NORGE
(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 149796

[C] (45) PATENT MEDDELT
27. JUNI 1984

(51) Int. Cl.³ A 01 N 43/36, 57/20

(21) Patentsøknad nr. 800520
(22) Inngivelsesdag 25.02.80
(24) Løpedag 25.02.80
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. -
(86) Internasjonal inngivelsesdag -
(85) Videreføringsdag -
(41) Alment tilgjengelig fra 27.08.80
(44) Utlegningsdag 19.03.84

(71)(73) Søker/Patentthaver STAUFFER CHEMICAL COMPANY,
Nyala Farm Road,
Westport, CT 06880, USA.

(72) Oppfinner GERALD HERMAN THIELE, Sunnyvale, CA,
DAVID LEE STAMP, Albion, NE, USA.

(74) Fullmektig Cand.mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

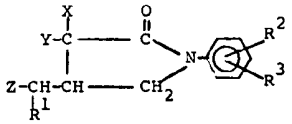
(30) Prioritet begjært 26.02.79, 17.01.80, USA,
nr 015553, 108602.

(54) Oppfinnelsens benevnelse HERBICIDE PREPARATER INNEHOLDENDE ET PYRROLIDON OG EN FOSFONSYRE.

(57) Sammendrag

Synergistisk, herbicid aktivitet oppvises av preparater bestående av følgende to bestanddeler:

a) et pyrrolidon med formelen:



hvor X er hydrogen, klor eller metyl; Y er hydrogen, klor eller brom; Z er klor eller brom; R^1 er hydrogen eller C_1-C_4-alkyl; R^2 er hydrogen, halogen, C_1-C_4-alkyl, acetyl, trifluormetyl, nitro, cyano, C_1-C_4-alkoksy, C_1-C_4-alkyltio, C_1-C_4-alkylsulfinyl, C_1-C_4-alkylsulfonyl, trifluormetylsulfinyl, trifluormetylsulfonyl, pentafluorpropionamido eller 3-metylureido; og R^3 er hydrogen, C_1-C_4-alkyl, klor eller trifluormetyl; og

b) en fosfonsyre med formelen:

hvor R^4 er C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-halogenalkyl eller $-CH_2NHCH_2COOH$, i et vektforhold mellom a) og b) på fra ca. 0,1:1 til ca. 20:1.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

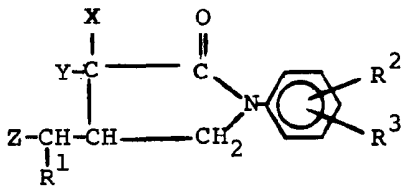
Beskyttelse av avlinger mot ugress og annen vegetasjon som hemmer avlingsveksten ved å forbruke dyrkings-jord eller -næringsstoffer, er et stadig tilbakevendende problem i landbruket. For å hjelpe til med bekjempelse av dette problem har forskere på området syntetisk kjemi fremstilt en stor mangfoldighet av kjemikalier og kjemiske preparater som er effektive for bekjempelse av slik uønsket vekst. Kjemiske herbicider av mange typer er omtalt i litteraturen og et stort antall er i bruk kommersielt.

I mange tilfeller har det vist seg at aktive herbicider er mer effektive i kombinasjon enn når de anvendes enkeltvis. Dette resultat kalles ofte "synergisme", siden kombinasjonen oppviser et potens- eller aktivitets-nivå som overstiger det som kunne ventes, basert på kjennskapet til aktiviteten til de enkelte bestanddeler. Foreliggende oppfinnelse har sitt grunnlag i oppdagelsen av at visse pyrrolidoner og visse fosfonsyrer, som allerede er kjente for sin herbicide aktivitet, oppviser denne synergistiske effekt når de anvendes i kombinasjon.

De to klasser av forbindelser som danner den kombinasjon som er foreliggende oppfinnelses gjenstand, er hver for seg kjent på fagområdet som herbicider. Pyrrolidoner er beskrevet som herbicider i US-patent 4.110.105, og fosfonsyrer er likeledes beskrevet i US-patenter 3.853.530, 3.799.758 og 3.929.450, så vel som i en rekke andre referanser, omfattende Maynard et al., "Organophosphorus Compounds. I. 2-Cloro-alkylphosphonic Acids as Phosphorylating Agents", Aust. J. Chem., 16, 596-608 (1963) og Yang, "Ethylene Evolution From 2-Chloroethylphosphonic Acid", Plant Physiol., 44, 1203-1204 (1969).

