

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 813670 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 813670

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 18.11.1981

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 18.11.1981

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 20.05.1982

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

19.11.1980 US 207,991 19.10.1981 US 312,251

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Stauffer Chemical Company, Westport, Conn., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Pallos, Ferenc M., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Lin, Kang-Chi, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Green, Laddie Lee, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Aryylisulfonyyliureakarbamaatit ja - tiolokarbamaatit ja niiden suolat: Herbisidiantidootit.

Arylsulfonylureakarbamat och - tiolokarbamat och deras salter: Herbicidantidoter.

Aryylisulfonyyliureakarbamaatit ja -tiolikarbamaatit ja niiden suolat: herbicidiantidootit. - Arylsulfonylureakarbamat och -tiolkarbamat och deras salter: herbicidantidoter.

Tämä hakemus on jatkoa hakemuksellemme 207,991, jätetty 19.11.1980.

Vaikkakin monien herbisidien tiedetään olevan välittömästi toksisia monille rikkaruohotuholaisille, tiedetään, että monien herbisidien vaikutus tärkeisiin kasviviljelmiin on joko epäselektiivinen tai ei riittävän selektiivinen. Monet herbisidit vahingoittavat siten kotrolloitavien rikkaruohojen lisäksi enemmän tai vähemmän myös toivottuja viljeltyjä kasveja. Näin on asianlaita monilla herbisidiyhdisteillä, jotka ovat menestyneet kaupallisesti ja joita on kaupallisesti saatavissa. Näitä herbisidityyppejä ovat esimerkiksi triatsiinit, ureajohdokset, halogenoidut asetanilidit; karbamaatit, tiolikarbamaatit, tiolikarbamaattisulfoksidit, pyrrolidinonit ja vastaavat. Näistä yhdisteistä on eräitä esimerkkejä kuvattu US-patenteissa 2,891,855, 2,913,237, 3,037,853, 3,175,897, 3,185,720, 3,198,786, 3,442,945, 3,582,314, 3,780,090, 3,952,056 ja 4,110,105.

Erityisen sopimaton ja valitettavaa on erilaisten herbisidien viljeltyyn satoon sivuvaikutuksenaan kohdistama vaurio. Kun suositelluilla määrillä maaperässä kontrolloidaan leveälehtisiä rikkaruohoja ja ruoholajeja, satokasvien esimerkiksi vaikeana epämuodostumisena tai kitukasvuisuutena esiintyvät vauriot alentavat satoa. Hyviä selektiivisiä herbisidejä etsitään yhä.

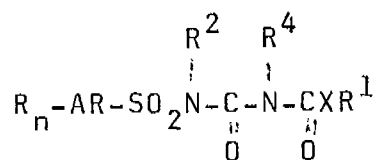
Aikaisemmin on jo kuvattu yrityksiä välttää tämä ongelma. US-patenteissa 3,131,509 ja 3,564,768 on kuvattu satokasvin siemenien käsittely tietyillä "hormonaalisilla" antagonistiaineilla. Näissä aikaisemmissa menetelmissä ovat suoja-

aineet sekä herbisidi hyvin spesifisiä tietyille viljellyille kasvilajeille tai luonteeltaan antagonistisia aineita.

Aikaisemmat antagonistiset aineet eivät ole olleet kovinkaan menestyksellisiä. Edellä mainituissa patenteissa on erityisesti annettu esimerkkejä sellaisesta siementen käsittelystä ja kuvattu tätä käsittelyä, jossa käytetään eri kemialliseen luokkaan kuuluvia yhdisteitä, jotka eivät viittaa oheisen keksinnön suuntaan.

Viljeltyjä satokasveja on havaittu voitavan suojata diolikarbamaattityyppisten herbisidien, tiolikarbamaattisulfoksidi-tyyppisten herbisidien tai halogeeniasetanilidityyppisten herbisidien ja vastaavien aiheuttamaa vauriota vastaan ja tätä vauriota on havaittu voitavan myös pienentää, kun tiolikarbamaattityyppisiä herbisidejä, tiolikarbamaattisulfoksidi-tyyppisiä herbisidejä tai halogeeniasetanilidi-tyyppisiä herbisidejä levitetään eri tavoilla joko yksinään tai seoksina tai yhdistelminä muiden yhdisteiden kanssa. Vaihtoehtoisesti voidaan myös oleellisesti lisätä satokasvien sietokykyä näille herbisideille lisäämällä maahan aryylisulfonyyliurea-tyyppistä antidoottiyhdistettä.

Oheinen keksintö sisältää siis myös kaksiosaisen herbisidisysteemin, joka oleellisesti sisältää ensimmäisenä osana yhtä tai useampaa edellä mainittua herbisidiä ja toisena osana tämän tehokasta antidoottiyhdistettä, joka vastaa seuraavaa kaavaa



jossa X on happi tai rikki; n on kokonaisluku 0 - 3;

R on 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 1-4-hiiliatominen alempi alkoksi, 1-4-hiiliatominen alempi alkyylitio,

halogeeni, trifluorimetyyli, syano, nitro ja alempi alkyylisulfonyyli;

R^4 on vety tai 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 2-6-hiiliatominen alempi alkoksialkyyli, fenyyli ja kloorifenyyli;

R^2 on vety, 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 2-6-hiiliatominen alkoksialkyyli ja fenyyli;

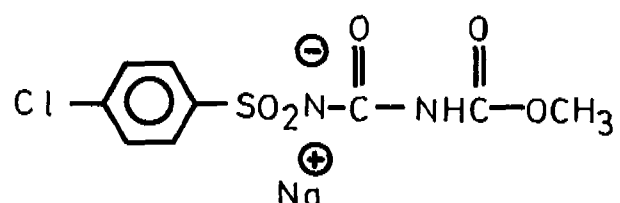
R^1 on 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 3-6-hiiliatominen alkenyyli; 3-6-hiiliatominen alkynyyli, 1-4-hiiliatominen halogeenialkyyli, 2-6-hiiliatominen alkoksialkyyli, 1-fenyylipropenyyli, bentsyyli, klooribentsyyli, 3-6-hiiliatominen halogeenialkyyli, fenyyli ja alkyylisubstituoitu fenyyli, jossa alkyylisosassa on 1 - 4 hiiliatomia; ja

AR on fenyyli, bentsyyli, naftyyli tai pyridyyli tai styryyli; ja niiden suoloja epäorgaanisen emäksen kanssa, kuten natrium-, kalium-, ammoniumsuoloja ja niiden muita epäorgaanisia suoloja ja suoloja orgaanisen emäksen kanssa valittuna ryhmästä, johon kuuluvat aniliini, p-toluidiini, bentsyyliamiini, allyyliamiini, diallyyliamiini, triallyyliamiini, alkyyliamiini, dialkyyliamiini, trialkyyliamiini, tetra-alkyyliammonium, etyyliaminoetyyli, alkanoliamiini, dialkanoliamiini, trialkanoliamiini, kinoliini, isokinoliini, etyleenidiini, bentsyyli-triallyyliammonium, koliini, hydratsiini, N,N-dialkyylihydratsiini, morfoliini ja tribentsyyliamiini.

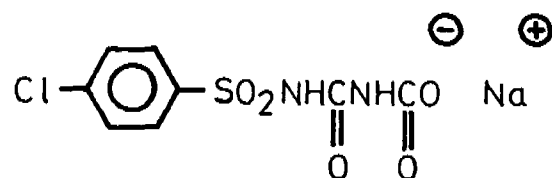
Nimityksellä "suola" tai "sen suolat" tarkoitetaan niitä yhdisteitä, jotka on saatu saattamalla tämän keksinnön mukainen yhdiste reagoimaan epäorgaanisen tai orgaanisen emäksen kanssa. Epäorgaanisia emäksiä ovat natriumhydroksidi, natriumkarbonaatti, kaliumkarbonaatti, kaliumhydroksidi, ammoniumhydroksidi, fosfonium- tai sulfoniumemäkset ja vastaavat vedessä tai metanoli- tai etanoliliuottimissa. Orgaanisia emäksiä ovat mm. trialkyyliamiinit, dibentsyyli-

amiinit, kvaternääriset orgaaniset emäkset, substituoidut ammoniumemäkset, oksoniumemäkset, muut amiinit, mukaanlukien alkyylisubstituoidut, alkanolisubstituoidut, alkenyylisubstituoidut, bentsyylisubstituoidut, seka-bentsyylialkyyli- substituoidut diamiinit, koliinit, ammoniumit, kinoliini, morfoliini, hydratsiini ja substituoitu hydratsiini ja vastaavat.

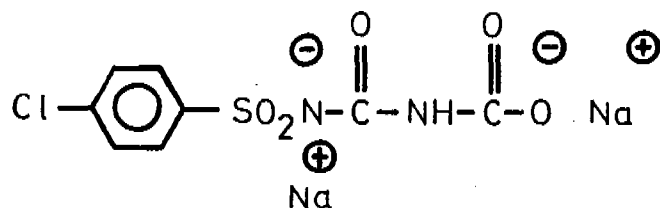
Tämän keksinnön mukaisilla yhdisteillä on useita "happamia" kohtia, jotka voivat reagoida epäorgaanisen tai orgaanisen emäksen kanssa. Hakemuksessa on kauttaaltaan käytetty yleistä nimitysmenettelyä sulfonamidisuolasta, esimerkiksi



ja karbamiinihapon tai karboksyylihapon suolasta, esimerkiksi



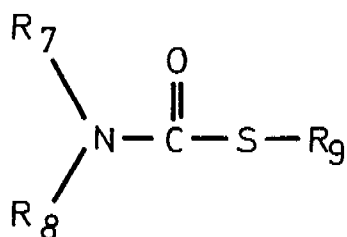
Käyttämällä emäksen ja sulfonyyliurean mooliekvivalenttien suhdetta 2:1 on mahdollista saada sulfonamidisuolan ja karbamiinihapon tai karboksyylihapon suolan yhdistetty suola tai kaksoissuola, kuten



Esimerkin vuoksi mainittakoon, että keksinnössä käytetty aktiivinen tiolikarbamaatti-herbisidi voi olla: EPTC, S-etyylidi-isobutyylitiolikarbamaatti, S-propyylidipropyyli-tiolikarbamaatti, S-2,3,3-triklooriallyyliidi-isopropyyli-tiolikarbamaatti, S-etyylisykloheksyylietyylitiolikarbamaatti, S-etyyliheksahydro-1H-atsepiini-1-karbotioaatti, S-4-klooribentsyylietyylitiolikarbamaatti ja niiden yhdistelmät.

Nimitykset "alempi alkyyli" ja "alkyyli" käsittävät tämän ryhmän suoraketjuiset ja haaraketjuiset ja sykliset substituentit; esimerkiksi metyyli, etyyli, n-propyyli, isopropyyli, n-butyli, isobutyli, pentyyli, isopentyyli, sek-pentyyli, tert-butyli, n-heksyyli, isoheksyyli, syklopropyyli, syklobutyli, sykloheksyyli ja vastaavat; nimitys "alempi alkoksi" käsittää tämän ryhmän suoraketjuiset ja haaraketjuiset substituentit; esimerkiksi metoksi, etoksi, n-propoksi, isopropoksi, n-butoksi, isobutoksi, pentoksi, isopentoksi, sek-butoksi, sek-pentoksi, tert-butoksi, n-heksoksi, isoheksoksi ja vastaavat; nimitys "alkynyli" sisältää tämän tyyppiset substituentit, joilla on suora tai haarautunut ketju ja joissa on vähintään yksi kolmoissidos; esimerkiksi 1-propynyli, 2-propynyli, 1-butyynyli, 2-butyynyli, 1-heksynyli, 3-heksynyli ja vastaavat; ja nimitys "alkenyli" sisältää tämän ryhmän substituentit, joilla on suora tai haarautunut ketjukonfiguraatio ja joissa on ainakin yksi kaksoissidos; esimerkiksi allyyli, metallyyli, etallyyli, 1-butenyyli, 2-butenyyli, 3-butenyyli, 3-metyyli-1-butenyyli, 2-metyyli-3-butenyyli, 1-pentenyyli, 2-pentenyyli, 2-metyyli-1-pentenyyli ja vastaavat. Nimitys "halogeeni" käsittää sellaiset substituentit kuin kloori, bromi, jodi ja fluori sekä niiden mono-, di-, tri- tai tetrasubstituentit ja yhdistelmät.

