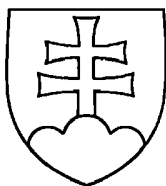


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 27.07.94
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 933374
(32) Dátum priority: 28.07.93
(33) Krajina priority: FI
(40) Dátum zverejnenia: 05.02.97
(86) Číslo PCT: PCT/FI94/00331, 27.07.94

(21) Číslo dokumentu:

125-96

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶ :

A 01N 25/30

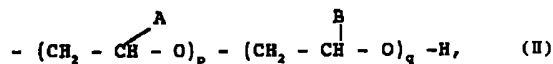
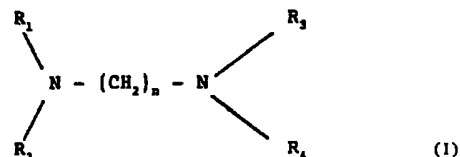
(71) Prihlasovateľ: Kemira Oy, Espoo, FI;

(72) Pôvodca vynálezu: Harju-Jeanty Pontus, Mustasaari, FI;
Juppo Ari, Vaasa, FI;
Ahlskog Torbjörn, Vaasa, FI;
Jokinen Kari, Helsinki, FI;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Zloženie herbicídu, prostriedok na zvýšenie aktivity, ktorý zlepšuje účinnosť herbicídu a metóda na ošetrovanie kultúrnych rastlín**

(57) Anotácia:

Herbicíd obsahuje jednu alebo viac zložiek, ako sú benzofurán, bipyridín, hydroxybenzotrifluorid, karbamoylfenylkarbamát, pyridazín, chinolín, sulfonylmočovina, alebo triazínové herbicídy, a jeden alebo viac prostriedkov na zvýšenie aktivity, ktoré zlepšujú účinnosť aktívneho komponentu/komponentov. Prostriedok na zvýšenie aktivity je tetraalkoxylovaný alkylamín všeobecného vzorca (I), kde R₁, R₂, R₃, a R₄ sú skupiny, navzájom od seba nezávislé, korešpondujúce so vzorcom (II), a kde jedna zo skupín A alebo B je vodík a druhá je nižšia alkylová skupina, p + q = 5 - 150, a n = 1 - 6, molekulová hmotnosť zlúčeniny podľa vzorca (I) je v rozsahu asi 1 000 - 40 000.



Zloženie herbicídu, prostriedok na zvýšenie aktivity ktorý zlepšuje účinnosť herbicídu a metóda na ošetrovanie kultúrnych rastlín

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka kompozície herbicídu, ktorá obsahuje najmenej jeden alebo viac komponentov, známych *per se*, ako bipyridín, hydroxybenzónitril, karbamoyl fenyl karbamát, pyridazín, chinolín, sulfonyl urea, alebo triazínové herbicídy, a jeden alebo viac prostriedkov na zvýšenie aktivity, ktoré zlepšujú účinnosť aktívneho komponentu/komponentov. Vynález ďalej obsahuje metódu na ošetrovanie rastlín ako napr. cukrovej repy a podobne, za použitia herbicídu a zahŕňa prostriedok na zvýšenie aktivity, ktorý zvyšuje účinnosť aktívneho komponentu v herbicíde, ako napr. benzofurán, bipyridín, hydroxybenzónitril, karbamoyl fenyl karbamát, pyridazín, chinolín, sulfonyl urea, alebo triazínové aktívne komponenty.

Doterajší stav techniky

Účinnosť herbicídov aplikovaných na listy môže byť zlepšená pomocou povrchovo aktívnych aditív, ktoré znižujú povrchové napätie herbicídov, čím sa dosiahne rovnomernejšie rozptýlenie kvapiek na povrch listov, a tým sa zväčší plocha kontaktu medzi herbicídom a povrchom listu. Na zabezpečenie účinnejšej penetrácie herbicídov môžu sa tiež používať lipofilné povrchovo aktívne aditíva, ktoré sú schopné rozpúšťať vosk. Hydrofilné povrchovo aktívne látky sa môžu použiť na zlepšenie translokácie vo vnútri rastlín.

Tradične sa pripravovali vo vode nerozpustné, aktívne komponenty vo forme emulzných koncentrátov a aktívne komponenty nerozpustné v organických rozpúšťadlách vo forme zvlhčovaných

práškov. Obe tieto formy nie sú však veľmi v oblube pre toxicitu a horľavosť rozpúšťadiel a pre problémy spojené s balením a uskladnením takýchto materiálov. Problém zvlhčovaných práškov spočíva tiež v tvorbe prachu a prašnosti.

Z dôvodu vyššie popísaných problémov, existuje všeobecná snaha prejsť na prijateľnejšie formy suspenzií, alebo granúl suspendovaných vo vode. Aktívne komponenty sú však vo forme pevných častíc, na rozdiel od emulzných koncentrátov kde sú vo forme rozpustených molekúl, a ich biologická účinnosť je všeobecne nižšia, nakoľko väčšie častice nepenetrujú do rastlín tak, ako molekuly.

Z dôvodu vyššie uvedeného, nerozpustné častice aktívneho komponentu musia byť pomleté na prášok s maximálnou jemnosťou zrn, ich penetračné a translokačné vlastnosti musia byť zlepšené pomocou prostriedkov na zlepšenie aktivity ako sú napr. oleje, aditíva organických rozpúšťadiel a/alebo povrchovo aktívnych látok. Zvlášť pri použití hebicídov s obsahom karbamoyl fenyl karbamátu je na dosiahnutie dostatočnej biologickej aktivity potrebné pridať výnimočne veľké množstvá týchto aditív.