Det er nå funnet at synergisme ved bekjempelse av uønsket vegetasjon oppvises av preparater som består av eller som aktiv bestanddel inneholder en blanding av følgende to bestanddeler:

a) et pyrrolidon med formelen:



(I)

hvor

X er hydrogen, klor eller metyl;

Y er hydrogen, klor eller brom;

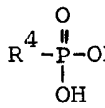
Z er klor eller C_1-C_4-alkyl;

R^1 er hydrogen eller C_1-C_4-alkyl;

R^2 er hydrogen, halogen, C_1-C_4-alkyl, acetyl, trifluormetyl, nitro, cyano, C_1-C_4-alkoksy, C_1-C_4-alkyltio, C_1-C_4-alkylsulfinyl, C_1-C_4-alkylsulfonyl, trifluormetyltio, trifluormetylsulfinyl, trifluormetylsulfonyl, pentafluorpropionamido eller 3-metylureido; og

R^3 er hydrogen, C_1-C_4-alkyl, klor eller trifluormetyl; og

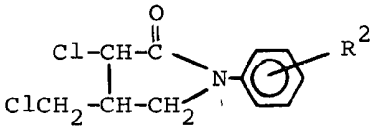
b) en fosfonsyre med formelen:



(II)

hvor R^4 er C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-halogenalkyl eller $-CH_2NHCH_2COOH$.

I preparatene ifølge foreliggende oppfinnelse er pyrrolidoner med følgende formel foretrukket:



hvor R^2 er trifluormetyl eller cyano.

Uttrykket "alkyl" slik det brukes her, omfatter både lineære og forgrenede grupper. Karbonatomområdene skal inkludere både de øvre og nedre grenser.

Uttrykkene "synergisme" og "synergistisk" brukes her for å meddele det resultat som observeres når en kombinasjon av herbicider oppviser en aktivitet som er større enn den som kombinasjonen skulle ventes å gi på basis av aktivitetene til hvert herbicid når de anvendes enkeltvis.

Uttrykket "herbicid" brukes her for å betegne en forbindelse som bekjemper eller minsker veksten av planter. Uttrykket "herbicid effektiv mengde" brukes her for å angi den mengde av en slik forbindelse eller den kombinasjon av slike forbindelser som er i stand til å gi en slik bekjempende eller minskende effekt. Bekjempende eller modifiserende effekt omfatter alle avvikelser fra naturlig

utvikling, f.eks. avlivning, forsinkelse, bladfelling, uttørking, regulering, hemming, rotskuddsdannelse, stimulering, bladbrenning, dvergvekst og lignende. Uttrykket "planter" skal omfatte spirende frø, spirende småplanter og etablert vegetasjon, og omfatte røtter og deler over marken.

I preparatene ifølge oppfinnelsen ligger det vektforhold mellom pyrrolidon og fosfonsyre ved hvilket den herbicide respons er synergistisk innenfor området fra 0,1:1 til 20:1, fortrinnsvis 0,1:1 til 10:1.

Applikasjonsmengder vil avhenge av de ugress som skal bekjempes og graden av ønsket bekjempelse. Generelt er preparatene ifølge oppfinnelsen mest effektive når de anvendes i en mengde av 0,011 til 56 kg aktiv ingrediens pr. hektar, fortrinnsvis 0,11 til 28 kg pr. hektar.

