



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

219303
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 43/00
A 01 N 31/00
A 01 N 33/08

[22] Přihlášeno 21 08 80
[21] (PV 5740-80)

[40] Zveřejněno 26 03 82

[45] Vydáno 15 07 85

(72)
Autor vynálezu

GÖRÖG KATALIN dr., DUDAR ERZSÉBET, GÁRDI IVÁN, KOCSIS MÁRIA,
GAÁL SÁNDOR, TASNÁDI MÁRTA, BUDAPEŠT (MLR)

(73)
Majitel patentu

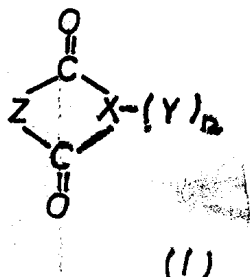
NITROKÉMIA IPARTELEPEK, FÜZFÖGYÁRTELEP (MLR)

(54) Herbicidní prostředek obsahující protijed

1

2

Vynález se týká herbicidního prostředku, obsahujícího alespoň jednu herbicidně účinnou, specificky vyjmenovanou sloučeninu a alespoň jeden protijed proti této sloučenině, obecného vzorce I



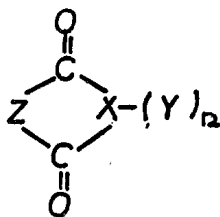
kde

X znamená kyslík nebo dusík,

Y znamená vodík, draslík, halogen, hydroxylovou skupinu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou hydroxylovou skupinou nebo halogenem,

Z znamená alkylenovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, cyklohexylenovou, cyklohexylidenovou nebo fenylenovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem nebo nitroskupinou, přičemž v případě, že X znamená kyslík, n znamená 0.

Vynález se týká herbicidního prostředku obsahujícího protijed. Zejména se vynález týká herbicidního prostředku, obsahujícího aktivní herbicidní sloučeninu, jak je v dalším uvedena, a protijed vůči této sloučenině, jenž odpovídá obecnému vzorci I.



(I)

kde

X znamená kyslík nebo dusík,

Y znamená vodík, draslík, halogen, hydroxylovou skupinu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, případně substituovanou hydroxylovou skupinou nebo halogenem,

Z znamená alkylenovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, cyklohexylenovou skupinu nebo fenylenovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem nebo nitroskupinou a

n znamená 0 nebo 1, přičemž v případě, že X znamená vodík, n znamená 0.

Použití zemědělských chemikálií včetně herbicidů je důležité pro moderní zemědělství. Z mnoha herbicidních sloučenin, které byly připraveny v posledních desetiletích, dosáhly vysokého stupně komerčního úspěchu například triaziny, močoviny, chloracetanilidy a v nedávné době thiolkarbamáty jakož i různé směsi těchto sloučenin. Bylo však zjištěno, že použití těchto sloučenin v praxi může kromě ničivého účinku na plevely mít i zhoubný vliv na kulturní plodiny, tj. že jejich selektivita není dostatečně vyhovující. Rozsah fytotoxických vedlejších účinků závisí v první řadě na dávkování aktivní složky, je však rovněž ovlivněn povětrnostními podmínkami, druhem půdy atd. Některé herbicidně účinné sloučeniny, například močoviny, jsou selektivní v malých dávkách; tyto dávky nepostačují však vždy k dosažení požadovaného herbicidního účinku.

Obzvláště silný je fytotoxický vedlejší účinek herbicidně účinných thiolkarbamátů. Z homologů N,N-dialkyl-S-alkyl-thiolkarbamátů má pouze Sutan nižší fytotoxicitu, zatím-

co například EPTC, který je podstatně účinnějším herbicidním prostředkem, vyvolává rovněž poškození kulturní plodiny v případě, že se použije v herbicidně účinném množství.

Dosavadní pokusy, jak vyřešit tento problém, zahrnují ošetření kulturní plodiny určitým antagonistickým prostředkem. Například O. L. Hoffmann a spol. zjistili, že je možno nežádoucí fytotoxický účinek některých herbicidů snížit tím, že se kulturní plodina ošetří kyselinou naftalen-1,8-dikarboxylovou nebo její solí nebo esterem (patentové spisy USA č. 3 131 509 a 3 702 759 a německý patentový spis č. 1 952 910).

