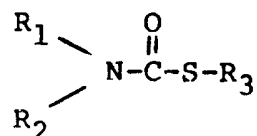
Tiokarbamaattiherbisidit torjuvat erityisen tehokkaasti

ruohotyyppisiä rikkaruohoja, jotka häiritsevät mcnien erilaisten satokasvien, esimerkiksi ohran, maissin, kylvövirvilälajien, maapähkinälajien, hernelajien, perunalajien, soiJapanapulajien, pinaatin, tupakan ja tomaattilajien viljelyä.

Näiden herbisidien tehokkaan käytön edellytyksenä on usein antidoottiyhdisteen lisääminen.

Keksinnön mukaiselle herbisidiseokselle on tunnusomaista se, että se sisältää:

(a) herbisidisesti tehokkaan määrän tiokarbamaatti-yhdistettä, jonka kaava I on



jossa

R_1 on 1-6 hiiliatominen alkyyli;

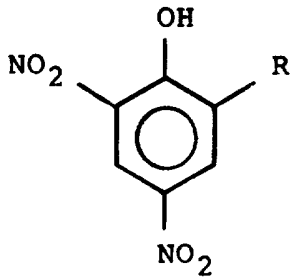
R_2 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1-6 hiiliatominen alkyyli ja sykloheksyyli; tai

R_1 ja R_2 muodostavat erottamattomat osat yhdestä alkyleeni-renkaasta, jossa on 4-10 hiiliatomia; ja

R_3 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1-6 hiiliatominen alkyyli, halogeenialkyyli, jossa halogeeni on valittu kloorista, bromista ja jodista ja jossa alkyyliässä on 1-6 hiiliatomia, 2-6 hiiliatominen alkenyyli, halogeenialkenyyli, jossa halogeeni on valittu kloorista, bromista ja jodista ja alkenyyliässä on 2-6 hiiliatomia, bentsyyli

ja halogeenisubstituoitu bentsyyli, jossa halogeeni on valittu kloorista, bromista ja jodista; ja

(b) fytotoksittoman, antidoottisesti tehokkaan määrän yhdistettä, jonka kaava on

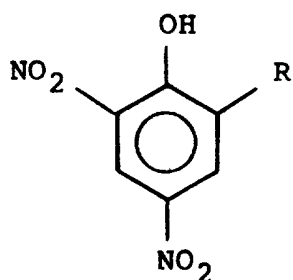


jossa R on valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety ja 1-4 hiiliatominen alempi alkyyli.

Tässä keksinnössä käytetyt aktiiviset tiokarbamaatti-herbisidit voivat esimerkiksi olla seuraavia yhdisteitä:
 S-etyyli N,N-dipropyylitiokarbamaatti,
 S-etyyli N,N-di-isobutyylitiokarbamaatti,
 S-propyyli N,N-dipropyylitiokarbamaatti,
 S-propyyli-N-butyyl-N-etyylitiokarbamaatti,
 S-(2,3,3-triklooriallyyli)di-isopropyylitiokarbamaatti,
 S-etyyli N-etyyli N-sykloheksyylitiokarbamaatti,
 S-bentsyyli N,N-disekbutyylitiolikaarbamaatti,
 S-(4-klooribentsyyli) N,N-dietyylitiolikaarbamaatti ja niiden yhdistelmät.

Tämä keksintö käsittää myös herbisidisen selektiivisyyden vahvistamismenetelmän, jossa levitetään kohdalle, jossa suojaus halutaan, vaatimuksen 8 tunnusmerkkiosassa määritettyä seosta.

Antidoottisesti tehokkaan yhdisteen kaava on



jossa R on valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety ja 1-4 hiili-atominen alempi alkyyli.

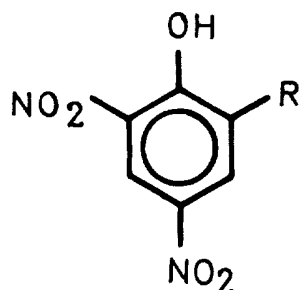
Kohta, jossa selektiivisyyttä halutaan, voi olla maa, siemenet, taimet ja kasvusto.

Valmistaminen

Oheisen keksinnön mukaiset tiokarbamaatit ovat joko saatavissa kaupallisesti tai ne voidaan valmistaa menetelmillä, jotka on kuvattu US-patenteissa numerot 2,913,327; 2,983,747; 3,133,947; 3,185,720 ja 3,198,786.

Tämän keksinnön mukaisia dinitrofenoliyhdisteitä on saatavissa kaupallisesti.

Testatut yhdisteet ovat esitetty taulukossa I.