Eksempler på pyrrolidoner som kan anvendes i foreliggende oppfinnelse er:

1-fenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-fenyl-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-(2',6'-dimetylfenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-klorfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-p-klorfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-trifluormetylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-fenyl-3-klor-3-metyl-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-(3',4'-diklorfenyl)-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-trifluormetylfenyl-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-trifluormetylfenyl-3-klor-3-metyl-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-p-tolyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-fluorfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-trifluormetyl-3-brom-4-brom-metyl-2-pyrrolidon
1-(3',4'-diklorfenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-nitrofenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-(3',5'-diklorfenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-trifluormetylfenyl-3-klor-4-(1'-kloretyl)-2-pyrrolidon
1-m-cyanofenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-(3',5'-diklorfenyl)-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-trifluormetylfenyl-3,3-diklor-4-(1'-kloretyl)-2-

pyrrolidon
1-m-cyanofenyl-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-(3'-trifluormetyl-4'-klorfenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-(3'-trifluormetyl-4'-klorfenyl)-3,3-diklor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-trifluormetyltiofenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-metyltiofenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-trifluormetylsulfinylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-metylsulfinylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-metylsulfonylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-trifluormetylsulfonylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-(3',5'-bis-trifluormetylfenyl)-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-metoksyfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-acetylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-tolyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-trifluormetylfenyl-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-bromfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-o-klorfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-jodfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-p-metoksyfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-o-trifluormetylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
1-m-pentafluorpropionamidfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
cis-1-m-trifluormetylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon
trans-1-m-trifluormetylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon

Disse og andre pyrrolidoner som kan anvendes, kan fremstilles ved hjelp av de fremgangsmåter som er beskrevet i US-patent 4.110.105

Eksempler på substituerte fosfonsyrer som kan anvendes i foreliggende oppfinnelse er:

metylfosfonsyre
etylfosfonsyre
propylfosfonsyre
butylfosfonsyre
t-butylfosfonsyre
s-butylfosfonsyre
2-kloretylfosfonsyre
2-brometylfosfonsyre
N-fosfonmetylglycin

Disse og andre substituerte fosfonsyrer som kan anvendes, kan fremstilles ved hjelp av de fremgangsmåter som er beskrevet i US-patent 3.799.758 og den artikkel av Maynard et al. som er nevnt ovenfor.

Følgende eksempler viser ytterligere den synergistiske, herbicide respons på foreliggende preparater.

Eksempel 1

Dette eksempel viser den synergistiske respons for 1-m-trifluormetylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon og 2-kloretylfosfonsyre ved kombinert anvendelse på forskjellige ugress etter spiring.

Flate kar av aluminium som målte 15,2 x 22,9 x 7 cm ble fylt til en dybde av 5,0 cm med leiretilsatt sandjord som inneholdt 50 ppm av hver av det kommersielle fungicide cis-N[(triklormetyl)tio]-4-cykloheksan-1,2-dikarboksimid ("Captan") og 18-18-18 gjødsel (prosent av N-P_2O_5-K_2O på vektbasis). Flere rader ble laget på tvers av bredden av hvert kar og i hver rad ble det sådd frø av en enkelt ugressart. Ugressartene omfatter gult storrgress (Cyperus esculentus), svartsøtvier (Solanum nigrum), "Johnsongress", en durraart (Sorghum halepense), floghavre (Avena fatua), "velvetleaf" (Abutilon theoprasti), piggeple (Datura stramonium) og ettårig ormevindel (Ipomoea purpurea). Tilstrekkelig frø ble sådd til å gi ca. 20 til 50 småplanter pr. rad etter spiring avhengig av plantenes størrelse. Karene ble så plassert i drivhus i 2 uker, hvor de ble vannet regelmessig.

Ved slutten av denne periode ble bladene på de spirede plantene påsprøytet vandige løsninger av testforbindelsene. Mengdene som ble påsprøytet var slik at mengden av hver test-

forbindelse pr. kar tilsvarte den ønskede applikasjonsmengde i kg/hektar. I kontrollkar ble testforbindelsene applisert alene i forskjellige mengder, mens det i testkarene ble applisert løsninger som inneholdt begge forbindelser. Ytterligere kar som ikke ble behandlet i det hele tatt, ble brukt som standard for å måle graden av ugressbekjempelse i de behandlede karene.

Tre uker etter behandlingen ble kontroll- og test-karene sammenlignet med standarden og hver rad ble bedømt visuelt og uttrykt i prosent bekjempelse varierende fra 0 til 100%, idet 0% representerer den samme vekstgrad som samme rad i standarden og 100% representerer fullstendig avliving av alt ugress i raden. Alle typer av planteskader ble tatt i betraktning.