Mletie sa uskutočňuje v mlynoch prúdom vzduchu, čím sa dosiahne maximálna jemnosť aktívnych komponentov, veľkosť častíc v rozsahu 1 - 5 mikrónov tak zabezpečí biologický účinok. Jemnosť sa tiež požaduje pre tvorbu permanentných suspenzií, na zlepšenie skladovacej stability suspenzných koncentrátov a na zlepšenie vlastností suspenzie so suspendovanými granulami.

Napríklad, anglický patent GB 998264 popisuje, že etoxylované mastné amíny zlepšujú absorpciu niektorých herbicídov listami, ako sú paraquat a glyfozát. Avšak

etoxylované mastné amíny mají významnú nevýhodu v tvorbe gélov vo vode, takže ich kapacita rozpúšťať povrchové vosky listov je redukovaná a penetrácia herbicídov nie je optimálna. Na druhej strane však zvýšenie množstva povrchovo aktívnych látok môže vyvolať fytotoxický efekt s poškodením hostiteľskej rastliny. A navyše, tieto etoxylované mastné amíny sú extrémne hydrofilné, teda im chýba vlastnosť potrebná na zvýšenie penetrácie herbicídu cez voskovú vrstvu listu, t.j. chýba im lipofilita. Hydrofilné povrchovo aktívne látky, ako mastné amíny, sú tak hlavne vhodné len ako aditíva hydrofilných aktívnych komponentov, ako sú paraquat a glyfozát.

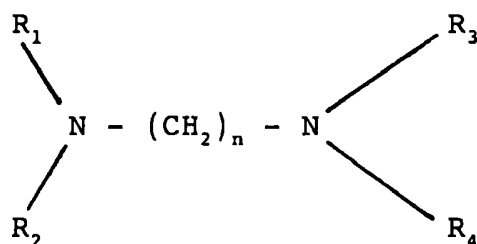
Z európskeho patentu EP O 257 686 je známe, že etoxy propoxy monoamíny zlepšujú biologickú účinnosť herbicídov. Mastné amíny alebo mastné amido amíny/imidazolíny, ktoré tvoria tento prostriedok na zvýšenie aktivity obsahuje najmenej jeden vyšší 8 - 22C radikál na 1 alebo viac atómov dusíka. Molekulová hmotnosť prostriedku na zvýšenie aktivity by mala byť menej ako 2 500.

Medzinárodný patent WO 91/13546 ďalej uvádza ako používať skupinové etoxy propoxy kopolyméry vo forme vo vode rozpustných termoaktívnych väzobných látok, ako aditív pre granuláciu.

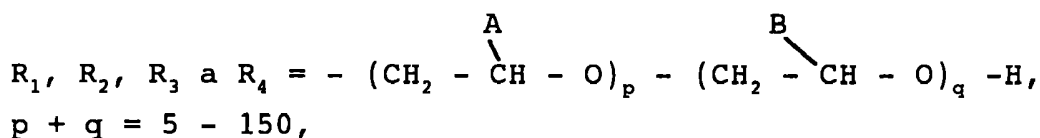
EP 417 896 popisuje zloženie pesticídu, ktorý sa skladá z vo vode rozpustného pesticídu a z povrchovo aktívnej látky. Povrchovo aktívna látka je tvorená polyetoxylovaným poly(etylén) amínom a esterom polyolu a C_{16} - C_{22} nenasýtenou alifatickou kyselinou.

Cieľom tohoto vynálezu je poskytnúť zlepšenú herbicídnu kompozíciu.

Zvlášť, cieľom tohoto vynálezu je poskytnúť vylepšený prostriedok na podporu aktivity, ktorý zvyšuje účinnosť aktívneho komponentu v herbicíde. Na dosiahnutie týchto cieľov, kompozícia herbicídu podľa tohoto vynálezu je charakterizovaná tým, že herbicíd je tvorený najmenej jedným prostriedkom na podporu aktivity, a ktorý je tetraalkoxylovaný alkyl amín. Účinnosť prostriedku na podporu aktivity možno výhodne zvýšiť synergickým spôsobom, pomocou skupinového etoxy propoxy kopolyméru. Prekvapivo sa tak zistilo, že tetraalkoxylované alkyl diamíny, ktorých všeobecný vzorec je:



kde $n = 1 - 6$,



a kde jedna z kompozícií A alebo B je vodík a druhá je metyl alebo etyl skupina, a molekulová hmotnosť ktorej je asi 1 000 - 40 000, pozoruhodne zvyšujú biologickú účinnosť už spomínaných benzofuránu bipyridínu, hydroxybenzónitrilu, karbamoyl fenyl karbamátu, pyridazínu, chinolínu, sulfonyl urey, a triazínových herbicídov na burinách.

Vyššie uvedené prostriedky na podporu účinnosti sú povrchovo aktívne látky a zistilo sa, že majú výnimočnú vlastnosť zvyšovať biologickú účinnosť benzofuránu, bipyridínu, hydroxybenzónitrilu, karbamoyl fenyl karbamátu, pyridazínu,

chinolínu, sulfonyl urey, a triazínových herbicídov viac ako iné povrchovo aktívne látky, ktoré sa používajú spolu s herbicídmi. Ďalej sa zistilo, že tieto a niektoré iné povrchovo aktívne látky pôsobia synergicky, čím sa zvýši biologická účinnosť herbicídov viac, ako je očakávané aditívne pôsobenie týchto povrchovo aktívnych látok.

Podstata vynálezu

Podľa tohoto vynálezu sa dokázalo, že alkoxylované diamíny sú obzvlášť účinné v zlepšení účinnosti herbicídov na škodlivých burinách ako sú *Chenopodium album*, *Polygonum spp.*, *Matricaria inodorum*, *Galium spurium* a *Brassica napus*.

Podľa tohoto vynálezu je molekulová hmotnosť prostriedku na zvýšenie aktivity výhodne 4 000 - 25 000, keď veľkosť molekuly neobmedzuje jeho účinnosť, zvlášť na *Chenopodium album*.