Oheisen keksinnön mukaiset tiolikarbamaattiherbisidit sisältävät yhdisteitä, joiden kaava on



jossa

R_7 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1-6-hiiliatominen alkyyli ja 2-6-hiiliatominen alkenyyli;

R_8 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1-6-hiiliatominen alkyyli, 2-6-hiiliatominen alkenyyli, sykloheksyyli, fenyyli ja bentsyyli; tai

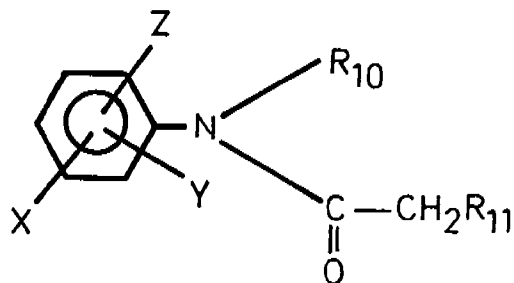
R_7 ja R_8 muodostavat yhdessä typpiätomien kanssa, johon ne ovat kiinnittyneet, 2-9-hiiliatominen substituoidun tai substituomattoman alkyleenirenkaan;

R_9 on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1-6-hiiliatominen alkyyli, 1-6-hiiliatominen halogeenialkyyli, 5-10-hiiliatominen alkenyylirengas, fenyyli, substituoitu fenyyli, bentsyyli ja substituoitu bentsyyli.

Tässä yhteydessä mainittuja tiolikarbamaattisulfoksidi-tyyppisiä herbisidejä ovat ne tiolikarbamaattiherbisidit, jotka on haetetettu US-patenteissa 3,897,492, 3,986,168, 3,896,169 ja 3,989,684 esitetyillä ja kuvatuilla menetelmillä. Nämä patentit on esitetty tässä yhteydessä viitteenä.

Oheisessa keksinnössä käytetyt aktiiviset tiolikarbamaattisulfoksidi-herbisidit voivat olla esimerkiksi seuraavia: S-etyyli-dipropyylitiolikarbamaattisulfoksidi, S-etyylidi-isobutyylitiolikarbamaattisulfoksidi, S-propyylidipropyylitiolikarbamaattisulfoksidi, S-2,3,3-trikloorialkyyli-diisopropyylitiolikarbamaattisulfoksidi, S-etyyliheksahydro-1H-atsepiini-1-karbotioaattisulfoksidi, S-4-klooribentsyyli-dietyylitiolikarbamaattisulfoksidi ja niiden yhdistelmät.

Oheisen keksinnön mukaisiin halogeeniasetanilidiherbisideihin kuuluvat yhdisteet, joiden kaava on



jossa

X, Y ja Z on toisistaan riippumatta valittu ryhmästä, johon kuuluvat vety, 1-4-hiiliatominen alkyyli ja 1-4-hiiliatominen alkoksi;

R₁₀ on valittu ryhmästä, johon kuuluvat 1-6-hiiliatominen alkyyli, 2-10-hiiliatominen alkyylialkoksi, 2-6-hiiliatominen asetoksi ja dioksaani; ja

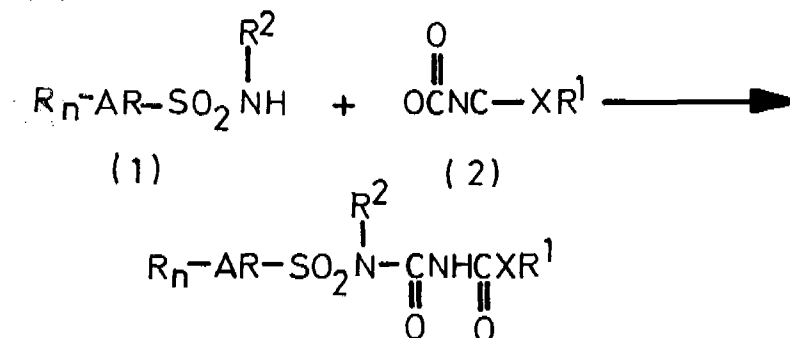
R₁₁ on valittu ryhmästä, johon kuuluvat kloori, bromi ja jodi.

Keksinnössä käytettyjä aktiivisia halogeeniasetanilidiherbisidejä voivat esimerkiksi olla seuraavat: 2-kloori-2',6'-dietyyli-N-(metoksimetyyli)asetanilidi, 2-kloori-2'-metyyli-6'-etyyli-N-(metoksimetyyli)-(2)asetanilidi, 2-kloori-2',6'-dimetyyli-N-(metoksimetyyli)asetanilidi, 2-kloori-2'-metyyli-6'-etyyli-N-(etoksimetyyli)asetanilidi, 2-kloori-N-isopropyyliasetanilidi, 2-kloori-2',6'-dietyyli-N-(n-butoksimetyyli)asetanilidi ja 2-kloori-N-karbetoksimetyyli-2',6'-dietyliasetanilidi.

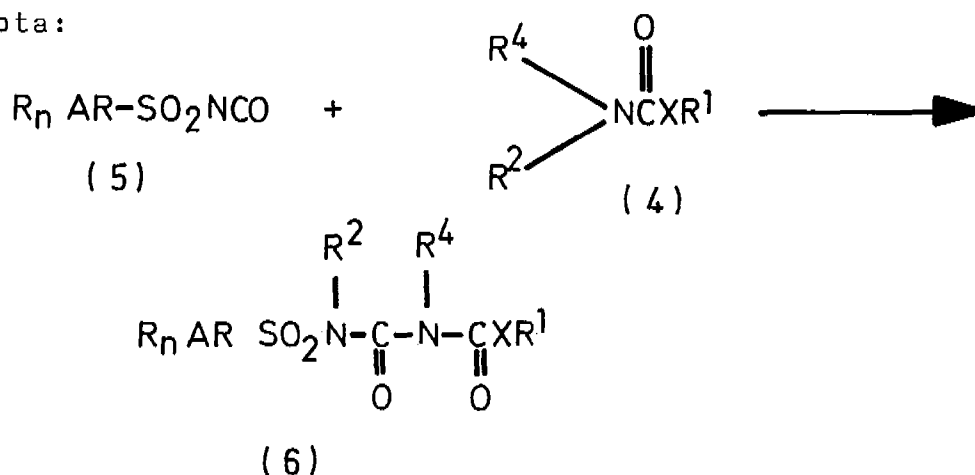
Yleisesti ottaen voidaan oheisen keksinnön mukaiset aktiiviset antidoottiyhdisteet valmistaa seuraavilla menetelmillä.

I. Sopiva substituoitu aryylisulfonamidi (1) saatetaan reagoimaan substituoitua karbamoyyli- tai tiokarbamoyyli-

isosyanaatin (2) kanssa substituoiduksi aryylisulfonyyliureaksi (3). Seuravaa kaavio kuvaa tätä reaktiota:



II. Vaihtoehtoisessa reaktiossa saatetaan substituoitu karbamaatti tai tiolikarbamaatti (4) reagoimaan substituoidun aryylisulfonyyli-isosyanaatin (5) kanssa substituoiduksi aryylisulfonyyliureaksi (6). Seuraava kaavio kuvaa tätä reaktiota:



joissa kaavioissa R, AR, R¹ ja n tarkoittavat samaa kuin edellä.

Reaktiokaavioiden I ja II lähtöaineina käytetyt välituotteet ovat alalla yleisesti tunnettuja. Kuvatut reaktiot I ja II suoritetaan orgaanisen liuottimen, kuten tolueenin tai vastaavan läsnäollessa, milloin hyvä kemiallinen käytäntö näin määrää. Reaktiot ovat joko eksotermisiä, kuten reaktiovaihtoehdossa II tai lämpöä on tuotava, kuten reaktiovaihtoehdossa I. Reaktiolämpötilat voivat vaihdella välillä noin -20 - noin 150°C tai reaktioseoksen

refluksointilämpötila. Reaktiopaine voi olla ilmakehän paine, sitä alhaisempi tai sitä korkeampi. Reaktioiden suorittamisen helppouden kannalta paine on kuitenkin yleensä ilmakehän paine. Reaktioaika riippuu luonnollisesti reaktiokomponenteista ja reaktiolämpötilasta. Reaktioaika on yleensä 0,25 - 24 tuntia riippuen reaktiovaiheista ja -nopeuksista. Reaktion tapahduttua loppuun tuote otetaan talteen erottamalla sivutuotteista ja liuotin poistetaan esimerkiksi suodattamalla tai haihduttamalla tai tislamalla. Rakenne vahvistetaan NMR- tai IR-spektroskopian avulla.

Seuraavissa esimerkeissä on tarkemmin havainnollistettu oheisen keksinnön mukaisia yhdisteitä ja niiden valmistusta. Valmistusesimerkkien jälkeen seuraa taulukko yhdisteistä, jotka on valmistettu tässä yhteydessä kuvatuilla menetelmillä. Niille on annettu yhdistenumerot, joita käytetään tunnistamisen apuna selityksen loppuosassa.

Esimerkki 1

1-(4'-klooribentseenisulfonyyli)-3-metoksikarbonyyliurean valmistus

Metyylikarbamaattia (43,0 g, 0,57 moolia) sekoitettiin 500 ml:aan kuivaa tolueenia. Lisättiin tipottain 4-klooribentseenisulfonyyli-isosyanaattia (125 g, 0,57 moolia), jolloin tapahtui eksoterminen reaktio. Reaktioseos pidettiin 80°C:ssa 1 1/2 tuntia. Sen jälkeen se jäähdytettiin ja sakka poistettiin suodattamalla. Suodatettu aine pestiin tolueenilla ja kuivatettiin. Otsikkoyhdistettä saatiin 159 g, sp. 174 - 175°C.

Esimerkki 2

1-(4'-nitrobentseenisulfonyyli)-3-metoksikarbonyyliurean valmistus

1,2 g (0,012 moolia) metoksykarbonyyli-isosyanaattia lisättiin 4-nitrobentseenisulfonamidiin (2,1 g, 0,01 moolia) 100 ml:ssa kuivaa tolueenia. Lisättiin 3 tippaa pyridiiniä ja seosta refluksoitiin 4 tuntia. Jäähdyttämisen jälkeen sakka erotettiin suodattamalla ja pestiin tolueenilla. Kiinteä aine kuivattiin. Näin saatiin 2,4 g otsikko-yhdistettä, sp. 150 - 158^oC.

Esimerkki 3

Suolojen valmistus

1-(4'-klooribentseenisulfonyyli)-3-metoksykarbonyyliurean natriumsuolat

A. Yksi painoekvivalentti natriumhydroksidia lisättiin yhteen painoekvivalenttiin 1-(4'-klooribentseenisulfonyyli)-3-metoksykarbonyyliureaa vesiliuoksessa. Huoneen lämpötilassa saatiin lähtöyhdisteen mononatrium-karbamiinihapposuolaa.

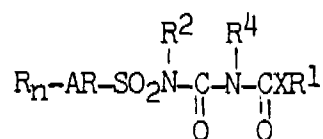
B. yksi mooli 1-(4'-klooribentseenisulfonyyli)-3-metoksykarbonyyliureaa lisättiin yhteen mooliin natriumhydroksidia 5-prosenttisessä metanoliliuoksessa. Seosta sekoitettiin samalla jäähdyttäen jää-vesihauteessa. Liuotin haihdutettiin. Saatiin valkoinen kiteinen tuote, joka oli lähtöyhdisteen natrium-sulfonamidisuola, sp. 220 - 221^oC.

C. Samalla tavoin kuin kohdassa B saatettiin kaliumhydroksidi metanolissa reagoimaan 1-(4'-klooribentseenisulfonyyli)-3-metoksykarbonyyliurean kanssa. Valmistettiin ja eristettiin kalium-sulfonamidisuola, sp. 75 - 85^oC.

D. Trietyyliamiini metanolissa saatettiin reagoimaan samalla tavoin kuin kohdassa B esimerkin 1 mukaisen yhdisteen kanssa. Valmistettiin ja eristettiin trietyyliamiini-sulfonamidisuola, sp. 100 - 113^oC.

E. Ammoniumhydroksidi metanolissa saatettiin reagoimaan esimerkin 1 mukaisen yhdisteen kanssa kohdassa B kuvatulla tavalla. Valmistettiin ja eristettiin ammonium-sulfonamidi-suola, sp. 92 - 98°C.

TAULUKKO I



Yhdiste							Fysikaalinen vakio
n o	R _n	AR	R ⁴	X	R ¹	R ₂	sp. tai n _D ³⁰
1	4-Cl	fenyyli	H	S	n-C ₄ H ₉	H	88-92°C
2	-	fenyyli	H	O	CH ₃	H	puolikiinteä*
3	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	H	174-175°C
4	4-Cl	fenyyli	H	O	C ₂ H ₅	H	104-107°C
5	4-Cl	fenyyli	H	O	t-C ₄ H ₉	H	96-100°C
6	4-Cl	fenyyli	H	O	1-C ₃ H ₇	H	82-95°C
7	4-CH ₃	fenyyli	H	O	CH ₃	H	138-140°C
8	4-CH ₃	fenyyli	H	O	C ₂ H ₅	H	156-157
9	4-CH ₃	fenyyli	H	O	1-C ₃ H ₇	H	140-142°C
10	4-CH ₃	fenyyli	H	O	t-C ₄ H ₉	H	123-125°C
11	3-CF ₃	fenyyli	H	O	CH ₃	H	vahamainen kiinteä aine*
12	2,5-di Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	H	123-133°C
13	-	2-pyridyyli	H	O	CH ₃	H	183-185°C
14	-	2-naftyyli	H	O	CH ₃	H	154-164°C
15	2-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	H	puolikiinteä*
16	3-NO ₂	fenyyli	H	O	CH ₃	H	151-154°C
17	4-NO ₂	fenyyli	H	O	CH ₃	H	150-158°C
18	4-CH ₃ S	fenyyli	H	O	CH ₃	H	147-155°C
19	4-CH ₃ O	fenyyli	H	O	CH ₃	H	155-158°C
20	2-CH ₃	fenyyli	H	O	CH ₃	H	137-142°C
21	4-CH ₃ SO ₂	fenyyli	H	O	CH ₃	H	puolikiinteä*
22	-	fenyyli	H	O	CH ₃	H	155-160°C

TAULUKKO I (jatk.)

