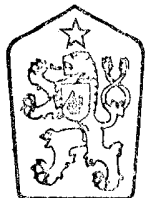


POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

209937
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 26 09 79

(21) (PV 6507-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 29 09 78
[A 7031/78] Rakousko

(40) Zveřejněno 31 03 81

(45) Vydáno 15 06 84

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/58

(72)

Autor vynálezu

WITTMANN ERWIN dr., DISKUS ALFRED dr., LINZ a AUER ENGELBERT
ing., LEONDING (Rakousko)

(73)

Majitel patentu

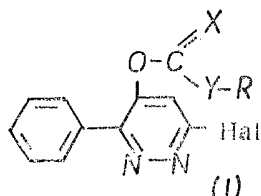
CHEMIE LINZ AKTIENGESELLSCHAFT, LINZ (Rakousko)

(54) Herbicidní prostředek

1

Vynález se týká nové herbicidní kombinace účinných látek, která sestává z již známého derivátu fenylypyridazinu a rovněž již známého 2-[[4-chlor-6-(ethylamino)-s-triazin-2-yl]amino]-2-methylpropionitrilu a která má zvláště vysoký selektivní a synergický účinek při potírání plevelů. Dále se vynález týká způsobu potírání plevelů, zejména obtížně potíratelných plevelů v rostoucích kulturách obilovin.

Je již známo (srov. rakouský patentní spis č. 326 409), že fenylypyridaziny obecného vzorce I



v němž

Hal znamená atom chloru nebo atom bromu,

R znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu,

X znamená atom kyslíku nebo atom síry a

2

Y znamená atom síry, přičemž v případě, že X znamená atom síry, může symbol Y znamenat také kyslík, mají herbicidní vlastnosti a vyznačují se dobrou snášitelností četnými uživatelskými rostlinami, kromě jiných také kulturami obilovin.

Zejména O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-oktyl)thiokarbonát se uvádí jako prostředek k potírání plevelů v kulturách obilovin a kukuřice (srov. Diskus a další, Proc. 9th British Weed Control Conf. 1976, Vo. 2, str. 717).

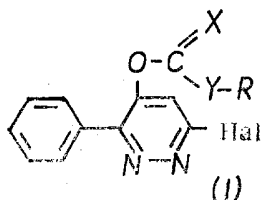
Fenylypyridaziny podle shora uvedeného vzorce potírají široké spektrum plevelů. Při praktickém použití na polních pozemcích se však ukázalo, že některé druhy plevelů, jako například rmen (*Anthemis arvensis*) a ptačinec žabinec (*Stellaria media*) vyžadují relativně vysokých dávek účinné látky pro účinné potírání. Je tomu tak zejména v případě, kdy se plevele vyskytují v pokročilém vývojovém stádiu. Tak má často v době aplikace herbicidu postřikem svízel přitula (*Galium aparine*) vyvinuty již postranní výhonky, ptačinec žabinec (*Stellaria media*) se nachází zpravidla ve stádiu krátce před květem a rmen (*Anthemis arvensis*) má také většinou již vytvořeno více než 10 pravých listů. Za těchto podmínek je pro dostatečné vyhubení plevelů zapotřebí vyšších

dávek než při modelových pokusech ve skleníku.

Dále je z rakouského patentního spisu č. 271 087 známo, že 2-[[4-chlor-6-(ethylamino)-s-triazin-2-yl]amino]-2-methylpropionitril („Cyanazine“) může sloužit v kulturách obilovin při postemergentní aplikaci jako herbicid. Dávkování se však musí udržovat v relativně nízkých mezích (0,25 až 0,5 kg účinné látky/ha), protože vyšší množství mohou poškozovat také užitkové rostliny. V těchto nízkých dávkách jsou však některé druhy plevelů, zejména svízel přitula (*Galium aparine*), což je hospodářsky nejvýznamnější plevel v kulturách obilovin, zcela nedostatečně nebo vůbec nepotírány.