Rovnako sa zistilo, že skupinové etoxy propoxy kopolyméry, ktoré majú molekulovú hmotnosť asi 2 000 - 20 000, výhodne 10 000 - 18 000, pôsobia synergicky s tetraalkoxylovanými alkyl amínmi na *Brassica napus*, ktorá predstavuje burinu s významnou vrstvou vosku na povrchu listov. Hydrofilnosť a biologický účinok tejto skupiny kopolymérov na *Brassica napus* sa zvyšuje s hmotnosťou molekuly. Na jednej strane je preto pravdepodobné, že lipofilnosť tetraalkoxylovaných alkyl amínov podľa tohoto vynálezu, rozpúšťa vosk na povrchu listov, a na druhej strane, hydrofilnosť skupiny etoxy propoxy kopolymérov ďalej zvyšuje penetráciu/translokáciu.

Podľa tohoto vynálezu môžu byť prostriedky na zvýšenie aktivity, t.j. tetraalkoxylované diamíny a skupinové etoxy propoxy kopolymérov, ktoré oba zvyšujú biologickú účinnosť uvedených aktívnych komponentov, pridané do sprejov ako

samostatné, aktivitu podporujúce zmesi, alebo prednostne môžu byť samostatne začlenené do prípravku. Keď herbicíd je v kvapalnej forme, podporné prostriedky môžu byť zmiešané s kvapalnou fázou. V pevných herbicídoch, kvapalné podporné prostriedky môžu byť absorbované na nosič a tie, ktoré sú v pevnej forme, môžu byť zavedené priamo do hmoty herbicídu. Prostriedky na zvýšenie aktivity môžu mať formu granúl v pevnom herbicíde, alebo môžu byť inkorporované do tých istých granúl, v ktorých sú aktívne komponenty herbicídov.

Herbicídy podľa vynálezu sú pripravované konvenčným spôsobom. Aktívne komponenty sa rozpustia vo vode alebo v organických rozpúšťadlách, suspendujú sa do nosičovej kvapaliny, alebo sa pripravia v pevnej forme. Všeobecne obsahujú asi 5 - 80 % aktívnych komponentov. Všeobecne sa ako kvapalné nosiče pre suspenzné koncentráty používajú voda, olej, alebo zmes vody a oleja. Povrchovo aktívne látky (aniónové, kationové, neiónové alebo amfolity) sa používajú na zlepšenie emulzných vlastností, disperzity, stability suspenzie, vlastnosti absorbovať vlhkosť, penetrácie a translokácie, a na emulgáciu oleja v danom koncentráte, ďalej na zlepšenie zmiešateľnosti a stability suspenzie/emulzie v konečnom zriedení. Prípravky môžu obsahovať iné aditíva ako s vodou zmiešateľné a/alebo vo vode rozpustné nosiče a/alebo deflokulačné látky ako napr. kaolín alebo zlúčeniny lignínu, protipenové látky (napríklad látky na základe silikónov), látky na zhrubnutie ako je celulóza, nemrznúce látky vo vodných suspenziách ako je propylén glykol, organické rozpúšťadlá ako je kerozíne a farbivá. Navyše sa môžu použiť ochranné látky ako formalín, zvlášť vtedy, keď prípravok obsahuje organické látky na suspenziu a zhrubnutie. V prípade vlnúcich granúl alebo peliet možno použiť ako nosiče na zriedenie aktívnych komponentov, alebo na adsorpciu kvapalných látok, inertné anorganické zlúčeniny (napríklad kyselina kremičitá, soli),

alebo organické zlúčeniny (celulóza, polyakryláty, močovina).

Aktívne komponenty herbicídov v pevnej forme sú výhodne veľmi jemne pomleté, menej ako 10 μm , výhodne 1 - 3 μm . Mletie suchého materiálu prebieha v mlynoch pomocou prúdu vzduchu, pre suspenzie v bubnových mlynoch. Tvorba suspenzných koncentrátov prebieha v reaktore s použitím účinnej agitácie, výroba granúl alebo peliet prebieha známymi technikami, napríklad za použitia diskovej granulácie, sprejového sušenia, granulácie fluidných guľičiek, zmiešavacou granuláciou za použitia vertikálneho mixéra alebo nožového mixéra a centrifugačným oddelením, sprejovaním/ochladením granulátu.

Hmotnostný pomer množstiev prostriedkov na zvýšenie aktivity k množstvám aktívnych komponentov v prípravku je napríklad od 15 : 1 do 1 : 2, výhodne od 5 : 1 do 1 : 1. Optimálny hmotnostný pomer alkoxylovaného diamínu k skupinovému etoxy propoxy kopolyméru v spreji je pre Brassica napus od 1 : 2 do 1 : 4. Avšak herbicíd pre Chenopodium album v spreji výhodnejšie obsahuje väčšie množstvo alkoxylovaného diamínu. Takže hmotnostný pomer v spreji pre Chenopodium album je výhodne od 10 : 1 do 1 : 10.

Do suspenzného koncentráta s obsahom granúl/peliet, môžu byť primiešané aj iné biocídne aktívne látky a hnojivá. Iné biocídne aktívne látky sú napríklad iné herbicídy ako acetamid, difenyl éter, organický fosfor, pyridín, tiokarbamát, triazínové a uracylové herbicídy, látky na kontrolu rastlinných ochorení a regulátory rastu. S cieľom zvýšenia spektra kontroly je výhodne použiť, pre cukrovú repu a podobné, okrem vyššie menovaných látok tiež látky ako sú lenacil, metolachlór, trichlóroctová kyselina, EPTC, cykloát, klopyralid, fluroxypyr, benztiazuron, chlórprofan, fenuron, izokarbimid, profam, trifluralin, alloxydim sodný, setoxydim, cycloxydim, diallate,

fluazifob-butyl, triallate, dalapon, propaquizafop, diclofop-metyl, fenoxaprop-etyl, quizalofop-etyl, haloxyfopetoxy etyl a proxifam naviac k vyššie uvedeným prostriedkom.