Yhdiste n:o	R_1	AR	R^4	X	R^1	R_2	Fysikaalinen vakio sp. tai n_D^{30}
23	4-CH ₃	fenyyli	CH ₃	O	CH ₃	H	104-113°C
24	4-Cl	fenyyli	CH ₃	O	CH ₃	H	128-133°C
25	4-CH ₃	fenyyli	C ₂ H ₅	O	CH ₃	H	101-107°C
26	4-Cl	fenyyli	C ₂ H ₅	O	CH ₃	H	75-95°C
27	4-Cl	fenyyli fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi- natriumsuolaliuos	130-135°C
28	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi- natriumsuola	220-221°C
29	4-Cl	fenyyli	H	O	Na ⁺ ^{kaksois-} suola	H	>300°C
30	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi- kaliumsuola	75-85°C
31	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi- trietyyliamiinisuola	100-113°C
32	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi- ammoniumsuola	92-98°C
33	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-tri- butyyliamiinisuola	viskoosinen neste
34	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-di- bentsyyliamiinisuola	145-150°C
35	4-Cl	fenyyli	H	O	Na ⁺	karbamiinihappo- natriumsuola	
36	4-Cl	fenyyli	H	S	CH ₃	H	171-181°C
37	4-CH ₃	fenyyli	H	S	CH ₃	H	181-187°C
38	2,5-di CH ₃	fenyyli	H	O	CH ₃	H	115-125°C
39	3,4-di Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	H	164-168°C
40	2-NO ₂	fenyyli	H	O	CH ₃	H	143-159°C
41	4-Br	fenyyli	H	O	CH ₃	H	181-187°C
42	3,5-di Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	H	194-195°C
43	4-F	fenyyli	H	O	CH ₃	H	157-160°C
44	3-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	H	140-141°C
45	4-NO ₂	fenyyli	H	O	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	H	130-134°C
46	4-CH ₃	fenyyli	H	O	CH ₃	H	puolikiinteä*
47	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	H	puolikiinteä*
48	4-CH ₃	fenyyli	H	O	bentsyyli	H	165-169°C
49	4-CH ₃	fenyyli	H	O	CH ₂ =CHCH ₂	H	126-130°C

Yhdiste		TAULUKKO I (jatk.)					Fysikaalinen vakio
n:o	R _n	AR	R ⁴	X	R ¹	R ₂	sp. tai n _D ³⁰
50	4-Cl	fenyyli	H	O	bentsyyli	H	176-179°C
51	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	122-125°C
52	4-NO ₂	fenyyli	H	O	C ₂ H ₅	H	183-185°C
53	4-NO ₂	fenyyli	C ₂ H ₅	O	CH ₃	H	128-131°C
54	4-Cl	fenyyli	1-C ₃ H ₇	O	CH ₃	H	85-92°C
55	4-Cl	fenyyli	n-C ₃ H ₇	O	CH ₃	H	puolikiinteä*
56	4-Cl	fenyyli	fenyyli	O	CH ₃	H	puolikiinteä*
57	4-Cl	fenyyli	4-Cl-	O	CH ₃	H	123-129°C
58	4-Cl	fenyyli	CH ₃ OCH ₂ CH ₂	O	CH ₃	H	nestē*
59	4-NO ₂	fenyyli	CH ₃ OCH ₂ CH ₂	O	CH ₃	H	nestē*
60	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	CH ₃	puolikiinteä*
61	4-NO ₂	fenyyli	H	O	CH ₃	fenyyli	107-110°C
62	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	CH ₃	puolikiinteä*
63	4-CH ₃	fenyyli	H	O	CH≡CCH ₂ -	H	155-158°C
64	4-CH ₃	fenyyli	H	O	CH ₃ C≡CCH ₂ -	H	147-154°C
65	4-Cl	fenyyli	CH ₃	O	CF ₃ H ₂ -	H	83-86°C
66	3-Cl	fenyyli	H	O	C ₂ H ₅	H	137-130°C
67	3-Cl	fenyyli	H	O	1-C ₃ H ₇	H	140-141°C
68	3-Cl	fenyyli	H	O	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -	H	102-104°C
69	3-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	H	liete*
70	3-Cl	fenyyli	H	O	(CH ₂) ₂ OCH ₂ CH ₂ -	H	n _D ³⁰ = 1.5084
71	4-Cl	fenyyli	C ₂ H ₅	S	CH ₃	H	puolikiinteä*
72	4-NO ₂	fenyyli	H	O	fenyyli	H	161-166°C
73	4-CF ₃	fenyyli	H	O	CH ₃	H	158-159°C
74	4-CF ₃	fenyyli	H	O	C ₂ H ₅	H	152-153°C
75	4-CF ₃	fenyyli	H	O	1-C ₃ H ₇	H	160-161°C
76	4-CF ₃	fenyyli	H	O	1-C ₄ H ₉	H	150-152°C
77	4-NO ₂	fenyyli	H	O	bentsyyli	H	170-173°C
78	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	liete*
79	—	1-naftyyli	H	O	CH ₃	H	136-139°C
80	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃ C≡CCH ₂ -	H	120-123°C
81	4-NO ₂	fenyyli	H	O	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	158-162°C

TAULUKKO I (jatk.)

Yhdiste		AR	R ⁴	X	R ¹	R ₂	Fysikaalinen vakio
n:o	R _n						sp. tai n _D ³⁰
82	4-NO ₂	fenyyli	H	O	CH ₃ C≡CCH ₂ -	H	170-172°C
83	4-CF ₃	fenyyli	H	O	CH ₃ OCH ₂ CH ₃	H	112-113°C
84	4-CF ₃	fenyyli	H	O	1-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ -	H	pehmeä kiinteä aine
85	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-aniliinisuola	79-82°C
86	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-p-toluidiinisuola	128-129°C
87	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-bentsyyliamiini-suola	153-154°C
88	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-allyyliamiini-suola	154-155°C
89	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-diallyyliamiini-suola	118-121°C
90	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-dietyyliaminopropyyliaminosuola	134-136°C
91	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-etanoliamiini-suola	1.5421
92	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-kinoliinisuola	75-85°C
93	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-kinoliinisuola	1.5410
94	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-dietyyliamino-etanolisuola	1.5292
95	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-metyyliamiini-suola	152-154°C
96	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-etyyliamiini-suola	126-128°C
97	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-dietyyliamiini-suola	54-61°C
98	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi-n-propyyliamiini-suola	159-163°C

TAULUKKO I (jatk.)

Yhdiste		AR	R ⁴	X	R ¹	R ₂	Fysikaalinen vakio sp. tai n _D ³⁰
n:o	R ₁						
99	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-i-propyyliamiinin suola	104-108°C
100	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-di-isopropyyliamiini-suola	128-131°C
101	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-hydraattisuola	72-78°C
102	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-N,N-dimetyylihydratsiisuola	61-64°C
103	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-etyleenidi-amiini-bis-suola	184-186°C
104	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-etyyliamino-etyyliaminosuola	69-76°C
105	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-tetraetyyli-ammoniumsuola	46-49°C
106	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-tetrabutyyli-ammoniumsuola	99-102°C
107	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-iso-kinoliinisua	92-98°C
108	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-di-etanoliamiini-suola	42-47°C
109	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-morfoliinisua	156-158°C
110	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-tribentsyyliamiini-suola	91-95°C
111	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-koliinisua	1.5250
112	4-Cl fenyyli		H	O	CH ₃	sulfonamidi-heksadekyyli-trimetyyliammoniumsuola	84-87°C

TAULUKKO I (jatk.)

Yhdiste n:o	R_3	AR	R^4	X	R^1	R_2	Fysikaalinen vakio sp. tai n_D^{30}
113	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi- bentsyylimetyyli- ammoniumsuola	puolikiinteä*
114	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi- trietyylifenyyli- ammoniumsuola	puolikiinteä*
115	4-Cl	fenyyli	H	O	CH=CCH ₂ -	H	135-140°C
116	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi- triallyyliamiini- suola	1.5354
117	3-NO ₂ , 4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	H	149-154°C
118	4-NO ₂	fenyyli	CH ₃	O	CH ₃	H	145-150°C
119	4-Cl	fenyyli	CH ₃	O	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	64-66°C
120	4-Cl	fenyyli	CH ₃	O	CH=CCH ₂	H	150-154°C
121	4-NO ₂	fenyyli	CH ₃	O	CH ₃	H	98-101°C
122	4-NO ₂	fenyyli	CH ₃	O	C ₂ H ₅	H	99-103°C
123	4-Cl	fenyyli	CH ₃	O	C ₂ H ₅	H	62-66°C
124	4-Cl	fenyyli	C ₂ H ₅	O	C ₂ H ₅	H	69-74°C
125	4-NO ₂	fenyyli	C ₂ H ₅	O	C ₂ H ₅	H	99-101°C
126	4-Cl	fenyyli	CH ₃	O	CH ₃ C≡CCH ₂ -	H	83-89°C
127	4-CH ₃	fenyyli	CH ₃	O	benzyl	H	84-91°C
128	4-CH ₃	fenyyli	CH ₃	O	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	50-57°C
129	4-CH ₃	fenyyli	CH ₃	O	CH=CCH ₂	H	154-158°C
130	4-CH ₃	fenyyli	CH ₃	O	CH ₃ C≡CCH ₂ -	H	100-110°C
131	4-NO ₂	fenyyli	CH ₃	O		H	136-139°C
132	4-NO ₂	fenyyli	H	O	CH ₃	sulfonamidi- koliinisuola	52-58°C
133	4-CH ₃	fenyyli	C ₂ H ₅	O	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	1.5258
134	4-CH ₃	fenyyli	C ₂ H ₅	O	CH=CCH ₂ -	H	75-80°C
135	4-CH ₃	fenyyli	C ₂ H ₅	O	CH ₃ C≡CCH ₂	H	85-92°C
136	4-Cl	fenyyli	C ₂ H ₅	O	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	1.5336
137	4-Cl	fenyyli	C ₂ H ₅	O	CH=CCH ₂ -	H	95-100°C
138	4-Cl	fenyyli	C ₂ H ₅	O	CH ₃ C≡CCH ₂ -	H	vahamainen kiinteä aine
139	4-CH ₃	fenyyli	H	O	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ -	H	132-134°C
140	4-Cl	fenyyli	CH ₃	O	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ -	H	81-88°C

TAULUKKO I (jatk.)