Při nedávných pokusech bylo zjištěno, že deriváty N,N-disubstituovaných amidů karboxylových kyselin, zejména N,N-diallyl-dichloracetamid, jsou silnými antidotálně účinnými sloučeninami zejména v kombinaci s herbicidy na bázi thiolkarbamátů (maďarský patentový spis č. 163 736).

Výše zmíněné dvě skupiny sloučenin však nestačí k překonání všech v praxi se vyskytujících problémů, spojených s fytotoxickými účinky četných známých různých herbicidních sloučenin. Je proto nutně zapotřebí dalších výzkumů, aby byly nalezeny nové skupiny sloučenin, které by mohly snížit nebo odstranit nepříznivé účinky různých herbicidů na kulturní plodiny.

Nyní bylo zjištěno, že cyklické deriváty dikarboxylových kyselin obecného vzorce I mají vynikající vlastnosti jako protijedy při kombinování s různými komerčně používanými herbicidy.

Jednotlivé, výše uvedené symboly mají v jednotlivých skupinách substituentů tyto významy: symbol Y ve významu halogenu zahrnuje fluor, chlor, brom nebo jod, s výhodou chlor nebo brom; výrazem „alkylová skupina s 1 až 4 atomy uhlíku“ se rozumějí nasycené alifatické uhlovodíkové skupiny s 1 až 4 atomy uhlíku v přímém nebo rozvětveném řetězci, například methylová, ethylová, n- a isopropylová, n-butylová atd. skupina; symbol Z ve významu „alkylenová skupina“ zahrnuje nasycené dvoumocné uhlovodíkové skupiny s 1 až 6 atomy uhlíku v přímém nebo rozvětveném řetězci, s výhodou s 1 až 4 atomy uhlíku, jako je methylenová, ethylenová, propylenová atd. skupina, zatímco výrazu „halogen“ se používá ve výše uvedeném významu.

Typickými představiteli sloučenin obecného vzorce I jsou sloučeniny, uvedené v tabulce I.

Tabulka I

slou- čenina č.	n	Y	substituenty		Z	sloučenina obecného vzorce I		teplota tání °C
			X	Y		chemický název		
1	—	—	O	—	fenylen	anhydrid kyseliny ftalové	131 až 133	
2	—	—	O	—	tetrachlorfenylen	anhydrid kyseliny tetrachlor- ftalové	255 až 256	
3	—	—	O	—	tetrabromfenylen	anhydrid kyseliny tetrabrom- ftalové	280	
4	—	—	O	—	cyklohexylen	anhydrid kyseliny cyklohexan- -1,2-dikarboxylové	30 až 31	
5	—	—	O	—	ethylen	anhydrid kyseliny jantarové	116	
6	—	—	O	—	propylen	anhydrid kyseliny glutarové	50 až 53	
7	1	—H	N	—H	ethylen	imid kyseliny jantarové	126 až 127	
8	1	—H	N	—H	cyklohexylen	imid kyseliny cis-hexahydro- ftalové	137	
9	1	—H	N	—H	cyklohexyliden	dicyklohexen-(4)-dikarboxi- mid(1,2)	131	
10	1	—H	N	—H	fenylen	ftalimid	233,5	
11	1	—K	N	—K	fenylen	draselná sůl ftalimidu	300	
12	1	—OH	N	—OH	fenylen	N-hydroxyftalimid	235 až 237	
13	1	—Cl	N	—Cl	fenylen	N-chlorftalimid	183	
14	1	—H	N	—H	3-nitrofenylen	3-nitroftalimid	216	
15	1	—H	N	—H	4-nitrofenylen	4-nitroftalimid	192	
16	1	—C ₂ H ₄ OH	N	—C ₂ H ₄ OH	fenylen	N-hydroxyethylftalimid	129,5	
17	1	—CH ₂ Cl	N	—CH ₂ Cl	fenylen	N-chlormethylftalimid	134 až 135	
18	1	—C ₄ H ₈ Br	N	—C ₄ H ₈ Br	fenylen	N-brombutylftalimid	77 až 78	
19	1	—Cl	N	—Cl	ethylen	N-chlorimid kyseliny jantarové	150	
20	1	—Br	N	—Br	ethylen	N-bromimid kyseliny jantarové	179	