TAULUKKO IDINITROFENOLIIYHDISTEET

<u>Antidootti n:o</u>	<u>R</u>	<u>Kemiallinen nimi</u>
1	H	2,4-dinitrofenoli
2	CH ₃	2-metyyli-4,6-dinitrofenoli

Testaus

Herbisideistä valmistettiin perusliuokset laimentamalla kutakin herbisidiä tarvittava määrä veteen. Seuraavaan taulukkoon II on koottu esimerkkejä liuosten koostumuksista ja levitysmääristä.

TAULUKKO IIAntidootin perusliuokset

<u>Herbisidin nimi</u>	<u>Herbisidi (mg)</u>	<u>Vesi (ml)</u>	<u>Levitysmäärä</u>	
			<u>mg/laatikko**</u>	<u>kg/ha</u>
VERNAM (®) 6E S-propyyli-N,N- dipropyylitio- karbamaatti	197	100	10	4,5

* Paino on mitattu mg:na formuloitua herbisidiä. VERNAM R 6E formulaatio sisältää 75 % aktiivista herbisidiyhdistettä. Aktivisen herbisidihdisteen paino on 148 mg.

** Laatikkojen koko on 15,2 x 21,6 cm. 20,6 mg/laatikko vastaa yhtä kg ha:lle.

Kaikissa tapauksissa herbisidi lisättiin maahan ennen istutusta.

Kunkin antidoottiyhdisteen perusliuokset valmistettiin haluttuun konsentraatioon laimentamalla vaadittu määrä kutakin antidoottia asetoniin tai asetonin ja veden 50-50 liuokseen. Taulukkoon III on koottu esimerkkejä liuosten koostumuksista, levitysmääristä ja levitysmenetelmistä.

TAULUKKO III

Antidootin perusliuokset

Antidootti: Dinitrofenoleja

<u>Seos</u>			<u>Levitysmäärä</u>		<u>Menetelmä</u>
<u>Antidootti (mg)</u>	<u>Asetoni (ml)</u>	<u>Vesi (ml)</u>	<u>ml/laatikko</u>	<u>kg/ha</u>	
222	30	30	6	6,00	PPI*
20	2	-	0,2 ml/10 g	-	0,02% ST
			siemeniä - 18		
			siementä (noin		
			3,6 g siemeniä)		
			istutettiin/laatikko		

* PPI = Lisääminen ennen kasveja

** ST = Siementen käsittely

Antidoottiliuokset levitettiin maahan ennen kasveja tai käsittelemällä siemenet. Kun antidootti levitettiin lisäämällä ennen kasveja herbisidiliuos ja antidoottiliuos lisättiin maahan samalla, kun maata sekoitettiin. Kun antidootti levitettiin käsittelemällä siemenet, herbisidiliuos lisättiin maahan, herbisidillä käsitelty maa levitettiin laatikkoon ja käsiteltyt siemenet istutettiin maahan.

Käsiteltyt siemenet valmistettiin lisäämällä tarvittava määrä antidootin perusliuosta 10 g:aan siemeniä pullosta.

Siementen täydellinen peittyminen varmistettiin ravistelemalla pulloa. Käsittelyt siemenet asetettiin petrimaljoille ja sen jälkeen vetokaappiin kuivumaan. Siemenet voidaan vaihtoehtoisesti käsitellä lisäämällä tämän keksinnön mukaisia dinitrofenoliyhdisteitä fungisidiin, kuten CAPTAN R tai TILLAM R -fungisidiin ja päällystämällä siemenet jauhe-seoksella. Siementen käsittelymäärät on esitetty prosentteina siitä antidootin painosta, jota käytettiin siementen käytettyä painomäärää kohti.

Käsittelemättömät vertailulaatikat sisälsivät satokasveja, joita ei käsitelty herbisidillä tai antidootilla. Eräät laatikat sisälsivät vain herbisidillä käsiteltyjä satokasveja. Kaikki laatikat asetettiin kasvihuoneen penkeille ja lämpötila pidettiin välillä 21,1 - 32,2°C. Hyvä kasvien kasvu varmistettiin suihkuttamalla laatikoihin tarvittaessa vettä.

Vauriot arvioitiin 2 - 4 viikon kuluttua antidootin levittämisestä. Antidoottitehokkuus määritettiin vertaamalla silmämääräisesti niitä satokasvin vaurioita, joita esiintyi keskilaatikoissa, vertailulaatikoissa esiintyviin vaurioihin.

Soijapapulajeja, jotka ensin testattiin herbisidivaurioiden pienemisen suhteen, olivat Bragg-, Ames-, Williams- ja Corsoy-lajikkeet. Muita satokasveja olivat alfalfa, Ventura lima-pavut, Fordhook lima-pavut, pinto-pavut, tarhapavut, sokerijuurikkaat ja tomaatit. Testattuja rikkaruoholajeja olivat (Echinochloa crusgalli), (Setaria viridis), (Abutilon theophrasti), (Cyperus esculentus) ja (Brassica juncea).