Yhdiste							Fysikaalinen vakio ³⁰
n:o	R _n	AR	R ⁴	X	R ¹	R ₂	sp. tai n _D
141	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃ CH=CHCH ₂ -	H	72-77°C
142	4-CH ₃	fenyyli	H	O	CH ₂ ClCH ₂ -	H	118-121°C
143	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₂ ClCH ₂ -	H	102-112°C
144	4-CH ₃	fenyyli	C ₂ H ₅	O	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ -	H	1.5090
145	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ -	H	149-152°C
146	4-Cl	fenyyli	-CH ₂ CH=CH ₂	O	CH ₃	H	1.5388
147	4-CH ₃	fenyyli	H	O	CH ₃ CH=CHCH ₂ -	H	52-60°C
148	4-CH ₃	fenyyli	CH ₃	O	(CH ₃) ₃ CCH ₂ -	H	94-97°C
149	4-CH ₃	fenyyli	CH ₃	O	HC≡CCH(phenyl)-	H	1.5533
150	4-CH ₃	fenyyli	H	O	(CH ₃) ₃ CCH ₂ -	H	83-91°C
151	4-CH ₃	fenyyli	C ₂ H ₅	O	(CH ₃) ₃ CCH ₂ -	H	102-106°C
152	4-CH ₃	fenyyli	H	O	CH ₂ =C(Cl)CH ₂ -	H	128-131°C
153	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₂ =C(Cl)CH ₂ -	H	128-133°C
154	4-Cl	fenyyli	C ₂ H ₅	O	(CH ₃) ₃ CCH ₂ -	H	83-87°C
155	4-CH ₃	fenyyli	CH ₃	O	CH ₃ CH=CHCH ₂ -	H	1.5272
156	4-Cl	fenyyli	H	O	(CH ₃) ₃ CCH ₂ -	H	97-103°C
157	4-Cl	fenyyli	CH ₃	O	(CH ₃) ₃ CCH ₂ -	H	122-126°C
158	3-CH ₃ O,						
	4-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	H	160-164°C
159	2-CH ₃ O,						
	5-Cl	fenyyli	H	O	CH ₃	H	163-166°C
160	—	styryyli	H	O	CH ₃	H	145-152°C
161	4-Cl	fenyyli	CH ₃	O	CH≡CC(CH ₃) ₂ -	H	1.5262
162	4-Cl	fenyyli	C ₂ H ₅	O	CH≡CC(CH ₃) ₂ -	H	1.5188
163	4-NO ₂	fenyyli	CH ₃	O	CH ₂ =CHCH ₂ -	H	94-97°C
164	4-NO ₂	fenyyli	CH ₃	O	CH≡CCH ₂ -	H	100-105°C

* Vahvistettu NMR- tai IR-spektroskooppisesti

Selvää on, että tässä yhteydessä kuvatuille ja havainnollistetuille herbisidisten aineiden luokille on tunnusomaista, että ne ovat tehokkaita tällaisen aktiivisuuden omaavia herbisidejä. Tämä herbisyysaste riippuu kyseisistä yhdisteistä ja kyseisten yhdisteiden yhdistelmistä näissä luokissa. Aktiivisuusaste riippuu myös jossakin määrin kasvilajeista, joille tätä herbisidistä yhdistettä tai yhdistelmää levitetään. Siten voidaan helposti valita tietty herbisidinen yhdiste tai yhdistelmä, jolla kontrolloidaan ei-toivottuja kasvilajeja. Oheisen keksinnön avulla voidaan estää halutuille satolajeille kohdistuva vaurio tämän yhdisteen tai yhdistelmän läsnäollessa. Esimerkeissä käytetyillä satolajeilla ei ole tarkoitus rajoittaa niitä hyödyllisiä kasvilajeja, joita voidaan suojata tällä menetelmällä.

Tätä keksintöä hyödynnettäessä käytetyt herbisidiyhdisteet ovat yleistyyppisiä, aktiivisia herbisidejä. Ts. näiden luokkien jäsenet ovat herbisidisesti tehokkaita laajaa kasvilajijoukkoa vastaan ja tekevät vain vähän tai ei lainkaan eroa toivottujen ja ei-toivottujen lajien välillä. Kasvuston kontrollointimenetelmässä levitetään tässä yhteydessä kuvattuja herbisidisiä yhdisteitä herbisidisesti tehokas määrä alueelle tai kasvinkohtaan, jossa kontrollia halutaan.

Tässä yhteydessä käytettynä herbisidi tarkoittaa yhdistettä, joka kontrolloi tai modifioi kasvuston tai kasvien kasvua. Tällaisiin kontrolloiviin tai modifioiviin vaikutuksiin sisältyvät kaikki poikkeamat luonnollisesta kehityksestä; esimerkiksi tappaminen, hidastaminen, lehtien poistaminen, kuivuminen, säätely, kitukasvuisuus, pensominen, stimulointi, kääpiökasvuisuus ja vastaavat. "Kasveilla" tarkoitetaan orastavia siemeniä, esiintyöntyviä taimia ja vakiintunutta kasvustoa mukaanlukien juuria ja maanpäällisiä osia.

Nimityksellä "herbisidi-antidootti" tai "antidoottinen

määrä" kuvataan vaikutusta, joka vaikuttaa sen normaalin vahingollisen herbisidivaikutuksen vastaisesti, joka herbisidillä muutoin saattaisi olla. Täsmällisestä vaikutustavasta riippuu kutsutaanko tätä parantavaksi vaikutukseksi, estäväksi vaikutukseksi, suojavaikutukseksi tai vastaavaksi. Vaikutustapa vaihtelee, mutta toivottuna lopputuloksena on siementen, maan tai vaon, johon sato on istutettu, käsittelymenetelmä. Tähän mennessä ei ole ollut mitään oheisen keksinnön mukaista antidoottia hyväksikäyttävää systeemiä, joka olisi ollut tyydyttävä tähän tarkoitukseen.

Laajemmassa mielessä tämä keksintö koskee lisäksi herbisidiseoksia ja -menetelmiä, jotka sisältävät aktiivista tiolikarbamaatti- tai halogeeniasetanilidi-herbisidiyhdistettä ja fytotoksittoman antidoottisesti tehokkaan määrän karbamaattia tai tiolikarbamaattia tai yhdistelmän epäorgaanista tai orgaanista suolaa tai 5-12-hiiliatomisen aryyliisulfonyyliurean tiolikarbamaattia, jolloin mainittu karbamaatti, tiolikarbamaatti tai sen suola on antidoottisesti aktiivinen mainituissa herbisidiyhdisteissä.

Vaihtoehtoisissa vaikutustavoissa tämän keksinnön mukaiset yhdisteet voivat häiritä tiolikarbamaattityyppisten, tiolikarbamaattisulfoksidi-tyyppisten tai halogeeniasetanilidi-tyyppisten tai muiden herbisidien normaalia herbisidistä vaikutusta tehden ne vaikutuseltaan selektiiviksi. Tässä kuvatussa antidootin läsnäollessa tehdyn havainnon mukaan fytotoksisuus pienenee eri satojen suhteen. Fytotoksisuutta on muutoin havaittavissa, kun erilaisia tiolikarbamaatti-, tiolikarbamaattisulfoksidi- tai halogeeniasetanilidi-herbisidejä käytetään rikkaruohojen torjuntaan. Vallitsevasta vaikutustavasta riippumatta hyödyllisenä ja toivottuna vaikutuksena on tiolikarbamaatin, tiolikarbamaattisulfoksidin tai halogeeniasetanilidin jatkuva herbisidinen vaikutus sadossa olevia rikkaruoholajeja vastaan, johon liittyy selektiivinen pienempi herbisidinen vaikutus toivottuihin satolajeihin. Tämä

etu ja sen käyttökelpoisuus selviävät paremmin jäljempänä.

Arviointi- ja testausmenetelmä

Herbicideistä valmistettiin perusliuokset laimentamalla kutakin herbisidiä vaadittu määrä veteen. Taulukkoon II on koottu liuosten koostumukset ja levitysmäärät ja -menetelmät.

Koemenetelmät ja -tuloksetTAULUKKO IIHerbisidin perusliuos

<u>Herbisidin nimi</u>	<u>Koostumus</u>		<u>Levitys</u>		
	<u>Herbisidi</u> <u>(mg)</u>	<u>Vesi tai</u> <u>asetoni</u> <u>(ml)</u>	<u>ml/lohko</u>	<u>kg/ha</u>	<u>Menetelmä¹</u>
VERNAM ®	296	400	3	0,18	PPI
S-propyyli N,N-di-	370	370	5	0,23	PPI
propyyliitiokar-	167	150	5	0,27	PPI
bamaatti	148	100	5	0,37	PPI
	370	200	5	0,46	PPI
	296	100	5	0,73	PPI
	1480	400	5	0,92	PPI
	1776	400		1,1	PPI
TILAM ®	296	100	5	0,73	PPI
S-propyylibutyyli-					
etyyliitiokarbamaatti					
RO-NEET ®	740	250	5	0,55	PPI
S-etyyli N-syklo-					
heksyylin-N-etyyli-					
tiokarbamaatti					
SUTAN ®	2960	500	5	0,55	PPI
S-etyylidi-isobu-					
tyyliitiokarbamaatti					
LASSO ®	7656	700 (1:1) ³	L.S.T. ²	0,46	PES
2-kloori-2',6'-di-					
etyyli-N-(metoksi-					
metyyli)asetanilidi					
TERIDOX ®	1050	700 (1:1) ³	L.S.T. ²	0,18	PES
2-kloori 2'-metyyli-					
N-(metoksietyyli)-					
asetanilidi					
HERBICIDE A	148	50	5	0,73	PPI
S-isobutyyli-N,N-					
dietyyliitiokar-					
bamaatti					
HERBICIDE B	296	100	5	0,73	PPI
S-butyyli-isobutyy-					
lietyyliitiokarba-					
maatti					
HERBICIDE C	296	100	5	0,73	PPI
S-butyylipropyyli-					
isopropyyliiti-					
karbamaatti					

TAULUKKO II (jatk.)

Herbisidin perusliuos

<u>Herbisidin nimi</u>	<u>Koostumus</u>		<u>Levitys</u>		
	Herbisidi (mg)	Vesi tai asetoni (ml)	ml/lohko	kg/ha	Menetelmä ¹
HERBICIDE D 2-t-butylyli,6-me- tyyli-N-n-propoksi- metyyliklooriaset- anilidi	37	20	2	0,18	PES
HERBICIDE E 2-t-butylyli,6-me- tyyli-N-etoksime- tyyliklooriaset- anilidi	37	20	2	0,18	PES
HERBICIDE F S-propyyli N,N-di- iso, utyylitiokar- bamaatti	111	50	5	0,18	PPI
HERBICIDE F S-butylyli N,N-di- isobutyylitiokar- bamaattisulfoksidi	111	50	5	0,55	PPI

¹Menetelmä

PES = Levitys pinnalle ennen esiintyöntymistä

PPI = Lisäys ennen kasvua

²L.S.T. = Suora suihkupöytä³ = (Vesi:asetoni)

Kunkin antidoottiyhdisteen perusliuokset valmistettiin haluttuun konsentraatioon laimentamalla vaaditut määrät kutakin antidoottia asetoniin. Taulukkoon III on koottu jokaisessa levitysmenetelmässä käytetyt koostumukset ja määrät.

TAULUKKO III

Antidootin perusliuokset

Antidootti: Aryyli, sulfonyyliureat

<u>Koostumus</u>		<u>Levitys</u>		
<u>Antidootti (mg)</u>	<u>Asetoni (ml)</u>	<u>ml/lohko</u>	<u>kg/ha</u>	<u>Menetelmä</u>
93	15	0,3	0,18	IF
93	15	1,5	0,92	IF
37	100	5,0	0,09	PPI
74	100	5,0	0,18	PPI
148	100	5,0	0,37	PPI
93	25	5,0	0,92	PPI
16	5	1/2 ml/10 g siemen		0,015 ST
16	2,5	1/2 ml/10 g siemen		0,03
50	4	1/2 ml/10 g siemen		0,06 ST
100	4	1/2 ml/10 g siemen		0,125 ST
25	1/2	1/2 ml/10 g siemen		0,25 ST
25	1/2	1/2 ml/10 g siemen		0,25 ST
200	2	1/2 ml/10 g siemen		0,5 ST

IF = Levitys vakojen pintaan

PPI = herbisidi ja antidootti lisättiin ennen kasvua seokksena säiliöstä

ST = Siemenet käsiteltiin

Kaikki näissä kuvatuissa testeissä käytetty maa oli hiesuhiekkaa, joka oli käsitelty 50 miljoonasosalla (ppm) kaupallisesti saatavissa olevalla fungisidilla, cis-N/trikloorimetyyli)-tio/-4-syklohekseeni-1,2-dikarboksimidi, ja samalla määrällä 18-18-18-lannoitetta, joka sisältää typpeä, fosforipentoksidia ja kaliumoksidia kutakin 18 painoprosentti-ekvivalenttia.

Tiokarbamaattiherbisidit levitettiin maahan ennen kasvun kasvua (PPI) joko yksinään tai yhdessä antidootin kanssa seokksena säiliöstä. Asetanilidi- ja pyrrolidinoni-herbisidit levitettiin sumuttamalla kylvettyjen lohkojen maanpinnalle herbisidiä tai herbisidin ja antidootin seosta säiliöstä.

Antidoottiyhdisteet levitettiin PPI-menetelmällä, PES-menetelmällä (levitys pinnalle ennen esiintyöntymistä), ST-menetelmällä (siemenet käsiteltiin) ja IF-menetelmällä (levitys vakojen pintaan).

Levityksissä, jotka tapahtuivat vaonpintaan, kustakin istutuslohkosta otettiin ja säilytettiin 473 cm³ suuruinen maanäyte. Maan tasoittamisen ja vaottamisen jälkeen satokasvien tai rikkaruoholajien siemeniä istutettiin 1,27 cm välein. Kukin lohko jaettiin puuesteellä puoliksi. Antidootin perusliuosta suihkutettiin suoraan esillä olevien siementen ja maan päälle, jotka sijaitsivat esteen toisella puolella avoimessa vaossa. Koko lohkon siemenet peitettiin tämän jälkeen aikaisemmin poistetulla maalla. Antidootilla käsittelemättömissä lohkoissa seurattiin eroja, jotka mahdollisesti osoittaisivat antidootin liikkuneen sivusuunnassa maan läpi.

Menetelmässä, jossa levitys tapahtui ennen kasvua, herbisidi ja jokaisen testiryhmän antidootti lisättiin maahan joko yksinään tai seoksena säiliöstä käyttämällä 19,5 litran pyörivää sekoitinta.