Resultatene av disse tester er oppført i tabell I i kolonnene headet med symbolet "O" (hvilket angir de "observerte" resultater). Disse resultater sammenlignes med de ventede resultater, som fremgår av kolonnene som er headet med symbolet "E", oppnådd fra bekjempelsesdataene ved å bruke Limpel's formel (Limpel et al., 1962, "Weed Control by Dimethylchloroterephtalate Alone and in Certain Combinations", Proc. NEWCC, vol. 16, sidene 48-53):

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

hvor X = observert prosent skade når ett av herbicidene brukes alene, og

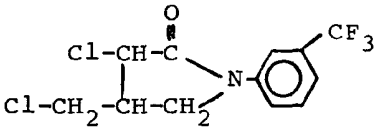
Y = observert prosent skade når det andre herbicidet brukes alene.

En stjerne (*) anvendes for å angi de tester hvor resultatene viser synergisme, d.v.s. hvor de observerte resultater overstiger de ventede resultater. Siden synergisme bare kan fastslås når det ventede resultat er mindre enn 100, blir tester hvor både E- og O-verdiene er 100 latt blanke.

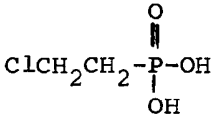
Det er klart fra tabellen at synergisme var meget tydelig over hele det område av anvendelsesmengder som ble testet.

Tabell I

Herbicid synergisme, testresultater

Pyrrolidon: 

applisert etter spiring

Fosfonsyre: 

applisert etter spiring

Appliseringsmengder (kg/Ha)		Prosent bekjempelse - O : observert E : ventet													
		Svart-søtvier		Pigg-eple		"Velvet-leaf"		Storr-gress		Orme-vindel		"Johnson-gress"		Flog-havre	
Pyrrolidon	Fosfon-syre	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E
Kontrolldata:															
0,28	-	20		30		2o		0		0		5		0	
0,55	-	40		65		60		10		10		15		20	
1,1	-	95		100		98		40		30		60		40	
-	0,28	0		0		0		0		0		0		0	
-	0,55	0		0		0		0		0		0		0	
-	1,1	10		30		0		0		0		10		0	
Test-data:															
0,28	0,28	40*	20	100*	30	20*	20	0	0	0	0	0	5	0	0
0,28	0,55	60*	20	100*	30	40*	20	0	0	10*	0	0	5	0	0
0,28	1,1	70*	28	100*	51	100*	20	0	0	20*	0	20*	15	30*	0
0,55	0,28	80*	40	100*	65	85*	60	0	10	20*	10	30*	15	20	20
0,55	0,55	100*	40	100*	65	100*	60	10	10	20*	10	65*	15	25*	20
0,55	1,1	100*	46	100*	76	100*	60	10	10	30*	10	60*	24	30*	20
1,1	0,28	100*	95					40	40	20	30	90*	60	50*	40
1,1	0,55	100*	95					60*	40	25	30	98*	60	100*	40
1,1	1,1	100*	96					65*	40	30	30	98*	64	100*	40

*Synergistisk effekt vist. Åpne felter indikerer 100% bekjempelse i både observerte og ventede resultater, hvilket utelukker vurdering av synergisme.

Eksempel 2

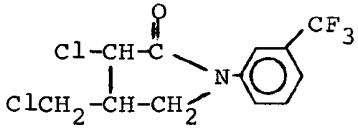
I dette eksempel ble det brukt de samme herbicider som i eksempel 1. Her ble imidlertid pyrrolidonet anvendt som førspiringspreparat: det ble påsprøytet på jordoverflaten på samme dag som ugressfrøene ble sådd, d.v.s. før ugresset var i stand til å spire fra jorden. Fosfonsyren ble applisert etter spiringen som i eksempel 1. Appliseringsmengdene ble variert noe for å vise et bredere område og skade-vurderingene ble foretatt 4 uker etter såingen istedenfor etter 5. Forøvrig var fremgangsmåten identisk med den i eksempel 1.

Resultatene fremgår av tabell II, hvor en sterk grad av synergisme er tydelig ved høyere anvendelsesmengder.