sloučenina obecného vzorce I teplota tání
chemický název °C

substituenty
X Z

Y

slou-
čenina
č. n

21	1	—OH	N	ethylen	N-hydroxyimid kyseliny janta- rové	93
22	1	—CH ₂ OH	N	4-nitrofenylen	N-hydro-xymethylimid kyseliny 4-nitroftalové	156 až 157
23	1	—CH ₂ OH	N	4-cyklohexen-1,2-ylen	(N-hydroxymethyl)-cyklohe- xen(4)-dikarboximid (1,2)	93 až 94
24	1	—C ₂ H ₄ OH	N	4-cyklohexen-1,2-ylen	(N-hydroxyethyl)-cyklohexen- (4)-dikarboximid(1,2)	69 až 70
25	1	—CH ₂ OH	N	4-chlorfenylen	N-hydroxymethylimid kyseliny 4-chlorftalové	126 až 129
26	1	—C ₂ H ₄ OH	N	4-chlorfenylen	N-2'-hydroxyethylimid kyse- liny 4-chlorftalové	127 až 129
27	1	—C ₃ H ₆ OH	N	4-chlorfenylen	N-3'-hydroxypropylimid kyse- liny 4-chlorftalové	101 až 103
28	—	—	O	4-nitrofenylen	anhydrid kyseliny 4-nitro- ftalové	120 až 121,5
29	—	—	O	3-nitrofenylen	anhydrid kyseliny 3-nitrofta- lové	163 až 164
30	—	—	O	2-cyklohexen-1,2-ylen	anhydrid kyseliny 2-cyklohe- xen-1,2-dikarboxylové	78 až 79
31	—	—	O	4-cyklohexen-1,2-ylen	anhydrid kyseliny 4-cyklohe- xen-1,2-dikarboxylové	103 až 104
32	1	—H	N	tetrachlorfenylen	imid kyseliny tetrachlor- ftalové	
33	1	—CH ₂ OH	N	3-nitrofenylen	N-hydroxymethylimid kyseliny 3-nitroftalové	
34	1	—H	N	maleinyl	imid kyseliny maleinové	

Sloučeniny obecného vzorce I jsou známy a mohou se připravit četnými známými chemickými reakcemi [Beilstein: Handbuch der Org. Chem. IX. str. 811; Buc. S. R. J., Am. Chem. Soc. str. 254—256 (1947); Kissinger L. W., Nugade H. E., J. Org. Chem. **23**, str. 815 (1958); Neffkens H. L., Nature **193**, str. 974 (1962); a německé patenty č. 1 086 704 a 1 125 415].

Vynález skýtá herbicidní prostředek obsahující aktivní herbicidní sloučeninu a protijed proti této sloučenině.

Jak se ho zde používá, znamená výraz „účinná herbicidní sloučenina“ samotné thiolkarbamáty, samotné triaziny, samotné chloracetanilidy a samotné močoviny, jakož i případné směsi alespoň dvou těchto sloučenin.

Množství sloučeniny, obsažené jako protijed v prostředku podle vynálezu, je v rozmezí od asi 0,1 do 50 hmotnostních %, vztaheno na hmotnostní množství herbicidně účinné složky. Přesné množství sloučeniny, obsažené jako protijed v prostředku podle vynálezu, bude zpravidla určeno ekonomickými důvody pro nejúčinnější použitelné množství. Je samozřejmé, že v popisovaném herbicidním prostředku bude použito nevytotoxického množství sloučeniny, obsažené jako protijed.

Prostředků podle vynálezu je možno používat v jakékoliv vhodné podobě. Mohou tedy být formulovány jako tuhé nebo kapalné prostředky, jako jsou například smáčitelné prášky, emulgovatelné koncentráty, práškové směsi, vodné suspenze atd.

Typická prášková směs může mít například toto složení:

účinná herbicidní sloučenina, například 2-chlor-2'-methyl-6'-terc.butyl-N-(butoxymethyl)-acetanilid	40 %
protijed, například sloučenina č. 28	20 %
smáčecí prostředek, například alkyl-fenylpolyglykoether	3 %
disperzní činidlo, například vépenatá sůl alkylarylsulfonové kyseliny	2 %
aktivní kyselina křemičitá	10 %
kaolin	25 %

Typická vodná suspenze zahrnuje tyto složky:

účinná herbicidní sloučenina, například 3-methyl-4-amino-6-fenyl-1,2,4-triazin-5-(4H)-on	20 %
protijed, například sloučenina č. 22	20 %
alkylarylsulfonát	1 %
ligninsulfonát sodný	3 %
polyoxyethylenalkylarylether	4 %
ochranný koloid, například lecitin	2 %
voda	50 %