Nyní bylo zjištěno, že směsi účinných látek ze skupiny fenylpyridazinů obecného vzorce I, zejména O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-oktyl)thiokarbonát s 2-[[4-chlor-6-(ethylamino)-s-triazin-2-yl]amino]-2-methylpropionitrilem („Cyanazine“) skýtají stupeň herbicidního účinku, který značně převyšuje stupeň účinku, který se dal očekávat ze součtu účinků obou jednotlivých složek. Jedná se tedy o potencování herbicidních vlastností ve smyslu synergismu. Tento synergický efekt u směsi uvedených účinných látek nebylo možno nikterak předpokládat a nutno jej pokládat za vysloveně překvapující.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž herbicidní prostředek, který spočívá v tom, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



v němž

Hal znamená atom chloru nebo atom bromu,

R znamená přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu,

X znamená atom kyslíku nebo atom síry a

Y znamená atom síry, přičemž v případě, že X znamená atom síry, může Y znamenat také atom kyslíku, ve směsi s 2-[[4-chlor-6-(ethylamino)-s-triazin-2-yl]amino]-2-methylpropionitrilem, přičemž molární poměr sloučenin obecného vzorce I ku 2-[[4-chlor-6-(ethylamino)-s-triazin-2-yl]amino]-2-methylpropionitrilu se pohybuje v rozmezí od 0,38 : 1 do 9,5 : 1.

Tímto zvýšeným stupněm herbicidního účinku uvedené směsi účinných látek, značně převyšujícím pouhý součet účinku, se dosahuje značných technických výhod. Na jedné straně je tak možno značně snížit aplikovanou množství jednotlivých složek na jed-

notku ošetřované plochy, na straně druhé se pak mohou podstatně lépe než dosud potírat plevely, které dosud nebylo možno na polním pozemku žádným z obou typů účinných látek dostatečně potírat.

Ze sloučenin vzorce I skýtají v kombinaci s kyanaziny velmi dobré výsledky následující sloučeniny:

O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-propyl)thiokarbonát,

O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-butyl)thiokarbonát,

O-[3-fenyl-6-brompyridazin-4-yl]-S-(n-butyl)thiokarbonát,

O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-dodecyl)thiokarbonát.

Zvláště výhodná je kombinace O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-oktyl)thiokarbonátu („Pyridate“) a kyanazinu.

Kombinaci účinných látek podle vynálezu lze převádět na obvyklé prostředky, jako jsou roztoky, emulze, disperze, prášky, pasty a granuláty. Tyto prostředky se vyrábějí známým způsobem, například smísením účinných látek s plnidly, tedy s kapalnými rozpouštědly a/nebo pevnými nosnými látkami, popřípadě za použití povrchově aktivních prostředků, tj. emulgátorů a/nebo smáčedel a dispergátorů. Pro zvláště vhodné prostředky na bázi smáčitelných prášků přicházejí jako plnidla a jako nosné látky v úvahu v podstatě: kamenné moučky, jako kaoliny, jíly, mastek, křídly a synteticky vyrobené vysocedisperzní kyseliny křemičité. Jako smáčedla a dispergátory jsou vhodné ionogenní a neionogenní tensidy, jako natriumdialkylarylsulfonáty, natriumalkylarylsulfonáty, natriumalkylsulfáty, natriumalkylarylsulfáty, deriváty polyoxyethylenu; sodná sůl oleylmethyltauridu, sodné soli kondenzačních produktů fenolsulfonové kyseliny, kondenzační produkty natriumalkylnaftalensulfonátů a formaldehydu a práškové sulfátové odpadní louhy obsahující lignin.

Kombinace účinných látek podle vynálezu může být formulována například jako smáčitelný prášek podle následující receptury:

účinná látka vzorce I	12 až	45 %
kyanazin	3 až	20 %
smáčedlo a dispergátor	5 až	15 %
inertní plnidla a nosné látky		do 100 %

Tento prostředek se za účelem aplikace suspenduje ve vodě. Může obsahovat také další známé účinné látky, jako herbicidy, fungicidy a regulátory růstu rostlin.

Aplikace kombinace podle vynálezu jako herbicidního prostředku je možná v řadě kultur, jako například v kulturách obilovin nebo kukuřice. Aplikace se provádí postemergentně.

Aplikované množství kombinace účinných látek se může měnit v určitém rozmezí. To- to aplikované množství kombinace účinných látek závisí na jejím složení a na způsobu zaplevelení. Obvykle se účinná látka obecného vzorce I používá v množství 0,25 až 1,5 kg/ha a kyanazin se k ní přidává v množství 0,1 až 0,4 kg/ha.