TAULUKKOJEN IV JA V SELITYKSET

Näissä taulukoissa esitetyt antidootit vastaavat taulukon I numeroita ja niiden kemiallisia kuvauksia.

Herbisidit

VERNAM (R) - S-propyyli N,N-di-propyyliokarbamaatti
EPTAM (R) - S-etyyli N,N-di-propyyliokarbamaatti
SUTAN (R) - S-etyyli N,N-di-isobutyylitiokarbamaatti
TILLAM (R) - S-propyyli N-butyli-N-etyyliokarbamaatti

Levitysmenetelmä

PPI = Lisääminen ennen kasveja
ST = Siementen käsittely

Jos antidoottia ei selitetty lainkaan, antidootin määrä viivä pystyrivissä on sana "ei". Tällä rivillä esitetyt tulokset ovat kunkin satokasvin kärsimiä prosentuaalisia vaurioita, kun kasvit käsiteltiin vain herbisidillä mainitulla määrällä.

Kaikki määrät, jotka on annettu ennen kasveja lisätylle herbisidille tai antidootille, ovat kg/ha. Siementen käsittelymäärä on annettu antidootin painoprosentteina siementen painosta.

Vauriolukemat

Soijapapukasvien (taulukko IV), muiden satokasvien (taulukko V) tai rikkaruohojen (taulukko VI) vauriot on annettu kasvien kärsimänä prosentuaalisena vioittumisena verrattuna käsittelemättömästä vertailusta saatuun kasvien vahingoittumattomaan tilaan. Kasvien kärsimä vaurio on funktio vaurioituneiden kasvien lukumäärästä ja kunkin kasvin vaurion laajuudesta. Tämä arviointi on tehty kaksi (2) - neljä (4) viikkoa pelkän herbisidin selittämisestä tai herbisidin ja antidootin yhdistelmän levittämisestä.

Tähti (*) taulukossa IV tai taulukossa V osoittaa, että tämä antidoottiyhdiste pienentää aktiivisesti satokasviin kohdistuvaa herbisidivauriota.

Taulukko VI osoittaa, että testatuilla antidoottiyhdisteillä ei ole mitään vaikutusta rikkaruohoihin, so. rikkaruohoihin kohdistuva herbisidivaurio säilyy myös antidoottiyhdisteen läsnäollessa.

TAULUKKO IV

Antidootin levitystapa

Anti- dootti n:o	Herbisidi	Herbi- sidin määrä	Antidoot- tin määrä	Antidootin levitys- tapa	Sotijepäpulaajike			
					Bragg vaurio-%	Amsoy vaurio-%	Williams vaurio-%	Corsoy vaurio-%
1	VERNAM	2,24	ei	-	50		50	
	VERNAM	2,24	1,12	PPI	*5		*5	
	VERNAM	2,24	2,24	PPI	*5		*5	
	VERNAM	2,24	3,36	PPI	*0		*0	
	VERNAM	2,24	ei	-	50		50	
	VERNAM	2,24	0,0025%	ST	*5		*20	
	VERNAM	2,24	0,02%	ST	*0		*10	
	VERNAM	3,36	ei	-	30	40	45	
	VERNAM	3,36	1,12	PPI	*12	*27	*10	
	VERNAM	3,36	2,24	PPI	*0	*5	*0	
	VERNAM	3,36	3,36	PPI	*5	*15	*5	
	VERNAM	3,36	ei	-	60		60	
	VERNAM	3,36	0,025%	ST	*10		*25	
	VERNAM	3,36	0,02%	ST	*0		*10	
	VERNAM	4,48	ei	-	30	70		
	VERNAM	4,48	1,12	PPI	*10	70		
	VERNAM	4,48	2,24	PPI	*5	*15		
	VERNAM	4,48	3,36	PPI	*5	*15		
	VERNAM	4,48	4,48	PPI	*0	*5		
	VERNAM	4,48	6,72	PPI	*10	*20		
	VERNAM	4,48	13,44	PPI	100	100		
	VERNAM	4,48	ei	-	30	60	70	
	VERNAM	4,48	1,12	PPI	*5	*10	*5	
	VERNAM	4,48	ei	-	85	92		96
	VERNAM	4,48	2,24	PPI	*13	*21		*26
	VERNAM	4,48	3,36	PPI	*2	*6		*13
	VERNAM	4,48	6,72	PPI	*2	*2		*10
	VERNAM	4,48	ei	-	45		55	
	VERNAM	4,48	0,0025%	ST	*0		*5	
	VERNAM	4,48	0,005%	ST	*5		*10	
	VERNAM	4,48	0,01%	ST	*17		*12	
	VERNAM	4,48	0,02%	ST	*0		*0	
	VERNAM	4,48	0,04%	ST	70		*20	
	VERNAM	4,48	0,08%	ST	80		90	
	VERNAM	6,72	ei	-	71	93		99
	VERNAM	6,72	2,24	PPI	*10	*45		*45
	VERNAM	6,72	3,36	PPI	*12	*41		*38
	VERNAM	6,72	4,48	PPI	*11	*24		*39
	VERNAM	6,72	6,72	PPI	*3	*11		*11

TAULUKKO IV (jatk.)