Prostředky podle vynálezu mohou též obsahovat více než jednu účinnou herbicidní sloučeninu. Složení typické práškové směsi, která obsahuje kombinaci močoviny a acetanilidu jakožto herbicidní složky, je toto:

účinná herbicidní sloučenina I, například N-(bromfenyl)-N'-methoxy-N'-methylmočovina	10 %
účinná herbicidní sloučenina II, například 2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl-N-(ethoxy-methyl)-acetanilid	40 %
protijed, například sloučenina č. 20	5 %
sulfonát mastného alkoholu	3 %
ligninsulfonát sodný	2 %
amorfní kyselina křemičitá	10 %
kaolin	30 %

Je nutno poznamenat, že sloučeniny obecného vzorce I, použité jako protijed, se mohou formulovat též samotné.

Tak například typický smáčitelný prášek, který obsahuje sloučeninu obecného vzorce I spolu s vhodným nosičem a jinými obvyklými přísadami, může mít toto složení:

protijed, například sloučenina č. 8	70,0 %
kaolin	17,0 %
aktivní kyselina křemičitá	5,0 %
sulfonát mastného alkoholu	2,5 %
sodná sůl kyseliny ligninsulfonové	2,5 %

Emulgovatelný koncentrát, obsahující protijed, má například toto složení:

protijed, například sloučenina č. 18	50 %
rozpuštědlo, například xylen	45 %
emulgační činidlo, například polyoxyethylenalkylarylether	5 %

Rostliny mohou být ošetřeny herbicidy a protijedy buď současně, nebo též po sobě. Při výhodném provádění se semena kulturních plodin ošetří nevytotoxickým množstvím protijedu obecného vzorce I a zasejí do půdy, která byla předtím ošetřena herbicidy, nebo se zasejí do půdy, která nebyla předtím ošetřena herbicidem a která se teprve následně ošetří herbicidem. Alternativně se nevytotoxické množství sloučeniny, jež je protijedem vůči herbicidu, smísí se zvoleným herbicidem a vpraví do půdy před nebo po zasetí semen.

Vynález rovněž popisuje způsob ochrany kulturních plodin před poškozením aktivní herbicidní sloučeniny, kterýžto způsob zahrnuje ošetření půdy, na níž se kulturní plodina pěstuje, sloučeninou obecného vzorce I v množství, jež je účinné jako protijed vůči herbicidu. Do rámce vynálezu rovněž spadá způsob boje proti plevelům, který spočívá v ošetření půdy herbicidně účinným množstvím herbicidního prostředku podle vynálezu obsahujícího protijed.

Další podrobnosti vynálezu vyplynou z dále uvedených příkladů, které však jeho rozsah nikterak neomezuji.

V dále uvedených testech se používá těchto herbicidů:

Afalon:

herbicid, obsahující jako účinnou složku

N-[3,4-dichlorfenyl]-N'-methoxy-N'-methylmočovinu (výrobek firmy Hoechst, Německá spolková republika);

Eptam:

herbicide, obsahující jako účinnou složku S-ethyl-N,N-dipropylthiolkarbamát (výrobek firmy Stauffer Chemical Co., Spojené státy americké);

Sencor:

herbicide, obsahující jako účinnou složku 4-amino-5-(terc.butyl)-3-methylthio-4,5-dihydro-1,2,3-triazin-5-on, (výrobek firmy Bayer, Německá spolková republika).

Aby se zjistilo, jak sloučeniny obecného vzorce I snižují nebo zabraňují škodlivým účinkům různých herbicidů na kulturní plodiny, provedou se tedy za použití uvedených herbicidních prostředků (Afalon, Eptam, Sencor), a to samotných a v kombinaci jednak s různými sloučeninami obecného vzorce I, účinnými jako protijedy, jednak s některými jinými protijedy. Pro porovnání se pracuje

Tabulka II

ošetření

hmotnostní množství v čerstvém stavu (%)
při použití protijedu v dávce

	0,5 kg/ha	1,0 kg/ha	2,0 kg/ha
Afalon	41	41	41
Afalon + anhydrid kyseliny 1,8-dikarboxylové	58	69	75
Afalon + N,N-diallyl-2,2-dichloracetamid	48	51	67
Afalon + sloučenina č. 2	70	102	106
Afalon + sloučenina č. 8	85	98	133
Afalon + sloučenina č. 13	67	83	98
Afalon + sloučenina č. 16	78	100	105
kontrola (mechanické hubení plevelů)	100	100	100

Z údajů, uvedených v tabulce II vyplývá, že zkoušené sloučeniny obecného vzorce I snižují fytotoxicitu Afalonu mnohem účinněji než oba známé protijedy použité pro porovnání; mimoto ve třech případech skýtají lepší výsledky, než jakých se dosáhne při mechanickém hubení plevelů.