Tabell II

Herbicid synergisme, testresultater

Pyrrolidon:



applisert før spiring

Fosfonsyre: $ClCH_2CH_2-P(=O)(OH)-OH$

applisert etter spiring

Appliseringsmengder (kg/ha)		Prosent bekjempelse - O : observert E : ventet													
		Svart-søtvier		Pigg-eple		"Velvet-leaf"		Storr-gress		Orme-vindel		"Johnson-gress"		Flog-havre	
Pyrrolidon	Fosfon-syre	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E
Kontrolldata:															
0,0688	-	0		0		10		0		0		10		0	
0,138	-	30		20		30		0		10		20		10	
0,28	-	50		60		65		10		40		30		20	
-	0,55	0		0		0		0		0		0		0	
-	1,1	0		0		0		0		0		0		0	
-	2,2	0		0		0		0		0		0		0	
Test-data:															
0,0688	0,55	0	0	0	0	10	10	0	0	0	0	0	10	0	0
0,0688	1,1	0	0	0	0	10	10	0	0	0	0	0	10	0	0
0,0688	2,2	0	0	0	0	10	10	0	0	0	0	0	10	0	0
0,138	0,55	30	30	20	20	30	30	0	0	10	10	10	20	10	10
0,138	1,1	30	30	20	20	30	30	0	0	10	10	10	20	10	10
0,138	2,2	30	30	20	20	30	30	0	0	10	10	10	20	10	10
0,28	0,55	100*	50	60	60	100*	65	10	10	40	40	100*	30	30*	20
0,28	1,1	100*	50	65*	60	100*	65	10	10	40	40	100*	30	60*	20
0,28	2,2	100*	50	70*	60	100*	65	10	10	40	40	100*	30	65*	20

*Synergistisk effekt vist.

Eksempel 3

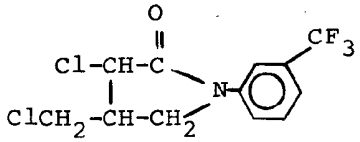
Dette eksempel demonstrerer den synergistiske respons på 1-m-trifluormetylfenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon og N-fosfonometylglycin ved kombinert etterspiringspåføring.

Ugressartene som ble brukt i denne test omfattet "shattercane" (Sorghum bicolor) og ettårig raigress (Lolium multiflorum) så vel som gult storrgress, floghavre, durra-arten "Johnsongrass" (Sorghum halepense) og ettårig ormevindel som er oppført tidligere i eksempel 1. Fiberkar ble brukt istedenfor aluminiumkar. Det spirende ugress ble behandlet 3 uker etter såingen og skadebedømmelse ble foretatt 4 uker senere. Forøvrig var fremgangsmåten den samme som i eksempel 1.

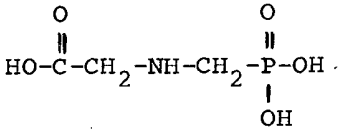
Resultatene vises i tabell III, hvor det er tydelig sterk synergisme i mange av testene.

Tabell III

Herbicid synergisme, testresultater

Pyrrolidon: 

applisert etter spiring

Fosfonsyre: 

applisert etter spiring

Appliseringsmengder (kg/ha)		Prosent bekjempelse - O : observert E : ventet											
		"Shatter-cane"		Storr-gress		Rai-gress		Orme-vindel		Flog-havre		"Johnson-gress"	
Pyrrolidon	Fosfonsyre	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E
Kontrolldata:													
0,138	-	10		0		0		0		10		30	
0,28	-	20		0		30		0		60		40	
0,55	-	30		10		65		0		70		60	
-	0,138	0		70		40		0		0		0	
-	0,28	0		70		60		0		30		0	
-	0,55	65		80		90		30		60		0	
Test-data:													
0,138	0,138	10	10	30	70	40	40	0	0	40*	10	100*	30
0,138	0,28	0	10	75*	70	70*	60	20*	0	100*	37	100*	30
0,138	0,55	50	69	75	80	95*	90	60*	30	100*	64	100*	30
0,28	0,138	20	20	50	70	70*	58	60*	0	100*	60	100*	40
0,28	0,28	20	20	60	70	95*	72	60*	0	100*	72	60*	40
0,28	0,55	60	72	70	80	98*	93	100*	3o	100*	84	70*	40
0,55	0,138	40*	30	80*	76	70	79	40*	0	100*	70	100*	60
0,55	0,28	30	30	60	76	70	86	50*	0	100*	79	60	60
0,55	0,55	40	76	98*	84	99*	97	75*	30	100*	88	100*	60

*Synergistisk effekt vist.