Anti- dotti n:o	Herbisidi	Herbi- sidin määrä	Antidoo- tin määrä	Antidoo- tin levi- tystapa	Soijapapulaajike			
					Bragg vaurio-%	Amsoy vaurio-%	Williams vaurio-%	Corsoy vaurio-%
1	EPTAM	2,24	ei	-	70		70	
	EPTAM	2,24	2,24	PPI	*25		*45	
	EPTAM	2,24	6,72	PPI	*10		*40	
	EPTAM	2,24	ei	-	70		70	
	EPTAM	2,24	0,02%	ST	*0		*30	
	EPTAM	3,36	ei	-	60	80	80	
	EPTAM	3,36	2,24	PPI	*35	*60	*60	
	EPTAM	3,36	3,36	PPI	*45	*55	*55	
	EPTAM	3,36	ei	-	75		75	
	EPTAM	3,36	0,02%	ST	*15		*45	
	SUTAN	2,24	ei	-	65		60	
	SUTAN	2,24	3,36	PPI	*10		*20	
	SUTAN	2,24	6,72	PPI	* 2		*30	
	SUTAN	2,24	ei	-	65		60	
	SUTAN	2,24	0,02%	ST	* 5		*15	
	SUTAN	3,36	ei	-	70	85	80	
	SUTAN	3,36	2,24	PPI	*50	*45	*50	
	SUTAN	3,36	3,36	PPI	*50	*55	*50	
	SUTAN	3,36	ei	-	65		55	
	SUTAN	3,36	0,02%	ST	*15		*35	
2	VERNAM	4,48	ei	-	30	60	70	
	VERNAM	4,48	6,72	PPI	* 0	* 5	* 5	
	VERNAM	4,48	ei	-	85	92		96
	VERNAM	4,48	1,12	PPI	*13	*42		*12
	VERNAM	4,48	2,24	PPI	* 9	*11		* 1
	VERNAM	4,48	3,36	PPI	* 7	*31		*23
	VERNAM	4,48	4,48	PPI	* 3	*11		* 2
	VERNAM	4,48	6,72	PPI	* 5	*12		*20
	VERNAM	4,48	12,44	PPI	*64	*80		100
	VERNAM	6,72	ei	-	71	93		99
	VERNAM	6,72	2,24	PPI	*28	*52		*28
	VERNAM	6,72	7,36	PPI	*17	*49		* 9
	VERNAM	6,72	4,48	PPI	*16	*51		*16
	VERNAM	6,72	6,72	PPI	*12	*24		* 3

67290

TAULUKKO V (jatk.)

TILLAM	6,72	ei	-	100	95	10	0	80	50
TILLAM	6,72	2,24	PPI	*20	*20	20	10	*0	*0
TILLAM	6,72	4,48	PPI	*10	*0	*0	0	*0	*0
TILLAM	6,72	6,72	PPI	*0	*0	*0	0	*0	*0

TAULUKKO VI

Heribisidi-tehokkuus

Anti- dootti n:o	Herbisidi	Herbisidi- määrä	Antidootti- määrä	Antidootti- tystapa	Antidootti- määrä	Echinochloa crusgalli	Setardia viridis	Abutilon theophrasti	Cyperus esculentus	Brassica juncea
1	VERNAM	2,24	ei	-			65			
	VERNAM	2,24	1,12	PPI			65			
	VERNAM	2,24	2,24	PPI			65			
	VERNAM	2,24	3,36	PPI			60			
	VERNAM	2,00	ei	-			65			
	VERNAM	2,24	0,0025%	ST			85			
	VERNAM	2,24	0,02%	ST			85			
	VERNAM	3,36	ei	-		95				
	VERNAM	3,36	1,12	PPI		97				
	VERNAM	3,36	2,24	PPI		97				
	VERNAM	3,36	3,36	PPI		97				
	VERNAM	3,36	ei	-		11	70			
	VERNAM	3,36	0,025%	ST			75			
	VERNAM	3,36	0,02%	ST			80			
	VERNAM	4,48	ei	-		96	60	98	100	
	VERNAM	4,48	1,12	PPI		96	90	97	100	
	VERNAM	4,48	2,24	PPI		96	60	80	100	
	VERNAM	4,48	3,36	PPI		96	98	96	99	
	VERNAM	4,48	4,48	PPI		96	90	80	100	
	VERNAM	4,48	6,72	PPI		96	90	90	100	
	VERNAM	4,48	13,44	PPI		96	80	99	99	
	VERNAM	4,48	ei	-		96	90	70		20
	VERNAM	4,48	2,24	PPI		96	95	95		20

TAULUKKO VI (jatk.)