Vynález je podrobnejšie popísaný v nasledovných príkladoch.

Biologická účinnosť herbicídov bola hodnotená v skleníku za použitia kvetináčových testov. V skleníku boli automaticky udržiavané stála teplota, vlhkosť a svetelné podmienky. Všeobecne testované rastliny obsahovali buriny, ktoré škodia na poliach cukrovej repy a podobne, ako sú *Chenopodium album* a *Brassica napus*, ktoré sa navzájom od seba líšia povrchovou morfológiou listov, a tak predstavujú rôzne typy buriny. Pri testovaní benzofuránových herbicídov boli zahrnuté tiež *Mercurialis annua*, *Matricaria inodorum*, ktoré sú citlivé na triazíny a pyridazíny; *Polygonum convolvulus* sa použije na testovanie bipyridínov, hydroxybenzotrilonov a sulfonyl urey, a *Galium spurium* na testovanie chinolínov a sulfonyl urey. Náchylnosť kultúrnych rastlín na poškodenie herbicídmi bola stanovená pri použití buriny pre cukrovú repu.

Všeobecne sa na test použije 5 - 8 burín na kvetináč a paralelne 3 - 5 kvetináčov. Množstvo vody bolo 200 l/ha, aplikácia herbicídu sa vykonávala automatickým dávkovaním spreju keď buriny boli v štádiu asi 2 listov. Konečné stanovenie účinnosti herbicídu sa vykonalo po 13 -15 dňoch po jeho aplikácii.

Vo výsledkoch, ktoré nasledujú, je účinnosť vyjadrená ako suchá, alebo čerstvá hmotnosť nadzemných častí burín, alebo kultúrnych rastlín na kvetináč alebo na burinu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

PRÍKLAD 1

Test sa môže použiť na ukážku toho, že alkoxylovaný diamín (molekulová hmotnosť MW = 6 700) podľa tohoto vynálezu je jasne viac účinný ako v minulosti známe etoxylované amíny mastných kyselín loja (EO 15, 20 a 30).

Suspenzia aktívneho komponentu bola tvorená z 80 % granulami fenmedifamu suspendovanými vo vode. Podľa vynálezu bol diamín a rovnako aj amíny mastných kyselín loja primiešané ako zmes aditív do suspenzie aktívneho komponentu.

Množstvo fenmedifamu = 720 g/ha

Prostriedok na zvýšenie aktivity	Použité množstvo kg/ha	Suchý materiál g/kvetináč	
		C. album	B. napus
1. bez prítomnosti	-	2.1	2.4
2. alkoxylovaný diamín (MW = 6 700)	1	0.6	1.6
3. etoxylovaný amín mastných kyselín loja (EO = 15)	1	1.2	2.1
4. etoxylovaný amín mastných kyselín loja (EO = 20)	1	1.3	2.0
5. etoxylovaný amín mastných kyselín loja (EO = 30)	1	1.1	2.4

6. komerčný prípravok	1	1.3	2.0
Armoblen T/25,			
etoxylovaný amín			
mastných kyselín			
loja (EO = 15)			

PRÍKLAD 2

Hodnotili sa rôzne alkoxylované diamíny (MW= 3 600, 6 700, 7 500 a 12 000). Zistilo sa, že účinnosť sa zlepšuje pri molekulovej hmotnosti nad 3 600 a určité optimum sa dosiahlo keď molekulová hmotnosť bola asi 7 000.

Množstvo fenmedifamu = 720 g/ha

Príprava spreju ako v Príklade 1.

Prostriedok na zvýšenie aktivity	Použité množstvo kg/ha	Suchý materiál C. album	g/kvetináč B. napus
1. bez prítomnosti	-	2.7	2.8
2. alkoxylovaný diamín (MW = 3 600)	1	1.3	1.9
3. alkoxylovaný diamín (MW = 6 700)	1	0.8	1.5
4. alkoxylovaný diamín (MW = 7 500)	1	0.9	1.7
5. alkoxylovaný diamín (MW = 12 000)	1	1.1	1.7

PRÍKLAD 3

Test ukázal, že oba, alkoxylovaný diamín (MW = 6 700) v množstve 1 kg/ha a skupinový etoxy propoxy kopolymér (MW = 4 150) majú hladinu účinnosti, ktorú nemožno veľmi ďalej zvýšiť pre B. napus, dokonca aj keď sa dávkovanie zdvojnásobí. Alkoxylovaný diamín (MW = 6 700) bol účinnejší ako skupinový etoxy propoxy kopolymér (MW = 4 150) na *Chenopodium album*, synergia bola pozorovaná na *Brassica napus* so zmesou 20 % + 80 % (alkoxylovaný diamín + skupinový etoxy propoxy kopolymér). Zmes alkoxylovaného diamínu a skupinového etoxy propoxy kopolyméru bola účinnejšia ako zodpovedajúca zmes etoxylovaného amínu mastných kyselín loja a skupinového etoxy propoxy kopolyméru. Alkoxylovaný diamín (MW = 6 700) bol účinnejší ako skupinový etoxy propoxy kopolymér, hlavne na *Ch. album*.

Množstvo fenmedifamu = 720 g/ha

Príprava spreju ako v Príklade 1.