Menetelmässä, jossa levitys tapahtuu ennen esiintyöntymistä (PES-menetelmä), suihkutetaan maan peittämät siemenet siementen istuttamisen jälkeen.

Kaikki lohkot vietiin kasvihuoneen penkeille, joissa lämpötila pidettiin välillä 21 - noin 32°C. Hyvän kasvun varmistamiseksi lohkoille suihkutettiin vettä.

Vertailulohkoissa oli satokasveja, jotka oli käsitelty herbisideillä vain eri määrillä ja levitysmenetelmällä.

Vauriot arvioitiin 4 viikon kuluttua antidootin levittämisestä. Antidootin tehokkuus määritettiin silmämääräisesti vertaamalla vertailulohkojen ja testilohkojen satokasvien

ja rikkaruohojen vaurioita käsittelemättömissä lohkoissa esiintyviin vaurioihin.

Käsiteltyt satokasvit, jotka ensin testattiin herbisidi-vaurioiden pienemisen suhteen, olivat durra (milo, MO), vehnä (WH), puuvilla (CT), riisi (RC), ohra (BA), maissi (CN) ja soi-japapu (SOY). Ne yhdisteet, jotka oleellisesti pienensivät satovaurioita, testattiin vielä pienemmällä määrillä. Herbisidi- ja antidoottiseokset testattiin sen jälkeen vähintään kahdella rikkaruoholajilla. Vertailussa käytetyt rikkaruoholajit olivat Echinochloa crusgalli (WG), Setaria viridis (FT), Avena fatua (WO), Sorghum bicolor (SC), Sorghum halepense (JG), Avena fatua (WO), Cyperus esculentus (NS), Digitaria sanguinalis (L.) (CG), Brassica juncea (MD), Brachiaria platyphylla (SG) ja Xanthium pensylvanicum (CB).

TAULUKON IV SELITYKSETAntidootit

Tämän taulukon yhdistenumerot vastaavat taulukon I numeroita ja niiden kemiallista kuvausta.

Levitystapa: IF = Vaon pinnalle
 PPI-TM = Herbisidi ja antidootti seoksena säiliöstä ennen kasvua
 PPI = Herbisidi ja antidootti ennen kasvua
 PES = Ennen esiintyöntymistä pinnalle
 ST = Siementen käsittely

Määrät on annettu kg/ha laskettuna lohkon pinta-alasta.

Ilmoitettu tulos = Käsitelty/käsittelemätön (T/U).

TAULUKKO IV

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä	Herbisidi määrä & menetelmä	Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
1	0,92 IF	0,18 PPI VERNAM	CT	40/60		
			BA	50/70		
	0,92 IF	1,1 PPI VERNAM	SOY	40/60		
	0,18 IF	1,1 PPI VERNAM	SOY	30/45	FT	100/100
					CG	95/95
	0,92 IF	1,1 PPI VERNAM	SOY	10/45	FT	100/100
					CG	95/95
2	0,92 IF	0,18 PPI VERNAM	BA	40/60		
			SOY	0/50		
	0,18 IF	1,1 PPI VERNAM	SOY	20/40	WG	100/100
					FT	100/100
	0,37 PPI-TM	1,1 PPI VERNAM	SOY	40/65	WG	100/100
					FT	100/100
3	0,92 IF	0,23 1/4 PPI VERNAM	MO	40/100		
	0,92 IF	1,1 PPI VERNAM	CN	50/90		
	0,18 IF	0,55 PPI RO-NEET	MO	40/75	FT	80/80
					SC	95/95
	0,92 PPI-TM	1,1 PPI VERNAM	SOY	15/60	WG	100/100
					FT	100/100

(11d 6-1)

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä	Herbisidi määrä & menetelmä	Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
3	0,18 PPI-TM	1,1 PPI VERNAM	SOY	0/60	WG	100/100
					FT	100/100
	0,92 IF	0,64 PES LASSO	MO	45/95	WG	100/100
			RC	70/100		
			BA	60/70		
	0,92 IF	0,18 PES TERIDOX	MO	35/100	WG	100/100
			WH	60/70		
			BA	60/80		
			CN	85/100		
	0,023 ST	0,92 PPI VERNAM	SOY	10/40	WG	100/100
	0,92 PPI-TM	1,1 PPI VERNAM	SOY	35/70	WG	100/100
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	10/60	WG	100/100
	0,023 ST	0,46 PPI VERNAM	SOY	20/40		
	0,92 IF	0,55 PPI RO-NEET	MO	40/75	WG	95/95
					FT	95/95
	0,37 PPI-TM	1,10 PPI A	SOY	10/45		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI B	SOY	0/35	WG	75/75
	0,92 PPI-TM	1,1 PPI C	SOY	0/15	WG	95/95
	0,92 PPI-TM	0,55 PPI F	SOY	0/30	WG	100/100
	0,05 PPI-TM	0,55 PPI F	SOY	0/30	WG	100/100
	0,18 PPI-TM	0,55 PPI F	SOY	0/30	WG	100/100
	0,37 PPI-TM	0,55 PPI G	SOY	0/10	WG	100/100
	0,18 PES-TM	0,18 PES D	SOY	0/15	WG	100/100
	0,92 PES-TM	0,18 PES E	SOY	10/25	WG	100/100
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI TILLAM	SOY	0/47	WG	95/95
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI TILLAM	SOY	0/47	WG	95/95
4	0,18 IF	0,23 PPI VERNAM	BA	50/90		
	0,92 IF	1,1 PPI VERNAM	SOY	20/50		
	0,92 IF	0,55 PPI RO-NEET	MO	40/75	FT	80/80
					SC	95/95
	0,92 PPI-TM	1,1 PPI VERNAM	SOY	35/70	WG	100/100
	0,92 IF	0,55 PPI RO-NEET	MO	45/75	WG	100/100
					FT	100/100

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä	Herbisidi määrä & menetelmä	Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
5	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	60/100		
	0,18 IF	0,55 PPI RO-NEET	MO	45/75	WG	95/95
					FT	95/95
6	0,92 IF	1,1 PPI VERNAM	CN	40/90		
	0,92 PPI-TM	1,1 PPI VERNAM	SOY	45/70	WG	100/100
					FT	97/97
	0,92 IF	0,64 PES LASSO	MO	40/95	WG	100/100
			WH	55/70		
			BA	55/70		
	0,92 IF	0,55 PPI RO-NEET	MO	35/75	WG	95/95
					FT	95/95
7	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	WH	50/85		
	0,92 IF	1,1 PPI VERNAM	CN	60/90		
8	0,92 IF	1,1 PPI VERNAM	CN	70/90		
			SOY	40/60		
	0,18 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	20/60	WG	100/100
					FT	90/90
9	0,92 IF	1,1 PPI VERNAM	CN	50/90		
	0,92 PPI-TM	1,1 PPI VERNAM	SOY	55/70	WG	100/100
	IF	0,53 PPI RO-NEET	MO	30/75	WG	85/95
					FT	95/95
10	0,92 PPI-TM	1,1 PPI SUTAN	CT	10/50	NS	90/90
					JG	100/100
	0,18 PPI-TM	0,23 PPI VERNAM	CT	20/30	WG	100/100
					FT	100/100
11	0,18 IF	1,1 PPI VERNAM	CN	20/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/60	WG	100/100
12	0,37 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	55/95		
	0,92 IF	1,1 PPI VERNAM	CN	0/95		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	30/60	WG	100/100

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä	Herbisidi määrä & menetelmä	Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
13	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	WH	50/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	35/60	WG	100/100
14	0,92 IF	1,1 PPI VERNAM	CN	0/95		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	35/60	WG	100/100
15	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	50/100		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	50/90		
	0,92 PPI-TM	0,70 PPI VERNAM	SOY	35/60	WG	100/100
16	0,92 IF	1,1 PPI VERNAM	SOY	20/60		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	35/60	WG	100/100
17	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	40/60	WG	100/100
18	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	50/100		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	65/95		
			SOY	30/95		
19	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	80/95		
20	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	40/100		
			CN	65/95		
22	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	50/100		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	70/95		
			SOY	25/50		
23	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	25/50		
24	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	50/100		
26	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	70/95		
27	0,37 PPI-TM	0,73 PPI TILLAM	SOY	5/47	WG	95/95
28	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	25/95		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	30/99		
29	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	25/95		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	50/99		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/55	WG	95/95
30	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	35/95		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	20/99		
	0,7 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	15/55	WG	100/100
					FT	100/100
31	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	10/99		
	0,73 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	20/55		

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä	Herbisidi määrä & menetelmä	Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
32	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	95/95		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	20/99		
	0,73 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	30/55		
33	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	25/95		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	45/99		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	35/55	WG	95/95
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	35/55	WG	100/100
					FT	100/100
34	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	30/95		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	35/99		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	35/55	WG	95/95
35	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	45/95		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	20/99		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	30/55	WG	95/95
36	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	40/60		
	0,18 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/40		
37	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	70/95		
38	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	BA	70/85		
39	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	30/95		
			CT	40/60		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	25/90		
40	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	60/90		
41	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	20/95		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	50/90		
42	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	70/90		
43	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	60/100		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	35/65		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	50/80		
44	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	35/97		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	30/90		
	0,92 PPI-TM	0,55 PPI RO-NEET	MO	50/70	WG	50/100

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä	Herbisidi määrä & menetelmä	Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
45	0,18 PPI-TM	0,37 PPI VERNAM	SOY	50/80	WG	80/80
					FT	55/55
					CB	0/0
					MD	25/25
46	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	45/55		
47	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	70/90		
			RC	65/95		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	45/60		
48	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	RC	30/95		
49	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	20/90		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	40/90		
50	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	RC	60/95		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	40/60		
51	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	45/90		
			BA	30/90		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	30/90		
52	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	60/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	0/60	WG	100/100
	0,18 PPI-TM	0,35 PPI VERNAM	SOY	10/20	WG	75/95
					FT	60/77
					CB	70/35
					SG	20/50
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	0/43	WG	100/100
					FT	100/100
					CB	75/38
					SG	100/73
53	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	40/55	WG	95/95
	0,37 PPI-TM	0,37 PPI VERNAM	SOY	35/80	WG	80/80
					FT	55/55
					MD	25/25
	0,73 PPI-TM	0,37 PPI VERNAM	SOY	0/80	WG	80/80
					FT	55/55
					MD	30/25
54	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	30/70		
	0,18 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	15/40	WG	100/100

TAULUKKO IV

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä	Herbisidi määrä & menetelmä	Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
55	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	30/70		
56	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	40/70		
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/40	WG	100/100
57	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	RC	70/90		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	70/90		
58	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	65/95		
			RC	35/70		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	0/60		
59	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	60/90		
60	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	75/90		
61	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	WH	70/90		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	55/90		
62	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	65/90		
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	40/60	WG	100/100
63	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	20/95		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	40/90		
			SOY	55/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/60	WG	100/100
	0,18 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/60	WG	100/100
64	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	30/95		
			WH	35/90		
			RC	10/70		
			BA	30/80		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	30/90		
65	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	WH	60/90		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	50/90		
66	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	45/97		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	60/90		
67	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	40/97		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	40/90		
68	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	15/97		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	80/90		
69	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	30/97		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	75/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	40/60	WG	100/100

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä		Herbisidi määrä & menetelmä		Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
70	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	50/97		
	0,92	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	50/60	WG	100/100
71	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	50/60		
	0,92	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	40/55	WG	95/95
72	0,37	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	40/60		
	0,18	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	40/60		
73	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	60/95		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	CN	40/95		
	0,73	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	15/50	WG	100/100
	0,18	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	10/50	WG	100/100
74	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	35/95		
					RC	60/100		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	CN	35/95		
					SOY	15/60		
	0,92	PPI-TM	0,13	PPI VERNAM	SQY	20/40	WG	100/100
							FT	100/100
	0,18	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	25/40	WG	100/100
							FT	100/100
75	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	50/95		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	CN	35/95		
	0,73	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	20/50	WG	100/100
76	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	60/95		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	25/60		
	0,92	PPI-TM	0,92	PPI VERNAM	SOY	30/60	WG	100/100
							FT	85/85
77	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	40/95		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	10/60		
78	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	60/95		
					RC	65/100		
79	0,92	IF	0,23	PPI-VERNAM	MO	40/95		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	CN	60/95		

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä	Herbisidi määrä & menetelmä	Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
80	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	40/95		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/99		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	30/60	WG	100/100
81	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	15/50		
82	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	30/60		
83	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
			SOY	40/65		
84	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	20/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/40	WG	100/100
					FT	100/100
85	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	60/100		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	20/50	WG	85/85
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	20/50	WG	85/85
86	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	60/100		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	50/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	20/50	WG	85/85
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	30/50	WG	85/85
87	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	30/50	WG	85/85
88	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	15/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	30/50	WG	85/85
89	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	15/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
90	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	20/50	WG	85/85
91	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	20/50	WG	85/85
92	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	20/50	WG	85/85
93	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	20/50	WG	85/85