Anti- dootti n:o	Herbisidi	Herbisidi- määrä	Antidootin määrä	Antidootin tystapa	Echinochloa crusgalli	Setardia uiridis	Abutilon theophrasti	Cyperus esculentus	Brassica juncea
1	VERNAM	4,48	ei	-	90				
	VERNAM	4,48	2,24	PPI	90				
	VERNAM	4,48	3,36	PPI	90				
	VERNAM	4,48	6,72	PPI	90				
	VERNAM	6,72	ei	-	95				
	VERNAM	6,72	2,24	PPI	96				
	VERNAM	6,72	3,36	PPI	95				
	VERNAM	6,72	4,48	PPI	95				
	VERNAM	6,72	6,72	PPI	95				
	EPTAM	2,24	ei	-					80
	EPTAM	2,24	3,36	PPI					80
	EPTAM	2,24	6,72	PPI					90
	EPTAM	2,24	ei	-					80
	EPTAM	2,00	0,02%	ST					75
	EPTAM	3,36	ei	-					
	EPTAM	3,36	2,24	PPI	96				
	EPTAM	3,36	3,36	PPI	96				
	EPTAM	3,36	ei	-					93
	EPTAM	3,36	0,02%	ST					96
	SUTAN	2,24	ei	-					92
	SUTAN	2,24	3,36	PPI					95
	SUTAN	2,24	6,72	PPI					90

TAULUKKO VI (jatk.)

Anti- dootti n:o	Herbisidi	Herbisidi- määrä	Antidootti- määrä	Antidootin tystapa	Antidootin levi-	Echinochloa crusgalli	Setardia viridis	Abutilon theophrasti	Cyperus esculentus	Brassica juncea
1	SUTAN	2,24	ei	-	-	-	92	-	-	-
	SUTAN	2,24	0,02%	ST	ST	-	85	-	-	-
	SUTAN	3,36	ei	-	-	80	-	-	-	-
	SUTAN	3,36	2,24	PPI	PPI	75	-	-	-	-
	SUTAN	3,36	3,36	PPI	PPI	85	-	-	-	-
	SUTAN	3,36	ei	-	-	-	95	-	-	-
2	SUTAN	3,36	0,02%	ST	ST	-	90	-	-	-
	SUTAN	4,48	ei	-	-	96	90	70	20	60
	VERNAM	4,48	6,72	PPI	PPI	96	90	100	-	-
	VERNAM	4,48	ei	-	-	90	-	-	-	-
	VERNAM	4,48	1,12	PPI	PPI	90	-	-	-	-
	VERNAM	4,48	2,24	PPI	PPI	90	-	-	-	-
	VERNAM	4,48	3,36	PPI	PPI	90	-	-	-	-
	VERNAM	4,48	4,48	PPI	PPI	90	-	-	-	-
	VERNAM	4,48	6,72	PPI	PPI	90	-	-	-	-
	VERNAM	4,48	13,44	PPI	PPI	97	-	-	-	-
	VERNAM	6,72	ei	-	-	95	-	-	-	-
	VERNAM	6,72	2,24	PPI	PPI	95	-	-	-	-
	VERNAM	6,72	3,36	PPI	PPI	95	-	-	-	-
	VERNAM	6,72	4,48	PPI	PPI	95	-	-	-	-
	VERNAM	6,72	6,72	PPI	PPI	96	-	-	-	-

Testin tulokset

Tämän keksinnön mukaisilla yhdisteillä on hyvä antidoottiaktiivisuus monilla erilaisilla kasvilajeilla, erityisesti soi-japapukasveilla. Antidoottiyhdisteen käyttö ei pienentänyt rikkaruohoihin kohdistuvaa herbisidivaurioita.

Formulaatiot

Formulaatiolla tarkoitetaan formulantin lisäämistä muotoon, joka voidaan suoraan käyttää kasveille ja rikkaruohoille. Tässä yhteydessä määriteltynä "formulantti" on aine, joka aiotaan formuloida. Formulantti voi olla joko pelkästään antidoottiyhdiste tai herbisidin ja antidootin seos. Formulaation tavoitteena on levittää formulantti kohtaan, johon tavanomaisella menetelmällä halutaan saada herbisidistä selektiivisyyttä. "Kohta" voi olla maa, siemenet, taimet ja kasvusto.

Formulaatiot ovat yleensä pölytteitä, kostutettavia jauheita, rakeita, liuoksia tai emulgoitavia konsentraatioita.