Prostriedok na zvýšenie aktivity	Použitú množstvo kg/ha	Suchý materiál g/kvetináč	
		C. album	B. napus
1. bez prítomnosti	-	2.7	2.8
2. alkoxylovaný diamín	0.2	1.5	2.4
3. alkoxylovaný diamín	1.0	1.4	2.1
4. alkoxylovaný diamín	2.0	0.8	2.1
5. skupinový EO-PO kopolymér	0.2	1.3	2.6
6. skupinový EO-PO kopolymér	1.0	1.4	2.1
7. skupinový EO-PO kopolymér	2.0	1.3	2.0

8. alkoxylovaný diamín	0.2	1.4	1.9
+ skupinový EO-PO	0.8		
kopolymér			
9. alkoxylovaný diamín	0.5	1.2	2.1
+ skupinový EO-PO	0.5		
kopolymér			
10. alkoxylovaný diamín	0.8	1.0	2.2
+ skupinový EO-PO	0.2		
kopolymér			
11. alkoxylovaný diamín	0.2	1.4	2.1
+ skupinový EO-PO	0.8		
kopolymér			
12. EO-PO monoamín	1.0	1.7	2.1

PRÍKLAD 4

Test ukázal, že účinok zmesi alkoxylovaného diamínu (MW = 6 700) a etoxy propoxy kopolyméru (MW = 14 000) bola synergická, zvlášť na Brassica napus. Tento test tiež ukázal, že etoxylovaný amín mastných kyselín loja (EO = 15) bol menej účinný ako alkoxylované diamíny.

Množstvo fenmedifamu = 720 g/ha
Príprava spreju ako v Príklade 1.

Prostriedok na zvýšenie aktivity	Použitú množstvo kg/ha	Suchý materiál C. album	g/kvetináč B. napus
1. bez prítomnosti	-	1.6	2.2
2. alkoxylovaný diamín (MW = 6 700)	1	0.4	1.5

3. skupinový EO-PO kopolymér (MW = 14 000)	1	0.6	1.0
4. skupinový EO-PO kopolymér (MW = 14 000) 75 % + alkoxylovaný diamín (MW = 6 700) 25 %	1	0.4	0.9
5. etoxylovaný amín mastných kyselín loja (EO = 15)	1	0.8	1.7

PRÍKLAD 5

Test ukázal, že molekulová hmotnosť skupinových etoxy propoxy kopolymérov nemala podstatný význam na účinnosť.

Množstvo fenmedifamu = 720 g/ha

Príprava spreju ako v Príklade 1.

Prostriedok na zvýšenie aktivity	Použitú množstvo kg/ha	Suchý materiál C. album	g/kvetináč B. napus
1. bez prítomnosti	-	1.9	2.4
2. skupinový EO-PO kopolymér (MW = 6 600)	1	0.8	1.6
3. skupinový EO-PO kopolymér (MW = 12 500)	1	0.8	1.4

4. skupinový EO-PO kopolymér (MW = 14 000)	1	0.8	1.5
4. skupinový EO-PO kopolymér (MW = 14 000)	0.7	0.8	1.2
+ alkoxylovaný diamín (MW = 6 700)	0.2		
+ disperzná látka	0.1		

PRÍKLAD 6

Test ukázal, že granule prostriedku na zvýšenie aktivity podľa tohoto vynálezu, ktoré sú tvorené 70 % skupinovým etoxy propoxy kopolymérom, 20 % alkoxylovaným diamínom a 10 % disperznou látkou, zvyšuje účinok etofumezátu a metamitronu významným rozsahom. Skúška tiež ukázala, že granule prostriedku na zvýšenie aktivity majú jasne lepší účinok ako bežný olejový emulgátor, ako aditívum v komerčnom prípravku Actipron (RP), na testované buriny (*Chemopodium album*, *Matricaria inodorum*, *Mercurialis annua*). Aktívny ingredient metamitron nemal účinok na *Mercurialis annua*.

Prípravok	Aktívny ingredient (g/ha)
Etofumezát 70 % WG	400
Metamitron 80 % (Goltix/Bayer)	360
Etofumezát 20 % (Kemiron/Kemira)	400

Prípravok	granula na zvýš.aktiv. kg/ha	Čerstvá hmotnosť (g/burina)		
		C.album	M.inodorum	M.annua
1. bez ošetrovania	-	1.400	1.176	0.938
2. "	0.1	1.263	0.955	0.814
3. "	0.5	1.350	0.938	1.028
4. "	1.0	1.345	0.948	1.033
5. "	2.0	1.323	0.979	1.034
6. Etofumezát EC	-	0.890	1.002	0.485
7. Etofumezát WG	-	1.183	1.039	0.473
8. "	0.1	1.071	0.899	0.475
9. "	0.5	0.783	0.902	0.380
10. "	1.0	0.680	0.960	0.405
11. "	2.0	0.675	0.817	0.384
12. Metamitron	-	1.286	0.357	0.917
13. "	0.1	0.898	0.334	0.916
14. "	0.5	0.468	0.178	0.982
15. "	1.0	0.382	0.256	1.016
16. "	2.0	0.478	0.157	0.962
Actipron	1.0			
17. Etofumezát WG	1.0	0.940	0.936	0.415
18. Metamitron WG	1.0	0.865	0.429	1.000

PRÍKLAD 7

Test ukázal, že

- nie je podstatné ďalšie zvýšenie účinku granúl na zvýšenie aktivity, keď použité množstvo presiahne 1 kg/ha,
- emulgujúci olej inkorporovaný do granúl na zvýšenie aktivity ďalej zlepšuje účinnosť, zvlášť na Ch. album,
- etoxy propoxy amonoamín ako zmesné aditívum nezvyšuje

účinnosť granúl na zvýšenie aktivity na *Chenopodium album* a má antagonistický, účinok znižujúci, účinok na *Brassica napus*.