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä	Herbisidi määrä & menetelmä	Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
94	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	20/50	WG	85/85
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
95	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	20/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
96	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
	0,18 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
97	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
98	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
99	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	20/50	WG	85/85
	0,18 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
100	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
	0,18 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	30/50	WG	85/85
101	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
102	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	30/50	WG	85/85
103	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
104	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	35/50	WG	85/85
105	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
			SOY	10/65		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	30/50	WG	85/85
106	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	25/50	WG	85/85
107	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	35/50	WG	85/85

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä	Herbisidi määrä & menetelmä	Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
108	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
109	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	65/100		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
110	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	75/100		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
111	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
112	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	65/100		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
113	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
			SOY	40/65		
114	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
115	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	BA	55/85		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/90		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	20/40	WG	90/90
116	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	70/100		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	70/90		
117	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	30/40		
118	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	25/50		
119	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	BA	55/80		
120	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	40/98		
			BA	45/80		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	60/90		
121	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	35/68		
122	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	30/68		
123	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	55/93		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	50/90		
			SOY	45/68		
124	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	50/93		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	15/90		
			SOY	20/68		
	0,92 PPI-TM	0,55 PPI VERNAM	SOY	25/40		

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä	Herbisidi määrä & menetelmä	Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
125	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	25/68		
	0,73 PPI-TM	0,37 PPI VERNAM	SOY	0/20	WG	90/90
					CB	35/30
	0,37 PPI-TM	0,37 PPI VERNAM	SOY	0/20	WG	90/90
					CB	30/30
126	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	40/100		
			RC	20/90		
			BA	10/95		
	0,92 PPI-TM	0,18 PPI VERNAM	RC	30/95	WG	90/90
	0,18 PPI-TM	0,18 PPI VERNAM	RC	50/95	WG	90/90
	0,73 PPI-TM	0,55 PPI VERNAM	SOY	20/40	WG	90/90
127	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	CT	20/40		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	40/75		
			SOY	30/45		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	40/70	WG	100/100
					FT	85/85
	0,18 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	30/70	WG	100/100
					FT	85/85
128	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	0/75		
			SOY	20/45		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	40/70	WG	100/100
					FT	85/85
	0,18 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	40/70	WG	100/100
					FT	85/85
129	0,92 IF	0,23 PPI VERNAM	MO	70/100		
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	50/75		
			SOY	20/45		
	0,92 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	30/70	WG	100/100
					FT	85/85
	0,37 PPI-TM	0,73 PPI VERNAM	SOY	35/70	WG	100/100
					FT	85/85
	0,73 PPI-TM	0,55 PPI VERNAM	SOY	30/40	WG	90/90

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä		Herbisidi määrä & menetelmä		Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
130	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	BA	30/95		
	0,92	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	10/70	WG	100/100
							FT	85/85
	0,37	PPI-TM	0,55	PPI VERNAM	SOY	20/40	WG	90/90
131	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	40/65		
132	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	30/60		
	0,92	PPI-TM	0,55	PPI VERNAM	SOY	15/30	WG	90/90
133	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	60/90		
					BA	60/90		
134	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	RC	20/70		
135	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	RC	10/70		
					BA	30/90		
136	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	50/90		
					RC	25/70		
					BA	30/90		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	30/50		
	0,92	PPI-TM	0,55	PPI VERNAM	SOY	15/40	WG	95/95
	0,37	PPI-TM	0,55	PPI VERNAM	SOY	15/40	WG	95/95
137	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	40/90		
					WH	45/75		
					BA	25/90		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	CN	45/90		
138	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	35/90		
					WH	25/75		
					RC	10/70		
					BA	20/90		
139	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	55/90		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	20/30		
140	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	20/30		
	0,92	PPI-TM	0,55	PPI VERNAM	SOY	20/40	WG	95/95
141	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	30/55		
142	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	BA	40/65		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	35/55		

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä		Herbisidi määrä & menetelmä		Sato	Tulos	Rikka- ruoho	Tulos
143	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	60/100		
144	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	BA	35/65		
145	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	CT	35/45		
146	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	CN	30/90		
					SOY	40/60		
	0,92	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	35/85	WG	95/95
	0,37	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	55/85	WG	95/95
147	0,92	IF	0,92	PI VERNAM	SOY	30/60		
148	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	55/90		
					CT	20/35		
149	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	65/90		
	0,92	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	55/85	WG	95/95
150	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	20/60		
151	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	35/60		
152	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	35/60		
153	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	55/90		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	15/60		
	0,92	PPI-TM	0,73	PPI VERNAM	SOY	50/85	WG	95/95
154	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	55/75		
155	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	15/60		
156	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	40/60		
157	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	RC	40/75		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	30/60		
158	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	35/95		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	SOY	40/60		
159	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	WH	60/90		
					BA	30/80		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	CN	20/95		
160	0,92	IF	0,23	PPI VERNAM	MO	25/90		
	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	CN	25/95		
161	0,92	IF	0,92	PPI VERNAM	CN	50/95		
					SOY	40/65		

TAULUKKO IV (jatk.)

Yhdiste n:o	Antidootti määrä & menetelmä	Herbisidi määrä & menetelmä	Sato	Rikka- Tulos ruoho Tulos
162	0,92 IF	0,22 PPI VERNAM	WH	50/90
			RC	30/80
	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	CN	30/95
			SOY	30/65
163	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	45/65
164	0,92 IF	0,92 PPI VERNAM	SOY	30/65

Oheisen keksinnön mukaisia antidoottiyhdisteitä ja -seoksia voidaan käyttää missä tahansa tarkoituksenmukaisessa muodossa. Antidoottiyhdisteet voidaan siten formuloida emulgoituviksi nesteiksi, emulgoituviksi konsentraateiksi, nesteiksi, kostutettaviksi nesteiksi, jauheiksi, rakeiksi tai mihin tahansa muuhun sopivaan muotoon. Suositellussa muodossaan sekoitetaan sadon suhteen hytotoksiton määrä herbisidistä antidoottiyhdistettä valitun herbisidin kanssa ja viedään maahan ennen siementen istuttamista tai sen jälkeen. Kuitenkin on ymmärrettävä, että herbisidit voidaan viedä ensin maahan ja sen jälkeen antidoottiyhdiste. Lisäksi itse satokasvin siemenet voidaan käsitellä hytotoksittomalla määrällä yhdistettä ja istuttaa maahan, joka on käsitelty herbisideillä tai jota ei ole käsitelty herbisidillä mutta joka sen jälkeen käsitellään herbisidillä. Antidoottiyhdisteen lisääminen ei vaikuta herbisidien herbisidiseen aktiivisuuteen vaan tekevät ainoastaan aktiivisuuden selektiiviseksi hyödyllisten satolajien suhteen.

Läsnäolevan antidoottiyhdisteen määrä voi olla noin 0,01 -

noin 30 paino-osaa tässä yhteydessä kvuattua antidoottiyhdistettä kutakin herbisidin paino-osaa kohti. Antidoottiyhdisteen täsmällinen määrä määräytyy tavallisesti tehokkaimpien käyttökelpoisten määrien taloudellisista suhteista. On ymmärrettävä, että tässä yhteydessä kuvatuissa herbisidiseoksissa käytetään antidoottiyhdistettä kyseisen satolajin suhteen hytotoksiton määrä.

Formulaatiot

Yhdisteet ja seokset voidaan formuloida samalla tavoin kuin herbisidit yleensä formuloidaan. Formulaation tavoitteena on viedä yhdisteet ja seokset tavanomaisella menetelmällä kohtaan, joka halutaan suojata. "Kohta" voi olla maa, siemenet, taimet ja kasvusto.

Formulaation aktiivista herbisidistä ainesosaa on yleensä sellainen määrä, että sen levitysmäärä on välillä 0,0112 - 56 kg/ha. Antidoottiyhdiste, joka voi olla formuloitu erikseen tai yhdessä herbisidin kanssa, muodostaa yleensä noin 0,01 - noin 30 paino-osaa herbisidistä.

Formulaatiot sisältävät yleensä useita lisäaineita. Näihin kuuluvat eräät inertit ainesosat laimentavat kantajat, orgaaniset liuottimet, vesi, öljy ja vesi, vesi öljyemulsioissa, pölyte- ja raekantajat ja pinta-aktiiviset aineet, dispergointiaineet ja emulgointiaineet.

Mukana voi olla myös lannoitteita, esimerkiksi ammoniumnitraattia, ureaa ja superfosfaattia.

Samalla tavoin mukana voi olla juurtumisen ja kasvun apuaineita, esimerkiksi kompostia, lantaa, humusta, hiekkaa jne.

Pölytteet ovat vapaasti valuvia jauheseoksia, jotka sisältävät herbisidiyhdistettä kyllästettynä hiukkasmaisen

kantajen päälle. Kantajien hiukkaskoko on tavallisesti välillä noin 30 - 50 mikronia. Sopivista kantajista ovat esimerkkejä talkki, bentoniitti, piimaa ja pyrofylliitti. Haluttaessa voidaan lisätä kokkaroitumista estäviä aineita ja antistaattisia aineita. Seos sisältää yleensä 50 % asti aktiivista ainesosaa. Pölytteet, kuten nestemäiset seokset, voidaan levittää puomi- ja käsisuihkutuslaitteista tai lentokoneesta.

Kostutettavat jauheet ovat hienojakoisia seoksia, jotka sisältävät hiukkasmaista kantajaa, joka on kyllästetty herbisidiyhdisteellä, ja lisäksi 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 herbisidiseosta, joka on kyllästetty inerttiin hiukkasmaiseen kantajaan, jonka hiukkaskoko on noin 1 - 2 mm halkaisijaltaan. Rakeet voivat olla tehdyt suihkuttamalla aktiivisen ainesosan liuosta haihtuvassa liuottimessa rakeisen kantajan päälle. Rakeiden valmistuksessa sopivia kantajia ovat savi, vermikuliitti, sahajauho, rakeinen hiili jne.

Herbisidiseokset voidaan levittää myös maahan liuoksena sopivassa liuottimessa. Herbisidiformulaatioissa usein käytettyjä liuottimia ovat paloöljy, polttoöljy, ksyleeni,

öljyjakeet, joiden kiehumisalueet ovat korkeampia kuin ksyleenin, ja runsaasti metyloituja naftaleeneja sisältävät aromaattiset öljyjakeet.

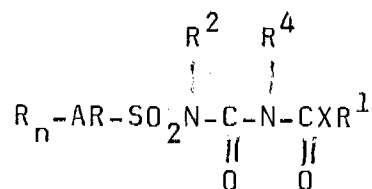
Emulgoitavat konsentraatit muodostuvat herbisidin öljyliuoksesta ja emulgointiaineesta. Ennen käyttöä konsentraatti laimennetaan vedellä niin, että muodostuu öljypisaroiden suspendoitu emulsio. Käytetyt emulgointiaineet ovat tavallisesti anionisten ja ei-ionillisten pinta-aktiivisten aineiden seoksia.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

Tämän keksinnön mukaisia yhdisteitä ja seoksia voidaan levittää myös lisäämällä niitä käsiteltävän pellon kasteluveteen. Tämän levitystavan avulla saadaan seokset tunkeutumaan maahan, koska vesi absorboituu siihen.

Yhdisteitä ja seoksia ei tarvitse välttämättä sekoittaa maahiukkasten kanssa. Sen jälkeen, kun ne on levitetty edellä tarkastelluilla tavoilla, ne voidaan levittää pinnan alle vähintään 1,2 cm syvyyteen tavanomaisilla keinoilla, kuten äestämällä lanaamalla tai sekoittamalla.