Eksempel 4

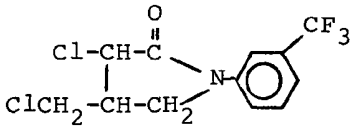
De samme herbicider som ble testet i eksempel 3 ble testet med de data som er vist i dette eksempel, idet hovedforskjellen er at pyrrolidonet ble applisert før spiringen istedenfor etter spiringen sammen med fosfonsyren. Den sistnevnte ble applisert 2 uker etter såing, og skadebedømmelse ble foretatt 2 uker senere. Fremgangsmåten var forøvrig identisk med den i eksempel 1.

Resultatene fremgår av tabell IV, hvor synergisme angis ved alle appliseringsmengder.

Tabell IV

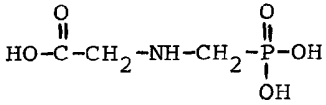
Herbicid synergisme, testresultater

Pyrrolidon:



applisert før spiring

Fosfonsyre:



applisert etter spiring

Appliseringsmengder (kg/ha)		Prosent bekjempelse - O : observert E : ventet													
		Svart-søtvier		Pigg-eple		"Velvet-leaf"		Storr-gress		Orme-vindel		"Johnson-gress"		Flog-havre	
Pyrrolidon	Fosfon-syre	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E
Kontrolldata:															
0,0688	-	0		0		10		0		0		10		0	
0,138	-	30		20		30		0		10		20		10	
0,28	-	50		60		65		10		40		30		20	
-	0,138	30		20		0		10		10		0		0	
-	0,28	60		30		20		20		15		10		0	
-	0,55	100		50		100		40		30		60		100	
Test-data:															
0,0688	0,138	75*	30	20	20	0	10	10	10	10	10	10	10	10	0
0,0688	0,28	100*	60	30	30	40*	28	30*	20	10	15	15	19	40	0
0,0688	0,55			60*	50			50*	40	40*	30	60	64	65	100
0,138	0,138	100*	51	20	36	20	30	10	10	10	19	40*	20	20*	10
0,138	0,28	100*	72	30	44	60*	44	40*	20	20	24	60*	28	40*	10
0,138	0,55			100*	60			90*	40	30	37	85*	68		
0,28	0,138	100*	65	40	68	100*	65	30*	19	40	46	100*	30	100*	20
0,28	0,28	100*	85	50	72	100*	72	60*	28	50*	49	100*	37	95*	20
0,28	0,55			60	80			75*	46	60*	58	100*	72		

*Synergistisk effekt vist. Åpne felter indikerer 100% bekjempelse i både observerte og ventede resultater, hvilket utelukker vurdering av synergisme.

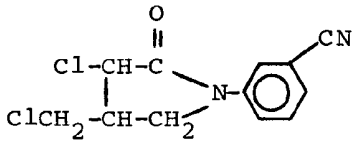
Eksempel V

De tester som vises i dette eksempel ble kjørt med 1-m-cyanofenyl-3-klor-4-klormetyl-2-pyrrolidon og N-fosfonometylglycin. Ugressartene omfattet "Watergrass" (Echinochloa crusgalli), "foxtail" (Setaria viridis) i tillegg til floghavre, gult storrgress, ettårig ormevindel og ettårig raigress som er testet tidligere, i fiberkar. Ugresset ble behandlet ti dager etter såing, og skadebedømmelse ble foretatt 17 dager senere. Siden testene ble utført i vintersesongen, opptrådte lave vekstrater hvilket gjorde sammenligninger med standarden vanskelige. Synergisme fremgår imidlertid i mange av testresultatene, som er oppført i tabell V.