Množstvo fenmedifamu = 720 g/ha 80 % granúl fenmedifamu a množstvo prostriedku na zvýšenie aktivity = 1 alebo 2 kg /ha

Prostriedok na zvýšenie aktivity	Použité množstvo kg/ha	Suchý materiál g/kvetináč	
		C. album	B. napus
1. bez ošetrenia	-	1.9	2.4
2. skupinový EO-PO kopolymér + alkoxylovaný diamín + disperzná látka	0.7 0.2 0.1	0.8	1.2
3. skupinový EO-PO kopolymér + alkoxylovaný diamín + disperzná látka	1.4 0.4 0.2	0.8	1.0
4. skupinový EO-PO kopolymér + alkoxylovaný diamín + rastlinný olej + disperzná látka	1.2 0.4 0.36 0.04	0.6	0.8
5. skupinový EO-PO kopolymér + alkoxylovaný diamín + disperzná látka + EO-PO monoamín	1.4 0.4 0.2 1.0	0.7	1.7

PRÍKLAD 8

Test sa zamerail na vlastnosti trojzložkovej zmesi, ktorá sa skladala z fenmedifamu (8. %) + etofumezátu (10 %) + metamitronu (20 %), v kombinácii s prostriedkom na zvýšenie aktivity podľa tohoto vynálezu. Výsledky ukazujú, že účinok zmesi alkoxylovaného diamínu a skupinového etoxy propoxy kopolyméru je synergický. Optimálny hmotnostný pomer v zmesi, pri pôsobení na C. album a B. napus, je asi 2 : 7. Testované etoxy propoxy monoamíny boli jasne menej účinné na buriny ako zmes diamínu a skupinového etoxy propoxy kopolyméru.

Množstvá aktívnych komponentov boli: fenmedifam 150 g/ha, etofumezát 190 g/ha a metamitron 180 g/ha. Granuly aktívnych komponentov boli suspendované vo vode 200 l/ha a prostriedky na zvýšenie aktivity boli pridané vo forme buď granúl alebo kvapaliny.

Prostriedok na zvýšenie aktivity	Použité množstvo kg/ha	Suchý materiál mg/burinu C. album	B. napus
--	---------------------------	--------------------------------------	----------

1. bez ošetrovania	-	430	390
2. bez prítomnosti	-	290	380
3. skupinový EO-PO kopolymér + disperzná látka	0.9 0.1	80	240
4. alkoxylovaný diamín + skupinový EO-PO kopolymér + disperzná látka	0.2 0.7 0.1	60	170

5. alkoxylovaný diamín	0.45	40	270
+ skupinový EO-PO	0.45		
kopolymér +			
disperzná látka	0.1		
6. Eo-PO monoamín	1.0	170	280

PRÍKLAD 9

Samostatná zmes skupinového etoxy propoxy monoamínového aditíva ďalej nezvyšuje účinok granúl v trojzložkovej zmesi, ktorá obsahuje fenmedifam (8 %) + etofumezát (10 %) + metamitron (20 %) a je doplnená granulami na zvýšenie aktivity tvorenými optimálnou zmesou alkoxylovaného diamínu a skupinovým etoxy propoxy kopolymérom (2 : 7). Pozoroval sa jasný antagonistický účinok na Brassica napus.

Množstvá aktívnych komponentov:

fenmedifam	150 g/ha
etofumazát	190 g/ha
metamitron	380 g/ha

Granuly aktívnych komponentov boli suspendované vo vode, 200 l/ha a etoxy propoxy monoamín bol pridaný v kvapalnej forme oddelene do spreju v množstve 1 kg/ha.

Prostriedok na zvýšenie aktivity	Použité množstvo kg/ha	Suchý materiál C. album	g/kvetináč B. napus
1. bez ošetrenia	-	1.9	2.4
2. alkoxylovaný diamín	0.2	0.2	0.8
+ skupinový EO-PO	0.7		
kopolymér + disperzná látka	0.1		
3. alkoxylovaný diamín	0.2	0.2	1.3
+ skupinový EO-PO	0.7		
kopolymér + disperzná látka	0.1		
+ EO-PO monoamín	1.0		

PRÍKLAD 10

V teste sa porovnávala účinnosť produktu podľa tohoto vynálezu na buriny s tromi produktami už existujúcimi na trhu. Porovnali sa v rovnakom čase ich účinky na hostiteľské rastliny. V každom prípade boli aktívne komponenty vo výslednom zriedení vo forme pevných častíc s veľkosťou málo mikrónov, a výsledný produkt bol buď v pevnej forme ako granule WG suspendované vo vode, alebo ako suspenzný koncentrát SC. Prípravok podľa vynálezu obsahoval ako prostriedky na zvýšenie aktivity 10 % alkoxylovaný diamín + 35 % skupinový etoxy propoxy kopolymér, čo zodpovedá 0.1 kg diamínu a 0.35 kg skupinového kopolyméru na hektár.

Celkové množstvo aktívnych komponentov vo všetkých prípadoch bolo 360 g/ha a množstvo vody bolo 200 l/ha.

Výsledok ukázal, že prípravok podľa vynálezu má jasne lepšiu účinnosť ako konkurenčné produkty na obe buriny *Chenopodium album* a *Brassica napus*, a že poškodenie hostiteľskej rastliny, ktorou bola cukrová repa (*Beta vulgaris*) je nevýznamné pre všetky testované produkty.