Zvláště výhodné je použití prostředků podle vynálezu v kulturách obilovin, přičemž se používá účinné látky vzorce I v množství 0,5 až 1,5 kg/ha a účinné látky kyanazinu v množství 0,1 až 0,4 kg/ha. Použije-li se O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-oktyl)thiokarbonátu v kombinaci s kyanazinem, pak se kombinuje účelně 0,5 kg/ha s nejméně 0,3 kg/ha kyanazinu, aby se dosáhlo dostatečného vyhubení 3 druhů plevelů, tj. *Galium aparine*, *Stellaria media* a *Anthemis arvensis*.

Zvláště příznivé je množství 0,75 kg/ha O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-6-yl]-S-(n-oktyl)thiokarbonátu v kombinaci s 0,3 kg/ha kyanazinu, čímž se dosáhne 100% herbicidního účinku v případě *Galium aparine* a *Stellaria media* a také účinek vůči rmenu (*Anthemis arvensis*) je zcela uspokojivý.

Zvolí-li se naproti tomu O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-oktyl)thiokarbonát v množství 1 kg/ha, pak postačí již 0,2 kg/ha kyanazinu, k velmi dobrému až výtečnému vyhubení všech 3 plevelů. Zvýší-li se použité množství O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-oktyl)thiokarbonátu na 1,5 kg/ha, pak postačí již 0,1 kg/ha kyanazinu, aby se dosáhlo zřetelného synergického efektu, například v případě rmenu (*Anthemis arvensis*).

Zvláště příznivé je při potírání plevelů v kulturách obilovin aplikované množství 1 kg/ha O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-oktyl)thiokarbonátu a 0,2 až 0,3 kg/ha kyanazinu.

Synergický účinek směsí účinných látek je ilustrován následujícími příklady. K výpočtení synergického efektu se vycházelo z toho, že čistě součtový efekt se vypočítá podle následujícího vzorce:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

(podle Limpel, L. P., Schuldt, P. H., Lamort, D., 1962, Weed control by dimethyl tetra-chloroterephthalate and in certain combinations, Proc. NewCC 6: 48—53, s odvoláním na Gowing, D. P. 1960, Comments on tests of herbicide mixtures, Weeds 8: 379—391.

E = očekávaný herbicidní účinek (při součtovém účinku) [% zničení plevelu] po aplikaci $A + B$ při $p + q$ kg/ha,

X = účinek [%] při použití účinné látky A v množství p kg/ha,

Y = účinek [%] při použití účinné látky B v množství q kg/ha.

Převyšuje-li experimentálně nalezená hodnota hodnotu vypočtenou podle shora uvedeného vzorce, pak dochází k synergismu, a je-li tato hodnota nižší, pak dochází k antagonismu.

Z výsledků v tabulkách 1 až 3 vyplývá zcela zřetelně, že téměř ve všech případech je u kombinací účinných látek I + II herbicidní účinek [% vyhubení] značně vyšší, než jsou hodnoty očekávané (vypočtené) podle čistě součtového účinku.

Praktické využití synergismu v míře zde ukázané je mimořádně vysoké. Jak známo, bazíruje schéma hodnocení E. W. R. C. herbicidního účinku na přibližné exponenciální funkci mezi stupněm účinku [% vyhubení] a dotyčnou číselnou hodnotou (popřípadě hodnocením) tak, že v praktickém rozsahu mezi 85 a 100% vyhubením se hodnocení provádí podstatně diferencovaněji, než v hospodářsky nezajímavém rozsahu mezi 0 a 85% vyhubením (srov. tabulku 4).

Posun stupně účinku do horního rozsahu je tudíž podstatně důležitější než do spodního rozsahu. Zlepšení stupně účinku například z 95 % na 100 % (+ 5 %) odpovídá zlepšení hodnocení o dva stupně, zatímco posunu stupně účinku například ze 70 na 80 % (+ 10 %) odpovídá v hodnocení pouze jeden stupeň a má prakticky malý význam (jak 70% tak i 80% vyhubení se hodnotí ještě jako nedostatečné).