Tabell V

Herbicid synergisme, testresultater

Pyrrolidon:



applisert etter spiring

Fosfonsyre: $HO-C(=O)-CH_2-NH-CH_2-P(=O)(OH)-OH$

applisert etter spiring

Appliseringsmengder (kg/ha)		Prosent bekjempelse - O : observert E : ventet											
		Flog-havre		"Water-grass"		Storr-gress		Orme-vindel		Rai-gress		"Foxtail"	
Pyrrolidon	Fosfon-syre	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E
Kontrolldata:													
0,068	-	0		0		0		0		0		0	
0,138	-	0		0		0		0		0		0	
0,28	-	0		0		0		0		0		30	
-	0,138	0		0		0		0		0		50	
-	0,28	0		0		0		0		0		65	
-	0,55	0		0		20		10		0		75	
Test-data:													
0,068	0,138	0	0	0	0	0	0	10*	0	0	0	40	50
0,068	0,28	0	0	0	0	40*	0	20*	0	20*	0	65*	60
0,068	0,55	0	0	20*	0	60*	20	30*	10	40*	0	75	75
0,138	0,138	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	50
0,138	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	50	60
0,138	0,55	0	0	0	0	20	20	10	10	10*	0	60	75
0,28	0,138	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30	65
0,28	0,28	0	0	0	0	10*	0	20*	0	10*	0	60	76
0,28	0,55	0	0	40*	0	60*	20	30*	10	30*	0	100*	83

*Synergistisk effekt vist.

Preparatene ifølge oppfinnelsen er anvendbare som herbicider som oppviser synergistisk aktivitet ved bekjempelse av uønsket vegetasjon. Preparatene kan sammensettes på samme måte som herbicider generelt sammensettes. Forbindelsene kan appliseres enten separat eller kombinert som del av et to-delt herbicid system.

Hensikten med preparatet er å applisere det på det sted der bekjempelse er ønsket ved hjelp av en hensiktsmessig metode. "Stedet" kan omfatte, jord, frø, småplanter og vegetasjon.

Preparatene vil vanligvis inneholde flere additiver. Blant disse er noen inerte ingredienser og fortynningsmiddelbærere som f.eks. organiske løsningsmidler, vann, olje og vann, vann-i-olje-emulsjoner, bærere bestående av støv og granuler, og overflateaktive, fukte-, dispergerings- og emulgeringsmidler.

Gjødningsstoffer, f.eks. ammoniumnitrat, urea og superfosfat kan også tilsettes.

Hjelpestoffer for rotsetting og vekst, f.eks. kompost, gjødsel, humus, sand o.s.v., kan likeledes tilsettes.

Preparatene er vanligvis støv, fuktbare pulvere eller løsninger av emulgerbare konsentrater.

Støv er fritt-strømmende pulverpreparater som inneholder den herbicide forbindelsen impregnert på en partikkelformig bærer. Partikkelstørrelsen for bæreren er vanligvis i det omtrentlige område 30 til 50 mikron. Eksempler på egnede bærere er talk, bentonitt, diatoméjord og pyrofyllitt. Midler mot sammenbakning og antistatiske midler kan om ønskes tilsettes. Preparatet inneholder generelt opp til 50% aktiv ingrediens. Støv kan, på samme måte som flytende preparater, appliseres for hånd eller med kraft-spreder eller fly.

Fuktbare pulvere er findelte preparater omfattende en partikkelformig bærer som er impregnert med den herbicide forbindelse og i tillegg inneholder en eller flere overflateaktive forbindelser. Det overflateaktive middel fremmer rask dispergering av pulveret i det vandige medium slik at det dannes stabile, sprøytbare suspensjoner. En lang rekke overflateaktive midler kan brukes, f.eks. langkjedete fettalkoholer; salter av sulfonsyrer; estere av langkjedete fettsyrer og polyhydriske alkoholer hvor alkoholgruppene er fri, omega-substi-

tuerte polyetylenglykoler med relativt lang kjedelengde. En liste over overflateaktive midler som er egnet for anvendelse i landbrukspreparater kan finnes i Wade Van Valkenburg, Pesticide Formulations, (Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1973) på sidene 79-84.