Pölytteet ovat vapaasti valuvia jauheseoksia, jotka sisältävät formulanttia kyllästettynä hiukkasmaisen kantajan päälle. Kantajien hiukkaskoko on tavallisesti välillä noin 30 - 50 mikronia. Sopivista kantajista ovat esimerkkejä talkki, bentoniitti, piimaa ja pyrofylliitti. Seos sisältää 50 % asti formulanttia. Myös kokkaroitumista estäviä aineita ja antistaattisia aineita voidaan lisätä. Pölytteet voidaan levittää puomi- ja käsisisuihkutuslaitteista tai lentokoneista.

Kostutettavat jauheet ovat hienojakoisia seoksia, jotka sisältävät hiukkasmaista kantajaa, joka on kyllästetty formulantilla, ja lisätty yhtä tai useampaa pinta-aktiivista ainetta. Pinta-aktiivinen aine edistää jauheen nopeaa dispergoitumista vesipitoiseen mediumiin niin, että muodostuu

pysyviä, suihkutettavia suspensioita. Voidaan käyttää monia erilaisia pinta-aktiivisia aineita, esimerkiksi pitkäketjuisia rasva-alkoholeja ja sulfatoitujen rasva-alkoholien alkalimetallisuoloja; sulfonihapon suoloja, pitkäketjuisten rasvahappojen estereitä; ja moniarvoisia alkoholeja, joissa alkoholiryhmät ovat vapaita, suhteellisen pitkäketjuisia omega-substituoituja polyetyleeniglykoleja. Maanviljelysformulaatioihin sopivista pinta-aktiivisista aineista on esitetty luettelo Wade Van Valkenburg'in teoksessa Pesticide Formulations, (Marcel Dekker, Inc., N.Y. 1973), sivuilla 79 - 84.

Rakeet sisältävät formulanttia, joka on kyllästetty inerttiin hiukkasmaiseen kantajaan, jonka hiukkaskoko on halkaisijaltaan noin 1 - 2 mm. Rakeet voivat olla tehdyt suihkuttamalla formulantin liuos haihtuvassa liuottimessa rakeisen kantajan päälle. Rakeiden valmistamiseen sopivista kantajista ovat esimerkkejä savi, vermikuliitti, sahajauho ja rakeinen hiili.

Emulgoitavat konsentraatit muodostuvat formulantin öljyliuoksesta ja emulgointiaineesta. Ennen käyttöä konsentraatti laimennetaan vedellä niin, että muodostuu öljypisaroiden suspendoitu emulsio. Käytetyt emulgointiaineet ovat tavallisesti anionisten ja ei-ionillisten pinta-aktiivisten aineiden seoksia. Emulgoitavaan konsentraattiin voidaan lisätä muita lisäaineita, kuten levitysaineita ja sakeuttimia.

Kun formulantti on antidootin ja herbisidin seos, antidoottiyhdisteen suhde herbisidiyhdisteeseen on yleensä välillä noin 0,001 - 30 paino-osaa antidoottiyhdistettä herbisidiyhdisteen paino-osaa kohti.

Formulaatiot voivat sisältää formulantin ja kantajan tai agenssin lisäksi useita lisäaineita. Näihin kuuluvat inertit ainesosat, laimentavat kantajat, orgaaniset liuottimet,

vesi, öljy ja vesi, vesi öljyemulsioissa, pölytteiden ja rakeiden kantajat ja pinta-aktiiviset kostutus-, dispergointi- ja emulgointiaineet. Ne voivat sisältää myös lannoiteaineita, esimerkiksi ammoniumnitraattia, ureaa ja superfosfaattia. Lisäksi ne voivat sisältää juurtumista ja kasvua edistäviä aineita, esimerkiksi kompostia, lantaa, humusta ja hiekkaa.

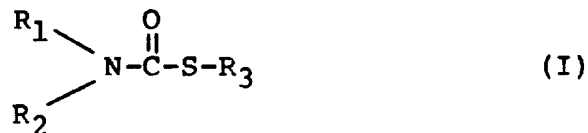
Formulantti voidaan vaihtoehtoisesti levittää maahan liuoksena sopivassa liuottimessa. Näistä formulaatioista usein käytettyjä liuottimia ovat paloöljy, polttoöljy, ksyleeni, öljyjakeet, joiden kiehumisalueet ovat korkeampia kuin ksyleenin, ja runsaasti metyloituja naftaleeneja sisältävät öljyjakeet. Nestemäiset liuokset, kuten pölytteet voidaan levittää suihkuttamalla puomi- ja käsिसuihkutuslaitteista tai lento-koneista.