Jak je patrné z příkladu 4, bylo však zejména v rozmezí mezi 85% a 100% vyhubením plevelů zjištěno ve všech případech synergické zvýšení účinku v hospodářsky významném měřítku.

Příklad 1

Do mísiče se předloží 82 g kyanazinu, 20 gramů natriumdiakylarylsulfonátu, 40 g sodné soli oleylmethyltauridu, 48 g křídly (provenience Champagne) a 410 g vysoce disperzní kyseliny křemičité a tato směs se míchá po dobu 5 minut. Potom se za intenzivního míchání nechá během 20 minut přitéci 400 g pyridátu. Po přidání se směs míchá dále ještě 5 až 10 minut a potom se rozemele na vhodném mlýnu. Takto získaná směs se za účelem aplikace suspenduje ve vodě a aplikuje se postřikem na kultury.

Příklad 2

Do mísiče se předloží 376 g vysocedisperzní kyseliny křemičité. Za intenzivního míchání se během 20 minut pomocí trysky přivede 357 g pyridátu a potom se přidá 147 g kyanazinu, 50 g natriumlaurylsulfátu, 50 g sodné soli kondenzačních produktů fenol-sulfonové kyseliny a 20 g křídly (provenience Champagne) a směs se míchá 10 minut. Konečně se směs rozemele ve vhodném mlý-

nu. Takto získaná směs se za účelem aplikace suspenduje ve vodě a aplikuje se postříkem na kultury.

Příklad 3

Do mísiče se na 334 g vysoce disperzní kyseliny křemičité během 15 až 20 minut pomocí trysky nastříká 334 g pyridátu. K tomuto 50% meziproductu se přidá 103 g kyanazinu, 40 g natriumdodecylbenzensulfonátu, 30 g sodné soli ligninsulfonové kyseliny, 29 g vysoce disperzní kyseliny křemičité a 130 g křídly (provenience Champagne), směs se důkladně promísí a potom se rozele v mlýnu. Takto získaná směs se za účelem aplikace suspenduje ve vodě a suspenze se aplikuje na kultury postříkem.

Analogickým způsobem se mohou připravovat směsi kyanazinu s:

O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-propyl)thiokarbonátem,

O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-butyl)thiokarbonátem,

O-[3-fenyl-6-brompyridazin-4-yl]-S-(n-butyl)thiokarbonátem a

O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-dodecyl)thiokarbonátem.

Příklad 4

Na polní pokusné ploše se odděleně podle druhů zasejí plevel:

rmen rolní (Anthemis arvensis)
svízel přitula (Galium aparine)

ptačinec žabinec (Stellaria media).

Po vzejití plevelů, kdy se tyto plevele nacházejí v onom vývojovém stadiu, ve kterém se obvykle potírají v kulturách obilovin herbicidy, se postříkem aplikují účinné složky podle předloženého vynálezu v různých množstvích samotné a ve směsi na parcely o ploše vždy 1 m². O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-oktyl)thiokarbonát se používá ve formě následujícího prostředku:

50 hmotnostních % uvedené účinné látky
2 hmotnostní % natrium alkylarylsulfonátu
4 hmotnostní % sodné soli oleylmethyltauridu a

44 hmotnostních % kyseliny křemičité.

2-[[4-chlor-6-(ethylamino)-s-triazin-2-yl]-amino]-2-methylpropionitril se používá ve formě prostředku následujícího složení:

50 hmotnostních % účinné látky,
40 hmotnostních % kaolinu,
10 hmotnostních % smáčedla a dispergátoru.

Po 4 týdnech se plevel, který ještě zbyl na parcelách, opět odděleně podle druhů, sklídí a zjistí se hmotnost takto sklizeného čerstvého plevelu. Stejným způsobem se provede sklizeň plevelu na neošetřených kontrolních parcelách a zjistí se hmotnost. Zbytkové zaplevelení na neošetřených parcelách se srovnává se zaplevelením na neošetřených parcelách a tímto způsobem se vypočte herbicidní účinek (v %) (% vyhubení plevelu). Tyto hodnoty se potom v případě aplikace kombinace zkoumají podle vzorce (Limpel a další) na případnou přítomnost synergického efektu.