Granuler omfatter det herbicide preparat impregnert på en partikkelformig, inert bærer med en partikkelstørrelse på ca. 1 til 2 millimeter i diameter. Granulene kan fremstilles ved å sprøyte en løsning av den aktive ingrediens i et flyktig løsningsmiddel på den granulære bæreren. Egnede bærere ved fremstilling av granuler omfatter leire, vermikulitt, sagmugg, granulært karbon, o.s.v.

De herbicide preparater kan også appliseres på jorden i form av en løsning i et egnet løsningsmiddel. Løsningsmidler som ofte anvendes i herbicide preparater omfatter paraffin, brenselolje, xylen, petroleumfraksjoner som koker i området ovenfor xylenets kokepunkt, og aromatiske petroleumfraksjoner som er rike på metylerte naftalener.

Emulgerbare konsentrater består av en oljeløsning av herbicidet sammen med et emulgeringsmiddel. Før bruk blir konsentratet fortynnet med vann slik at det dannes en suspendert emulsjon av oljedråper. De emulgeringsmidler som brukes er vanligvis en blanding av anioniske og ikke-ioniske overflateaktive midler. Andre additiver som f.eks. spredemidler og klebemidler kan innblandes i det emulgerbare konsentrat.

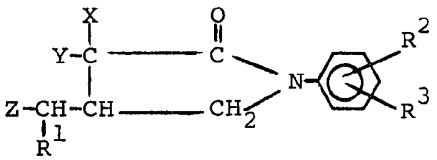
Det er ikke nødvendig at preparatene blandes med jordpartiklene. Etter applisering ved hjelp av de ovenfor diskuterte metoder, kan preparatene distribueres under overflaten til en dybde av minst 12 mm ved hjelp av konvensjonelle midler som f.eks. "discing", harving eller blanding.

Preparatene ifølge oppfinnelsen kan også appliseres ved tilsetning til vanningsvann som tilføres til den mark som skal behandles. Denne applikasjonsmetode muliggjør inntrengning av preparatene i jorden når vannet absorberes der.

P a t e n t k r a v

1. Herbicid preparat, k a r a k t e r i s e r t v e d at det består av eller som aktiv bestanddel inneholder en blanding av:

a) et pyrrolidon med formelen:



hvor

X er hydrogen, klor eller metyl;

Y er hydrogen, klor eller brom;

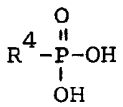
Z er klor eller brom;

R^1 er hydrogen eller C_1-C_4-alkyl;

R^2 er hydrogen, halogen, C_1-C_4-alkyl, acetyl, trifluormetyl, nitro, cyano, C_1-C_4-alkoksy, C_1-C_4-alkyltio, C_1-C_4-alkylsulfinyl, C_1-C_4-alkylsulfonyl, trifluormetyltio, trifluormetylsulfinyl, trifluormetylsulfonyl, pentafluorpropionamido eller 3-metylureido; og

R^3 er hydrogen, C_1-C_4-alkyl, klor eller trifluormetyl; og

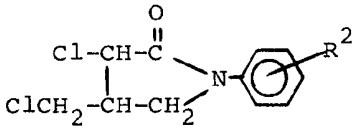
b) en fosfonsyre med formelen:



hvor R^4 er C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-halogenalkyl eller $-CH_2NHCH_2COOH$ i et vektforhold mellom a) og b) på fra 0,1:1 til 20:1.

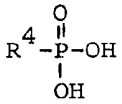
2. Herbicid preparat ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den består av eller inneholder en blanding av:

a) et pyrrolidon med formelen:



hvor R^2 er trifluormetyl eller cyano, og

b) en fosfonsyre med formelen:



hvor R^4 er C_1-C_4-alkyl, C_1-C_4-halogenalkyl eller $-CH_2NHCH_2COOH$ i et vektforhold mellom a) og b) på fra 0,1:1 til 20:1.

3. Preparat ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at vektforholdet mellom a) og b) er fra 0,1:1 til 10:1.

4. Preparat ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^2 er m-trifluormetyl og R^4 er 2-kloretyl.

5. Preparat ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^2 er m-trifluormetyl og R^4 er $-CH_2NHCH_2COOH$.

6. Preparat ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^2 er m-cyano og R^4 er 2-kloretyl.

7. Preparat ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at R^2 er m-cyano og R^4 er $-CH_2NHCH_2COOH$.