Patenttivaatimukset

1. Herbisidisesti selektiivinen dinitrofenoli-seos,

t u n n e t t u siitä, että seos sisältää:

(a) herbisidisesti tehokkaan määrän tiokarbamaattiyhdistettä, jonka kaava I on



jossa

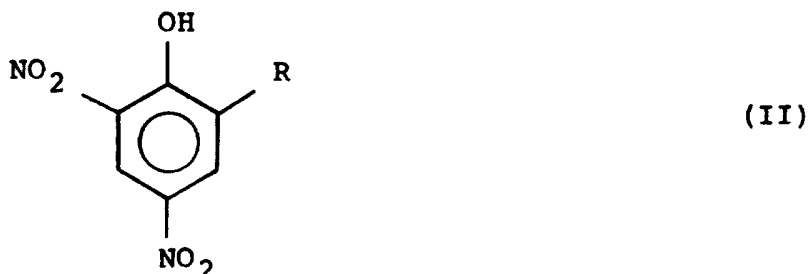
R_1 on 1-6 hiiliatominen alkyyli;

R_2 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1-6 hiiliatominen alkyyli ja sykloheksyyli; tai

R_1 ja R_2 muodostavat erottamattomat osat yhdestä 4-10 hiiliatomisesta alkyleenirenkaasta, ja

R_3 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1-6 hiiliatominen alkyyli, halogeenialkyyli, jossa halogeeni on valittu kloorista, bromista ja jodista ja alkyyliässä on 1-6 hiiliatomia, 2-6 hiiliatominen alkenyyli, halogeenialkenyyli, jossa halogeeni on valittu kloorista, bromista ja jodista ja alkenyyliässä on 2 - 6 hiiliatomia, bentsyyli, ja halogeenisubstituoitu bentsyyli, jossa halogeeni on valittu kloorista, bromista ja jodista; ja

(b) fytotoksittoman, antidoottisesti tehokkaan määrän dinitrofenoliyhdistettä, jonka kaava II on



jossa R on valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety ja 1-4 hiili-atominen alempi alkyyli.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kaavassa II R on vety.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kaavassa II R on metyyli.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kaavassa I R_1 , R_2 ja R_3 ovat kaikki propyylejä.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kaavassa I sekä R_1 että R_2 ovat propyylejä ja R_3 on etyyli.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kaavassa I sekä R_1 että R_2 ovat butyylejä ja R_3 etyyli.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että kaavassa I R_1 on etyyli, R_2 on butyyli ja R_3 on propyyli.

8. Menetelmä herbisidisen selektiivisyyden tuottamiseksi, t u n n e t t u siitä, että levitetään kohtaan, johon selektiivisyys halutaan, seosta, joka sisältää:
(a) herbisidisesti tehokkaan määrän tiokarbamaattiyhdistettä, jonka kaava I on



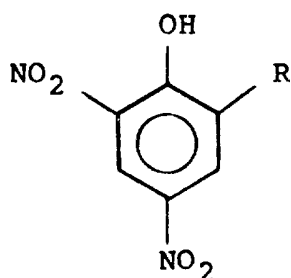
jossa R_1 on 1-6 hiiliatominen alkyyli;

R_2 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1-6 hiiliatominen alkyyli ja sykloheksyyli; tai

R_1 ja R_2 muodostavat erottamattomat osat yhdestä 4-10 hiiliatomisesta alkyleenirenkaasta;

R_3 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1-6 hiiliatominen alkyyli, halogeenialkyyli, jossa halogeeni on valittu kloorista, bromista ja jodista ja alkyylissä on 1-6 hiiliatomia, 2-6 hiiliatominen alkenyyli, halogeenialkenyyli, jossa halogeeni on valittu kloorista, bromista ja jodista ja alkenyyliässä on 2-6 hiiliatomia, bentsyyli, ja halogeenisubstituoitu bentsyyli, jossa halogeeni on valittu kloorista, bromista ja jodista; ja

(b) fytotoksittoman, antidoottisesti tehokkaan määrän yhdistettä, jonka kaava II on



(II)

jossa

R on valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety ja 1-4 hiiliatominen alempi alkyyli.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kaavassa II R on vety.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kaavassa II R on metyyli.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 8, 9 tai 10 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että kaavassa I R_1 , R_2 ja R_3 ovat kaikki propyylejä.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 8, 9 tai 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavassa I sekä R_1 että R_2 ovat propyylejä ja R_3 on etyyli.

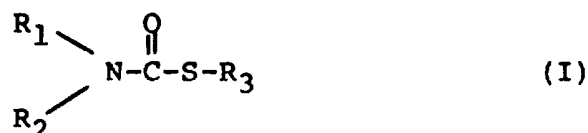
13. Jonkin patenttivaatimuksen 8, 9 tai 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavassa I sekä R_1 että R_2 ovat butyylejä ja R_3 on etyyli.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 8, 9 tai 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaavassa I R_1 on etyyli, R_2 on butyyli ja R_3 on propyyli.