Patenttivaatimukset

1. Yhdisteet, joiden kaava on



jossa X on happi tai rikki; n on kokonaisluku 0 - 3;

R on 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 1-4-hiiliatominen alempi alkyylitio, halogeeni, trifluorimetyyli, syano, nitro, alempi alkyylisulfonyyli;

R⁴ on vety tai 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 2-6-hiiliatominen alempi alkoksialkyyli, fenyyli ja kloorifenyyli;

R² on vety, 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 2-6-hiiliatomisen alkoksialkyyli ja fenyyli;

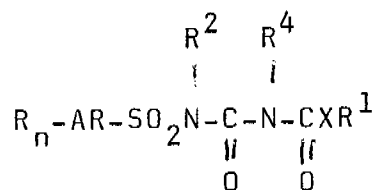
R¹ on 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 3-6-hiiliatominen alkenyyli, 3-6-hiiliatominen alkynyyli, 1-4-hiiliatominen halogeenialkyyli, 2-6-hiiliatominen alkoksialkyyli, 1-fenyylipropenyyli, bentsyyli, klooribentsyyli, 3-6-hiiliatomisen halogeenialkyyli, fenyyli ja alkyylisubstituoitu fenyyli, jossa alkyylisosassa on 1 - 4 hiilatomia; ja AR on fenyyli, bentsyyli, naftyyli, pyridyyli tai styryyli; ja niiden epäorganiset suolat, kuten natrium-, kalium-, ammoniumsuola ja muut epäorgaaniset suolat ja orgaanisen emäksen suolat valittuna ryhmästä, johon kuuluvat aniliini, p-toluidiini, bentsyyliamiini, allyyliamiini, diallyyliamiini, triallyyliamiini, alkyyliamiini, dialkyyliamiini, trialkyyliamiini, tetra-alkyyliammonium, etyyliaminoetyyli, alkanoliamiini, dialkanoliamiini, trialkanoliamiini, kinoliini, isokinoliini, etyleenidiamiini, bentsyyli-tri-alkyyliammonium, koliini, hydratsiini, N,N-dialkyylihydratsiini, morfoliini ja tribentsyyliamiini.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n -
n e t t u siitä, että R on halogeeni, n on 1, 2 tai

3, AR on fenyyli, R^4 on vety, R^2 on vety, X on happi ja R^1 on alempi alkyyli.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n -
n e t t u siitä, että suola on valittu ryhmästä, johon
kuuluvat natrium, kalium, ammonium, alifaattinen ammo-
niumryhmä, jolloin alifaattinen ryhmä sisältää 1 - 18
hiiliatomia, kvaternääriset orgaaniset emäket, fosfonium-
emäket, sulfoniumemäket ja oksoniumemäket, orgaaniset
emäket ryhmästä, johon kuuluvat aniliini, p-toluidiini,
bentsyyliamiini, allyyliamiini, diallyyliamiini, triallyy-
liamiini, alkyyliamiini, dialkyyliamiini, trialkyyliamiini,
tetra-alkyyliammonium, etyyliaminoettyli, alkanoliamiini,
dialkanoliamiini, trialkanoliamiini, kinoliini, isokinoliini,
etyleenidiamiini, bentsyyli-trialkyyliammonium, koliini,
hydratsiini, N,N-dialkyylhydratsiini, morfoliini ja
tribentsyyliamiini.

4. Menetelmä sadon suojaamiseksi ainakin yhdestä tiolikarba-
maatti-, tiolikarbamaattisulfoksidi- tai halogeeniasetanilidi-
herbisidistä johtuvalta vauriolta, t u n n e t t u
siitä, että fytotoksiton, antidoottisesti tehokas määrä
yhdistettä, jonka kaava on



levitetään satokasvin siemenille ennen istuttamista tai
lisätään ennen kasvua maahan, johon sato tullaan istuttamaan,
tai levitetään vaossa siemenille ja maahan, johon sato
tullaan istuttamaan, jossa kaavassa

X on happi tai rikki; n on kokonaisluku 0 - 3;

R on 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 1-4-hiiliatominen
alempi alkyylitio, halogeeni, trifluorimetyyli, syano,
nitro, alempi alkyylisulfonyyli;

R^4 on vety ja 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 2-6-hiili-

atominen alempi alkoksialkyyli, fenyyli ja kloorifenyyli;
 R^2 on vety, 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 2-6-hiiliatominen alkoksialkyyli ja fenyyli;

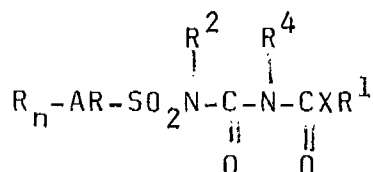
R^1 on 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 3-6-hiiliatominen alkenyyli, 3-6-hiiliatominen alkynyyli, 1-4-hiiliatominen halogeenialkyyli, 1-fenyylipropenyyli, bentsyyli, klooribentsyyli, 3-6-hiiliatominen halogeenialkyyli, fenyyli ja substituoitu fenyyli, jossa alkyyliosassa on 1 - 4 hiiliatomia; ja

AR on fenyyli, bentsyyli, naftyyli, pyridyyli tai styryyli; ja sen epäorganisen emäksen suoloja, kuten natrium-, kalium-, ammoniumsuolaa ja muita epäorgaanisia suoloja ja orgaanisen emäksen suoloja valittuna ryhmästä, johon kuuluvat aniliini, p-toluidiini, bentsyyliamiini, allyyliamiini, diallyyliamiini, triallyyliamiini, alkyyliamiini, dialkyyliamiini, trialkyyliamiini, tetra-alkyyliammonium, etyyliaminoettyli, alkanoliamiini, dialkanoliamiini, trialkanoliamiini, kinoliini, isohydratsiini, N,N-dialkyylihydratsiini, morfoliini ja tribentsyylikinoliini, etyleenidiamiini, bentsyyli-trialkyyliammonium, koliini, hydratsiini, N,N-dialkyylihydratsiini, morfoliini ja tribentsyyliamiini.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että suola on valittu ryhmästä, johon kuuluvat natrium-, kalium-, ammoniumsuola, alifaattinen ammoniumryhmä, jolloin alifaattinen ryhmä sisältää 1 - 18 hiiliatomia, kvaternääriset orgaaniset emäkset, fosfoniumemäkset, sulfoniumemäkset ja oksoniumemäkset, orgaanisen emäksen suolat valittuna ryhmästä, johon kuuluvat aniliini, p-toluidiini, bentsyyliamiini, allyyliamiini, diallyyliamiini, triallyyliamiini, alkyyliamiini, dialkyyliamiini, trialkyyliamiini, tetra-alkyyliammonium, etyyliaminoettyli, alkanoliamiini, dialkanoliamiini, trialkanoliamiini, kinoliini, isokinoliini, etyleenidiamiini, bentsyyli-trialkyyliammonium, koliini, hydratsiini, N,N-dialkyylihydratsiini, morfoliini ja tribentsyyliamiini.

6. Herbisidiseos, joka sisältää vähintään yhtä aktiivista tiolikarbamaatti-, tiolikarbamaattisulfoksidi- tai halogeeni-asetanilidi-herbisidiä ja antidoottisesti tehokkaan määrän yhdistettä, jonka kaava on



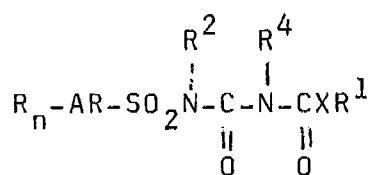
jossa X on happi tai rikki; n on kokonaisluku 0 - 3, R on 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 1-4-hiiliatominen alempi alkyylitio, halogeeni, trifluorimetyyli, syano, nitro, alempi alkyylisulfonyyliamido; R⁴ on vety tai 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 2-6-hiiliatominen alempi alkoksialkyyli, fenyyli ja kloorifenyyli; R² on vety, 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 2-6-hiiliatominen alkoksialkyyli ja fenyyli; R¹ on 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 3-6-hiiliatominen alkenyyli, 3-6-hiiliatominen alkynyyli, 1-4-hiiliatominen halogeenialkyyli, 2-6-hiiliatominen alkoksialkyyli, 1-fenyyli, 1-propenyyli, bentsyyli, klooribentsyyli, halogeenialkenyyli, jossa on 3 - 6 hiiliatomia, fenyyli ja alkyylisubstituoitu fenyyli, jossa alkyylisosassa on 1 - 4 hiiliatomia; ja AR on fenyyli, bentsyyli, naftyyli, pyridyyli tai styryyli; ja sen epäorgaanisen emäksen suolaa, kuten natrium-, kalium-, ammoniumsuolaa ja muita epäorgaanisia suoloja ja orgaanisen emäksen suoloja valittuna ryhmästä, johon kuuluvat aniliini, p-toluidiini, bentsyyliamiini, allyyliamiini, diallyyliamiini, triallyyliamiini, alkyyliamiini, dialkyyliamiini, trialkyyliamiini, tetra-alkyyliammonium, etyyliaminoetyyli, alkanoliamiini, dialkanoliamiini, trialkanoliamiini, kinoliini, isokinoliini, etyleenidiamiini, bentsyyli-trialkyyliammonium, koliini, hydratsiini, N,N-dialkyylhydratsiini, morfoliini ja tribentsyyliamiini.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että R on halogeeni, n on 1, 2 tai 3, AR

on fenyyli, R^4 on vety, R^2 on vety, X on happi ja R^1 on alempi alkyyli.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen seos, t u n -
n e t t u siitä, että suola on valittu ryhmästä, johon
kuuluvat natrium-, kalium-, ammoniumsuola, alifaattinen
ammoniumryhmä, jolloin alifaattinen ryhmä sisältää 1 -
18 hiiliatomia, kvaternääriset orgaaniset emäkset, fos-
foniumemäkset, sulfoniumemäkset ja oksoniumemäkset, or-
gaanisen emäksen suolat valittuna ryhmästä, johon kuuluvat
aniliini, p-toluidiini, bentsyyliamiini, allyyliamiini,
diallyyliamiini, triallyyliamiini, alkyyliamiini, dialkyy-
liamiini, trialkyyliamiini, tetra-alkyyliammonium, etyyli-
aminoetyyli, alkanoliamiini, dialkanoliamiini, trialkanoli-
amiini, kinoliini, isokinoliini, etyleenidiamiini, bentsyy-
lialkyyliammonium, koliini, hydratsiini, N,N-dialkyyli-
hydratsiini, morfoliini ja tribentsyyliamiini.

9. Menetelmä lisätä satokasvin siementen kestävyyttä
ainakin yhdestä herbisidisesti aktiivisesta tiolikarba-
maatti-, tiolikarbamaattisulfoksidi- tai halogeeniasetani-
lidi-herbisidistä johtuvaa vauriota vastaan, t u n -
n e t t u siitä, että siementen pinnalle levitetään
antidoottisesti tehokas, mutta oleellisesti fytotoksiton
määrä yhdistettä, jonka kaava on



jossa X on happi tai rikki; n on kokonaisluku 0 - 3;
R on 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 1-4-hiiliatominen
alempi alkyyllitio, halogeeni, trifluorimetyyli, syano,
nitro, alempi alkyylisulfonyyli;
 R^4 on vety tai 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 2-6-
hiiliatominen alempi alkoksialkyyli, fenyyli ja kloori-
fenyyli;

R^2 on vety, 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 2-6-hiiliatominen alkoksialkyyli ja fenyyli;

R^1 on 1-4-hiiliatominen alempi alkyyli, 3-6-hiiliatominen alkenyyli, 3-6-hiiliatominen alkynyyli, 1-4-hiiliatominen halogeenialkyyli, 2-6-hiiliatominen alkoksialkyyli, 1-fenyylipropenyyli, bentsyyli, klooribentsyyli, 3-6-hiiliatominen halogeenialkyyli, 1-4-hiiliatominen alkyyli, substituoitu fenyyli; ja

AR on fenyyli, bentsyyli, naftyyli, pyridyyli tai styryyli; ja sen epäorgaanisen emäksen suoloja, kuten natrium-, kalium-, ammoniumsuolaa tai muita epäorgaanisia suoloja ja orgaanisen emäksen suoloja valittuna ryhmästä, johon kuuluvat aniliini, p-toluidiini, bentsyyliamiini, allyyliamiini, diallyyliamiini, triallyyliamiini, alkyyliamiini, dialkyyliamiini, trialkyyliamiini, tetra-alkyyliammonium, etyyliaminoettyli, alkanoliamiini, dialkanoliamiini, trialkanoliamiini, kinoliini, isokinoliini, etyleenidiamiini, bentsyyli-trialkyyliammonium, koliini, hydratsiini, N,N-dialkyylhydratsiini, morfoliini ja tribentsyyliamiini.

10. Menetelmä suojata soi-japapukasveja ainakin yhdeltä tiolikarbamaatti- tai halogeeniasetanilidiherbisidiltä johtuvalta vauriolta, t u n n e t t u siitä, että maahan levitetään herbisidiseosta patenttivaatimuksen 4 mukaisesti.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu tiolikarbamaattiherbisidi on valittu seuraavista: EPTC, S-etyylidi-isobutyylitiolikarbamaatti, S-propyyli-di-propyyliollikarbamaatti, S-2,3,3-triklooriallyyli-di-isopropyyliollikarbamaatti, S-etyylisykloheksyyli-etyyliollikarbamaatti, S-etyyliheksahydro-1H-atsepiini-1-karbotioaatti, S-4-klooribentsyyli-dietyyliollikarbamaatti ja niiden yhdistelmät.

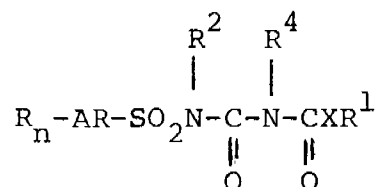
12. Herbisidiseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

aktiivista tiolikarbamaatti-, tiolikarbamaattisulfoksidi- tai halogeeniasetanilidi-herbisidiä ja fytotoksittomat, antidoottisesti tehokkaan määrän aryylisulfonyyliurean, jossa on 5 - 12 hiiliatomia, karbamaattia, tai tiolikarbamaattia, jolloin mainittu karbamaatti tai tiolikarbamaatti on antidoottisesti aktiivinen mainittujen herbisidiyhdisteiden kanssa.