Tabulka 1

Herbicidní účinek (procento vyhubení plevelu)

	kg účinné látky/ha	Anthemis arvensis nalezeno	Galium aparine nalezeno	Stellaria media nalezeno
O-(3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl)- -(n-oktyl)thiokarbonát = I	0,25	14	38	12
	0,50	44	66	60
	0,75	55	75	76
	1,00	70	91	82
	1,50	83	97	98
2-(4-chlor-6-ethylamino-s-triazin-2- -ylamino)-2-methylpropionitril = II	0,10	20	43	10
	0,20	43	70	35
	0,30	60	76	63
	0,40	78	79	78

Tabulka 2

Herbicidní účinek (procento vyhubení plevelů)

kg účinné látky/ha	nalezeno	Anthemis arvensis		Galium aparine		Stellaria media	
		vypočteno (E)	rozdíl mezi vypočteno a nalezeno	nalezeno	vypočteno (E)	rozdíl mezi vypočteno a nalezeno	vypočteno (E)
I + II	0,25	39	+	80	65	+	21
	+ 0,10	58	-	86	82	+	43
	+ 0,20	77	-	91	85	+	68
	+ 0,30	91	-	90	87	+	81
I + II	0,50	51	-	89	81	+	64
	+ 0,10	68	-	95	90	+	74
	+ 0,20	84	+	99	92	+	85
	+ 0,30	93	+	99	93	+	91
I + II	0,75	60	-	93	86	+	79
	+ 0,10	88	+	99	93	+	85
	+ 0,20	94	+	100	94	+	91
	+ 0,30	98	+	100	95	+	95
	+ 0,40		+			+	

Tabulka 3

Herbicidní účinek (procento vyhubení plevelů)

kg účinné látky/ha	nelezeno	Anthemis arvensis		Galium aparine		Stellaria media	
		vypočteno [E]	rozdíl mezi vypočteno a nalezeno	nalezeno	vypočteno [E]	rozdíl mezi vypočteno a nalezeno	vypočteno [E]
I + II	1,0	76	+ 12	97	95	+ 2	84
	+ 0,1	88	+ 12	97	95	+ 2	+ 11
	+ 0,2	99	+ 16	99	98	+ 1	+ 11
	+ 0,3	96	+ 8	100	98	+ 2	+ 6
	+ 0,4	100	+ 7	100	99	+ 1	+ 4
I + II	1,5	86	+ 10	100	98	+ 2	99
	+ 0,1	96	+ 6	100	99	+ 1	100
	+ 0,2	96	+ 7	100	99	+ 1	100
	+ 0,3	100	+ 4	100	99	+ 1	100
	+ 0,4	100	+ 4	100	99	+ 1	100

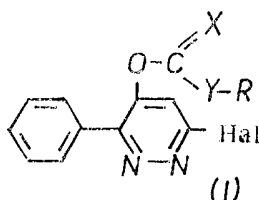
Tabulka 4

Schéma, podle kterého se provádí hodnocení (E. W. R. C.)

hodnocení číselná hodnota	vyhubení plevelů	účinek prostředku
1	100%	výtečný
2	97,5%	velmi dobrý
3	95%	dobrý
4	90%	dostatečný
5	85%	ještě dostatečný
6	75%	nedostatečný
7	65%	nízký
8	32,5%	velmi nízký
9	0	žádný

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



v němž

Hal znamená atom chloru nebo atom bromu,

R znamená přímou nebo rozvětvenou al-

kylovou skupinu s 1 až 18 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu,

X znamená atom kyslíku nebo atom síry a Y znamená atom síry, přičemž v případě, že symbol X znamená atom síry, může symbol Y znamenat také kyslík, ve směsi s 2-[[4-chlor-6-(ethylamino)-s-triazin-2-yl]-amino]-2-methylpropionitrilem, přičemž molární poměr sloučenin obecného vzorce I ku 2-[[4-chlor-6-(ethylamino)-s-triazin-2-yl]amino]-2-methylpropionitrilu se pohybuje v rozmezí od 0,38 : 1 do 9,5 : 1.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje O-[3-fenyl-6-chlorpyridazin-4-yl]-S-(n-oktyl)-thiokarbonát ve směsi s 2-[[4-chlor-6-(ethylamino)-s-triazin-2-yl]amino]-2-methylpropionitrilem.