Patentkrav

1. Herbicidiskt selektiv dinitrofenolblandning, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att blandningen innehåller:

(a) en herbicidiskt effektiv mängd tiokarbamatförening med
formeln I



där

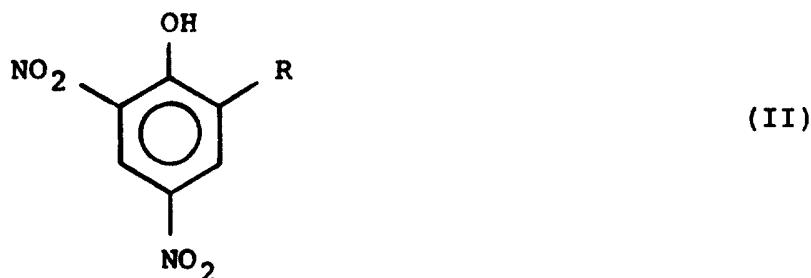
R_1 är alkyl med 1-6 kolatomer;

R_2 har valts ur en grupp bestående av alkyl med 1-6 kolatomer och cyklohexyl; eller

R_1 och R_2 bildar oskiljaktliga delar av en enda alkylenring med 4-10 kolatomer, och

R_3 har valts ur en grupp bestående av alkyl med 1-6 kolatomer, halogenalkyl där halogen har valts bland klor, brom, och jod och alkyl har 1-6 kolatomer, alkenyl med 2-6 kolatomer, halogenalkenyl där halogen har valts bland klor, brom och jod och alkenyl har 2-6 kolatomer, benzyl, och halogensubstituerad benzyl, där halogen har valts bland klor, brom och jod och

(b) en icke fytotoxisk, antidotiskt effektiv mängd dinitrofenolförening med formeln II



där R har valts ur en grupp bestående av väte och lägre alkyl med 1-4 kolatomer.

2. Blandning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att i formeln II R är väte.

3. Blandning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att i formeln II R är metyl.

4. Blandning enligt något av patentkraven 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att i formeln I R_1 , R_2 och R_3 alla är propyler.

5. Blandning enligt något av patentkraven 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att i formeln I både R_1 och R_2 är propyler och R_3 är etyl.

6. Blandning enligt något av patentkraven 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att i formeln I både R_1 och R_2 är butyler och R_3 är etyl.

7. Blandning enligt något av patentkraven 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att i formeln I R_1 är etyl, R_2 är butyl och R_3 är propyl.

8. Förfarande för att producera herbicidisk selektivitet, k ä n n e t e c k n a t därav, att på det område selektivitet önskas, sprids en blandning innehållande:

(a) en herbicidalt effektiv mängd tiokarbamatförening med formeln I



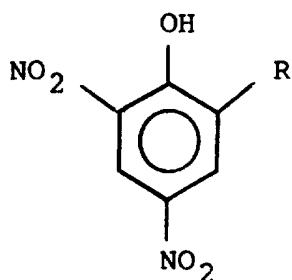
där R_1 är alkyl med 1-6 kolatomer;

R_2 valts ur en grupp bestående av alkyl med 1-6 kolatomer och syklohexyl; eller

R_1 och R_2 bildar oskiljaktliga delar av en enda alkylring med 4-10 kolatomer;

R_3 har valts ur en grupp bestående av alkyl med 1-6 kolatomer, halogenalkyl, där halogen valts bland klor, brom och jod och alkyl har 1-6 kolatomer, alkenyl med 2-6 kolatomer, halogenalkenyl där halogen har valts bland klor, brom och jod och alkenyl har 2-6 kolatomer, benzyl, och halogensubstituerad benzyl, där halogen valts bland klor, brom och jod; och

(b) en icke fytotoxisk, antidotiskt effektiv mängd förening med formeln II



(II)

där

R har valts ur en grupp bestående av väte och lägre alkyl med 1-4 kolatomer.

9. Förfarande enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att i formeln II R är väte.

10. Förfarande enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att i formeln II R är metyl.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 8, 9 eller 10,

k ä n n e t e c k n a t därav, att i formeln I R_1 , R_2 , och R_3 alla är propyler.

12. Förfarande enligt något av patentkraven 8, 9 eller 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att i formeln I R_1 och R_2 är propyler och R_3 är etyl.

13. Förfarande enligt något av patentkraven 8, 9 eller 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att i formeln I R_1 och R_2 är butyler och R_3 är etyl.

14. Förfarande enligt något av patentkraven 8, 9 eller 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att i formeln I R_1 är etyl, R_2 är butyl och R_3 är propyl.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 073 796 (45 1 9/20).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ranska-Frankrike(FR) 1 159 289 (A 01 n).
USA(US) 2 841 483 (71-122).