13. Herbisidiseos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää aktiivista tiolikarbamaatti-, tiolikarbamaattisulfoksidi- tai halogeeniasetanilidi-herbisidiä ja fytotoksittoman, antidoottisesti tehokkaan määrän aryylisulfonyyliurean, jossa on 5 - 12 hiiliatomia, karbamaatin tai tiolikarbamaatin epäorgaanista tai orgaanista suolaa, jolloin mainittu suola on antidoottisesti aktiivinen mainitun herbisidiyhdisteen kanssa.

Patentkrav

1. Föreningar, vilkas formel är



där X är syre eller svavel; n är ett helt tal 0 - 3;

R är en lägre alkyl med 1-4 kolatomer, en lägre alkyltio med 1-4-kolatomer, ävensom halogen, trifluormetyl, cyano, nitro, lägre alkylsulfonyl;

R⁴ är väte eller en 1-4-kolatommers lägre alkyl, 2-6-kolatommers lägre alkoxialkyl, fenyl och klorfenyl;

R² är väte, 1-4 kolatomers lägre alkyl, 2-6-kolatommers alkoxialkyl och fenyl;

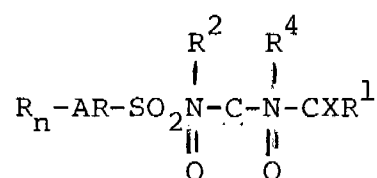
R¹ är 1-4-atommers lägre alkyl, 3-6-kolatommers alkenyl, 3-6-kolatommers alkynyl, 1-4-kolatommers halogenalkyl, 2-6-kolatommers alkoxialkyl, 1-fenylpropenyl, benzyl- klorbenzyl, 3-6-kolatommers halogenalkyl, fenyl och alkylsubstituerad fenyl, där alkyl-delen har 1-4 kolatomer; och AR är fenyl, benzyl, naftyl, pyridyl eller styryl; och deras oorganiska salter, såsom natrium-, kalium-, ammoniumsalt och andra oorganiska salter samt salter av organisk bas valda ur en grupp, till vilken hör anilin, paratoluidin, benzylamin, allylamin, diallylamin, trialkylamin, alkylamin, dialkylamin, trialkylamin, tetraalkylammonium, etyl-aminoetyl, alkanolamin, dialkanolamin, trialkanolamin, kinolin, isokinolin, etylendiamin, benzyltrialkylammonium, kolin, hydrazin, N,N-dialkylhydrazin, morfolin och tribenzylamin.

2. Förening enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att R är halogen, n är 1, 2 eller 3, AR är fenyl, R⁴ är väte, X är syre och R¹ är lägre alkyl.

3. Förening enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att saltet valts ur en grupp, till vilken hör natrium, kalium, ammonium, alifatisk ammoniumgrupp, varvid den alifatiska gruppen innehåller 1 - 18 kolatomer, kvaternära organiska baser, fosfoniumbaser, sulfoniumbaser och oxoniumbaser, orga-

niska baser ur en grupp, till vilken hör anilin, p-toluidin, benzylamin, allylamin, diallylamin, triallylamin, alkylamin, ialkylamin, trialkylamin, tetraalkylamin, etylaminoetyl, alkanolamin, dialkanolamin, trialkanolamin, kinolin, isokinolin, etylendiamin, benzyltrialkylammonium, kolin, hydrazin, N,N-dialkylhydrazin, morfolin och tribenzylamin.

4. Förfarande för att skydda skörden från skada förorsakad åtminstone av en diherbicid av tiolkarbamat, tiolkarbamatsulfoxid, eller halogenacetanil, k ä n n e t e c k n a t därav, att en icke-fytotoxisk, antidotiskt effektiv mängd förening, vars formel är



sprides över skördeväxtens frön före plantering eller tillsättes före den börjar växa i den jord, till vilken skörden kommer att planteras, eller sprides över fröna och på den jord, till vilken skörden kommer att planteras, i vilken formel

X är syre eller svavel; n är ett helt tal 0 - 3;

R är en 1-4-kolatomers lägre alkyl, 1-4-kolatomers lägre alkyltio, halogen, trifluormetyl, cyano, nitro, lägre alkylsulfonyl;

R⁴ är väte och 1-4-kolatomers lägre alkyl, 2-6-kolatomers lägre alkoxialkyl, fenyl och klorfenyl;

R² är väte, 1-4-kolatomers lägre alkyl, 2-6-kolatomers alkoxi-alkyl och fenyl;

R¹ är en 1-4-atomers lägre alkynyl, 3-6-kolatomers alkenyl, 3-6-kolatomers alkynyl, 1-4-kolatomers halogenalkyl, 1-fenyl-propenyl, benzyl, klorbenzyl, 3-6-kolatomers halogenalkyl, fenyl, och substituerad fenyl med 1-4 kolatomer i alkyldelen; och

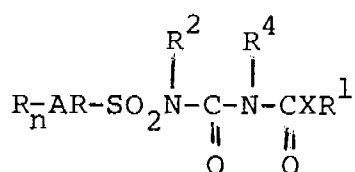
AR är fenyl, benzyl, naftyl, pyridyl eller styryl;

och salter av dess oorganiska baser, såsom natrium-, kalium-, ammoniumsalt samt salter av organisk bas valda ur en grupp, till vilken hör anilin, p-toluidin, benzylamin, allylamin, diallylamin, triallylamin, alkylamin, dialkylamin, trialkylamin, tetraalkylammonium, etylaminoetyl, alkanolamin, dialkanolamin, trialkanolamin, kinolin, isohydrazin, N,N-dialkylhydrazin, morfolin och tribenzylkinolin, etylendiamin, benzyltrialkylammonium, kolin, hydrazin, N'N-

dialkylhydrazin, morfolin och treibenzylamin.

5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att saltet har valts ur en grupp, till vilken hör natrium-, kalium-, ammoniumsalt, alifatisk ammoniumgrupp, varvid den alifatiska ammoniumgruppen innehåller 1 - 18 kolatomer, kvaternära organiska baser, fosfoniumbaser och oxoniumbaser, salter av organiska baser valda ur en grupp innehållande anilin, p-toluidin, benzylamin, allylamin, diallylamin, triallylamin, alkylamin, dialkylamin, triakylamin, tetraallylammonium, etylaminoetyl, alkanolamin, dialkanolamin, trialkanolamin, kinolin, isokinolin, etylendiamin, benzyltrialkylammonium, kolin, hydrazin, N,N-dialkylhydrazin, morfolin och tribenzylamin.

6. Herbicidblandning, som innehåller minst en aktiv tiolkarba-, mat-, tiolkarbamatsulfoxi- eller halogenacetanil-herbicid och antidotiskt effektiv mängd förening, vars formel är



där X är syre eller svavel; n är ett helt tal 0 - 3,

R är en 1-4-kolatomers lägre alkyl, 1-4-kolatomers lägre alkyltio, halogen, trifluormetyl, cyano, nitro, lägre alkylsulfonylacylamido;

R⁴ är väte, 1-4-kolatomers lägre alkyl, 2-6-kolatomers alkoxi-alkyl och fenyl;

R¹ är en 1-4-atomers lägre alkyl, 3-6-kolatomers alkenyl, 3-6-kolatomers alkynyl, 1-4-kolatomers halogenalkyl, 3-6-kolatomers halogenalkyl, 2-6-kolatomers alkoxialkyl, 1-fenylprepenyl, benzyl, klorbenzyl, halogenalkenyl med 3 - 6 kolatomer, fenyl och alkylsubstituerad fenyl med 1-4-kolatomer i alkyldelen; och AR är fenyl, benzyl, naftyl, pyridyl eller styryl;

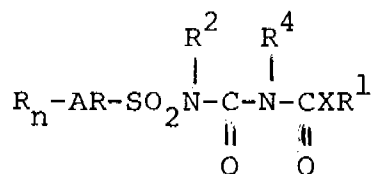
och salter av dess oorganiska baser, såsom natrium-, kalium-, ammoniumsalt och andra oorganiska salter och salter av organisk bas valda ur en grupp, valda ur en grupp, till vilka hör anilin, p-toluidin, benzylamin, allylamin, diallylamin, triallylamin,

alkylamin, dialkylamin, trialkylamin, tetraalkylammonium, etylaminoetyl, alkanolamin, dialkanolamin, trialkanolamin, kinolin, isokinolin, etylendiamin, benzyltrialkylammonium, kolin, hydrazin, N,N-dialkylhydrazin, morfolin och tribenzylamin.

7. Blandning enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att R är halogen, n är 1, 2 eller 3, AR är fenyl, R⁴ är väte, R² är väte, X är syre och R¹ är en lägre alkyl.

8. Blandning enligt patentkrav 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att saltet har valts ur en grupp, till vilken hör natrium-, kalium-, ammoniumsalt, alifatisk ammoniumgrupp, varvid den alifatiska gruppen innehåller 1 - 18 kolatomer, kvaternära organiska baser, fosfoniumbaser, sulfoniumbaser och oxoniumbaser, salter av organisk bas valda ur en grupp, till vilken hör anilin, p-toluidin, benzylamin, allylamin, diallylamin, triallylamin, alkylamin, dialkylamin, trialkylamin, tetraalkylammonium, etylaminoetyl, alkanolamin, dialkanolamin, trialkanolamin, kinolin, isokinolin, etylendiamin, benzyltrialkylammonium, kolin, hydrazin, N,N-dialkylhydrazin, morfolin och tribenzylamin.

9. Förfarande för att öka motståndskraften hos skördeväxternas frön mot skada härrörande från en herbicidiskt aktiv tiolkarbamat-, tiolkarbamatsulfoxi- eller halogenacetanilidherbicid, k ä n n e t e c k n a t därav, att på frönas yta sprides en antidotiskt effektiv, men väsentligen icke-fytotoxisk mängd förening, vars formel är



vari X är syre eller svavel; n är ett helt tal 0 - 3;

R är en 1-4-kolatomers lägre alkyl, 1-4-kolatomers agre alkyltio, halogen, trifluormetyl, cyano, nitro, lägre alkylsulfonyl; R⁴ är väte eller 1-4-kolatomers lägre alkyl, 2-6-kolatomers lägre alkoxialkyl, fenyl och klorfenyl;

R^2 är väte, 1-4-kolatomers lägre alkyl, 2-6-kolatomers alkoxialkyl och fenyl;

R_1 är 1-4-kolatomers lägre alkyl, 3-6-kolatomers alkenyl, 3-6-kolatomers alkynyl, 1-4-kolatomers halogenalkyl, 2-6-kolatomers alkoxialkyl, 1-fenylpropenyl, benzyl, klorbenzyl, 3-6-kolatomers halogenalkyl, 1-4-kolatomers alkyl, substituerad fenyl; och

AR är fenyl, benzyl, naftyl, pyridyl eller styryl; och dess salt av oorganisk bas såsom natrium- kalium-, ammoniumsalt eller andra oorganiska salter och salter av organisk bas valda ur en grupp, till vilken hör anilin, p-toluidin, benzylamin, allylamin, diallylamin, triallylamin alkylamin, dialkylamin, trialkylamin, tetraalkylammonium, etylaminoetyl, alkanolamin, dialkanolamin, trialkanolamin, kinolin, isokinolin, etylendiamin, benzyltrialkylammonium, kolin, hydrazin, N,N-dialkylhydrazin, morfolin och tribenzylamin.

10. Förfarande för att skydda sojabönväxter från skada här rörande åtminston från en tiolkarbamat- eller halogenacetanilid, k ä n n e t e c k n a t därav, att på orden utsprides en herbicidblandning enligt patentkrav 4.

11. Förfarande enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämna tiolkarbamatherbicid utvalts bland följande: EPTC, S-etyldiisobutyltiolkarbamat, S-propyldipropytiolkarbamat, S-2,3,3-triklorallyldipropytiolkarbamat, S-etylcyklohexyletyltiolkarbamat, S-etylhexahydro-1H-azepin-1-karbotioat, S-4-klorbenzyldietyltiolkarbamat och kombinationer av dessa.

12. Herbicidblandning, k ä n n e t e c k n a t därav, att den innehåller aktiv tiolkarbamat-, tiolkarbamatsulfoxidi- eller halogenacetanilidherbicid och en icke fytotoksisk, antidotiskt effektiv mängd arylsulfonylurea med 5 - 12 kolatomer, karbamat, eller tiolkarbamat, varvid nämnda karbamat eller tiolkarbamat är antibiotiskt aktiv tillsammans med nämnda herbicidföreningar.

13. Herbicidblandning, k ä n n e t e c k n a t därav, att den innehåller aktiv tiolkarbamat-, tiolkarbamatsulfoxid- eller halogenacetanilidherbicid och en icke fytotoksisk,

antidotiskt aktiv mängd aarylsulfonylurea med 5-12 kolatomer,
oorganiskt eller organiskt salt av karbamat eller tiolkarbamat,
varvid nämnda salt är antidotiskt aktivt tillsammans med
nämnda herbicidförening.