Prípravok	Aktívny komponent g/ha	Suchý materiál (g/kvetináč)		
		C.album	B.napus	B. vulgaris
1. bez ošetrenia	-	2.3	2.6	3.0
2. WG podľa vynálezu	360	0.4	1.4	2.9
-fenmedifam 8 %				
-etofumezát 10 %				
-metamitron 20 %				
vrátane prostriedku na zvýšenie aktivity podľa vynálezu				
3. komerčný WG Goltix Triple/Bayer	360	0.9	1.8	2.9
-fenmedifam 6.5 %				
-etofumezát 6.5 %				
-metamitron 28 %				
4. komerčný SC Betanal Trio SC/Schering	360	0.6	1.6	3.2
-fenmedifam 5 %				
-etofumezát 5 %				
-metamitron 15 %				
5. komerčný SC Mentor Star SC/Pluss-Stauffer	360	1.2	2.6	2.9
-fenmedifam 9.2 %				
-etofumezát 9.2 %				
-metamitron 27.1 %				

PRÍKLAD 11

Test porovnával účinnosť granúl na zvýšenie aktivity podľa tohoto vynálezu s komerčným, ktorý ako prostriedok na zvýšenie aktivity obsahoval amín mastných kyselín loja (Armoblen T/25) a s komerčným prípravkom na zvýšenie aktivity s obsahom olejového emulgátora (Actipron) v rôznych herbicídoch. Pre zvolené herbicídy sa vybrali vhodné buriny.

Aktivitu zvyšujúce granule podľa tohoto vynálezu sa skladali z 70 % skupinového EO-PO kopolyméru, 20 % alkoxylovaného diamínu a 10 % disperznej látky.

Sledované herbicídy mali nasledovné chemické zloženie, aktívne komponenty, názov a dávkovanie.

Chemické zloženie	Aktívny komponent	Prípravok	Dávkovanie prípravku/ha
bipyridín	Diquat dibromid	Reglone	0.75 l
hydroxy- benzotrilit	Bromoxynil	80 % WG	0.1875 kg
pyridazín	Chloridazon Pyridát	Pyramin FL Lentagran	3.0 kg 2.0 kg
chinolín	Quinmerac	BAS 51802H	2.0 kg
Sulfonyl urea	Triasulfuron	Logran	0.02 kg

Test sa môže použiť na dôkaz toho, že pevné granule prostriedku na zvýšenie aktivity podľa tohoto vynálezu zlepšujú biologickú účinnosť prípravkov uvedených v príklade rovnako ako

kontrolných prípravkov prostriedkov na zvýšenie aktivity Armoblen T/25 a Actipron, keď aktívnymi komponentami sú bromoxynil, chloridazon alebo triasulfuron. Účinky iných aktívnych komponentov sú značne zvýšené pevnými granulami na zvýšenie aktivity podľa tohoto vynálezu v porovnaní so zmesami bez prostriedku na zvýšenie aktivity, a temer rovnako dobré ako kvapalné prostriedky na zvýšenie aktivity.

Sprejové zmesi boli pripravené zmiešaním prípravkov vo vyššie spomínaných množstvách s množstvom vody zodpovedajúcej 200 l/ha a 1 kg granúl na zvýšenie aktivity, 1 l Armoblenu T/25 alebo 1 l Actipronu na hektár.

Suchý materiál (mg/burina)

P. convolvulus

Bipyridín	Sulfonyl urea	Hydroxybenzónitril
Diquat	Tiasulfuron	Bromoxynil
dibromid		

1. bez ošetrenia	726	744	619
2. bez prítom.	143	358	161
3. granule na zvýšenie aktivity	43	112	57
4. Actipron	90	182	72
5. Armoblen T/25	31	145	82

Suchý materiál (mg/burina)

G. spurium

M. inodorum

Chinolín

Sulfonyl urea

Pyridazín

Quinmerac

Triasulfuron

Chloridazon Pyridát

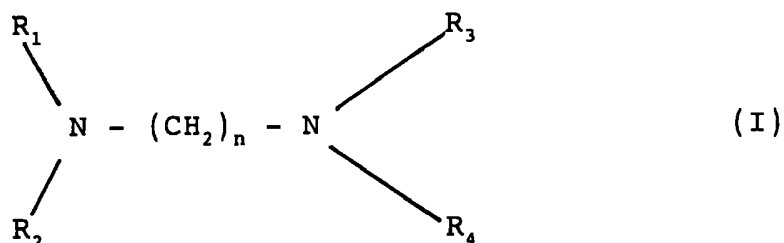
1. bez ošetrenia	194	194	282	282
2. bez prítom.	50	94	142	145
3. granule na zvýšenie aktivity	26	20	76	77
4. Actipron	31	22	106	22
5. Armoblen T/25	22	22	109	41

P A T E N T O V É N Á R O K Y

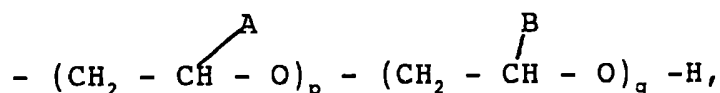
1. Kompozícia herbicídu, ktorá obsahuje najmenej

- jeden alebo viac komponentov, známych *per se*, ako benzofurán, bipyridín, hydroxybenzotrinitril, karbamoyl fenyl karbamát, pyridazín, chinolín, sulfonyl urea, alebo triazínové herbicídy, a

- jeden alebo viac prostriedkov na zvýšenie aktivity na zlepšenie účinnosti aktívneho komponentu/komponentov, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že prostriedok na zvýšenie aktivity je tetraalkoxylovaný alkylový diamín s nasledovným všeobecným vzorcom (I):



kde R_1 , R_2 , R_3 a R_4 sú skupiny, navzájom na sebe nezávislé, korešpondujúce s nasledovným vzorcom:

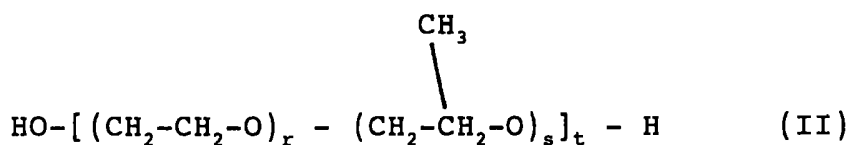


a kde jedna zo skupín A alebo B je vodík a druhá je nižšia alkylová skupina, $p+q = 5 - 150$, a $n = 1 - 6$, molekulová hmotnosť zlúčeniny podľa vzorca (I) je v rozsahu asi 1 000 - 40 000.

2. Kompozícia herbicídu podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že aktívnym komponentom je metyl-3-m-tolyl-carbamoyl oxyfenyl karbamát a/alebo etyl-3-fenyl karbamoyl oxyfenyl karbamát a/alebo 2-etoxy-2,3-dihydro-3,3-dimetyl benzofurán-5-ylmetán sulfonát a/alebo 4-amino-3-metyl-6-fenyl-1,2,4,-triazín-5-(4H)-on, a/alebo 1,1'-etylén-2,2' -dipyridyliumbibromid, a/alebo 3,5-dibromo-4-hydroxy benzonitril a/alebo 5-amino-4-chlór-2-fenylpyridazín-3-(2H)-on, a/alebo 6-chlór-3-fenylpyridazín-4-yl-S-oktyl tiokarbonát, a/alebo 7-chlór-3-metyl-8-chinolín karboxylová kyselina, a/alebo 3-(6-metoxy-4-metyl-1,3,5-triazín-2-yl)-1-[2-(2-chlóretoxy)fenyl sulfonyl] urea.

3. Kompozícia herbicídu podľa nároku 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že ďalej ako synergické aditívum obsahuje skupinový etoxy propoxy kopolymér .

4. Kompozícia herbicídu podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že skupinový etoxy propoxy kopolymér má nasledovný všeobecný vzorec (II):



kde r a s sú hlavne > 5 a t má takú hodnotu, že molekulová hmotnosť etoxy propoxy kopolyméru je v rozsahu 2 000-20 000.

5. Kompozícia herbicídu podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že pomer množstva skupinového etoxy propoxy kopolyméru k množstvu tetraalkoxylovaného alkylového diamínu je výhodne 1 : 10 - 10 : 1 (hmotnostný pomer).

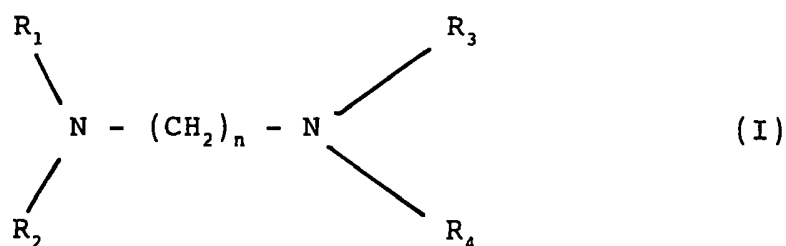
6. Kompozícia herbicídu podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že pomer množstva prostriedku na zvýšenie aktivity k množstvu aktívneho komponentu je výhodne 1 : 5 - 10 : 1 (hmotnostný pomer).

7. Kompozícia herbicídu podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že ďalej obsahuje iné zložky ako nosiče a enkapsulované látky, rovnako ako aditíva pre emulzifikáciu, disperziu, suspenziu, aditíva s protimrznúcim účinkom, na stabilizáciu a/alebo s protipenovým účinkom, a/alebo iné prostriedky na zvýšenie aktivity.

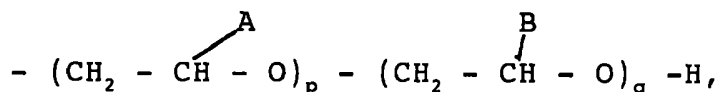
8. Kompozícia herbicídu podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že simultánne ďalej obsahuje iné herbicídy s obsahom acetamidu, difenyl éteru, organického fosforu, pyridínu, tiokarbamátu, triazínu a uracylu.

9. Metóda na ničenie burín, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že buriny sú ošetrené kompozíciou herbicídu podľa ktoréhokoľvek predchádzajúceho nároku.

10. Prostriedok na zvýšenie aktivity, ktorá zlepšuje účinnosť aktívneho komponentu herbicídu, tento aktívny prostriedok je benzofurán, bipyridín, hydroxybenzónitril, karbamoyl fenyl karbamát, pyridazín, chinolín, sulfonyl urea, alebo triazínové aktívne zlúčeniny, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že prostriedok na zvýšenie aktivity je tvorený tetraalkoxylovaným alkylovým amínom, ktorého všeobecný vzorec (I) je:



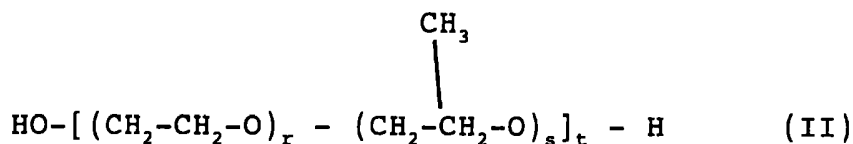
kde R_1 , R_2 , R_3 a R_4 sú skupiny, navzájom na sebe nezávislé, korešpondujúce s nasledovným vzorcom:



a kde jedna zo skupín A alebo B je vodík a druhá je nižšia alkylová skupina, $p+q = 5 - 150$, a $n = 1 - 6$, molekulová hmotnosť kompozície podľa vzorca (I) je v rozsahu asi 1 000 - 40 000.

11. Prostriedok na zvýšenie aktivity podľa nároku 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že prostriedok na zvýšenie aktivity obsahuje okrem tetraalkoxylovaného alkylového diamínu ako synergické aditívum skupinový etoxy propoxy kopolymér.

12. Prostriedok na zvýšenie aktivity podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že skupinový etoxy propoxy kopolymér má všeobecný vzorec (II):



kde r a s sú hlavne > 5 a t má takú hodnotu, že molekulová hmotnosť etoxy propoxy kopolyméru je v rozsahu 2 000-20 000.