Při jiné řadě polních pokusů se semena

s rostlinami, přičemž se použije mechanického hubení plevelů. Hmotnostní množství rostlin v čerstvém stavu se porovnává v hmotnostním množství rostlin sklizených s kontrolních parcel.

Příklad 1

Kulturní plodina: slunečnice

Herbicide: Afalon

Znamé protijedy, použité pro porovnání:

anhydrid kyseliny naftalen-1,8-dikarboxylové,
N,N-diallyl-2,2-dichloracetamid

Čtyřikrát opakované testy se provedou na parcelách o výměře 10 m². Afalon se použije v dávce 5 kg aktivní složky na 1 ha, zatímco protijedy se použijí v dávkách 0,5 kg, 1,0 kg a 2,0 kg/ha. Výsledky testu, při němž se herbicide a protijedy aplikují na rostliny současným postřikem, jsou uvedeny v tabulce II.

slunečnice ošetří protijedy v dávkách 0,5 kg, 1,0 kg a 2,0 kg na 100 kg semen a po jejich vysetí se půda ošetří postřikem afalonu při dávce 5 kg účinné složky na 1 ha. Ostatní podmínky testu jsou jak výše popsáno. Test se čtyřikrát opakuje.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce III.

Tabulka III

semen	ošetření	hmotnostní množství v čerstvém stavu (%)		
		postřik při použití protijedu v dávce		
		0,5 kg/ha	1,0 kg na 100 kg semen	2,0 kg
—		41	41	41
anhydrid kyseliny naftalen-1,8-dikarboxylové	Afalon	57	69	75
N,N-diallyl-2,2-dichloracetamid	Afalon	62	71	75
sloučenina č. 2	Afalon	100	100	105
sloučenina č. 8	Afalon	100	105	118
sloučenina č. 13	Afalon	87	110	110
sloučenina č. 16	Afalon	100	117	125

Z porovnání výsledků, uvedených v tabulce III, s výsledky, uvedenými v tabulce II, vyplývá, že účinek protijedu, tj. snížení fyto-toxicity afalonu na slunečnici je značně výraznější, použije-li se protijedů k ošetření semen. Hmotnostní množství sklizených rostlin v čerstvém stavu je s výjimkou jednoho případu větší než množství kontrolních rostlin, u nichž se hubení plevelů provádí mechanicky, nebo je s ním alespoň stejné.

Příklad 2

Kulturní plodina: kukuřice
Herbicid: Eptam

Tabulka IV

ošetření	hmotnostní množství v čerstvém stavu (%) při použití protijedu v dávce		
	0,5 kg/ha	1,0 kg/ha	2,0 kg/ha
Eptam	48	48	48
Eptam + anhydrid kyseliny naftalen-1,8-dikarboxylové	60	64	70
Eptam + N,N-diallyl-2,2-dichloracetamid	69	84	92
Eptam + sloučenina č. 10	64	79	95
Eptam + sloučenina č. 12	57	87	90
Eptam + sloučenina č. 16	51	83	87
Eptam + sloučenina č. 19	86	87	98
Eptam + sloučenina č. 20	82	85	102
kontrola (s mechanickým hubením plevelů)	100	100	100

Sloučeniny č. 10, 19 a 20 jsou účinnější při snižování fyto-toxicity Eptamu než známé protijedy, použité pro porovnání, zatímco účinnost sloučeniny č. 12 jakožto protijedu je přibližně shodná s účinností N,N-dialkyl-2,2-dichloracetamidu.

Při jiné řadě polních pokusů se semena kukuřice ošetřila dávkami 0,25 kg, 0,50 kg a

Znamé protijedy, použité pro porovnání:

anhydrid kyseliny naftalen-1,8-dikarboxylové,
N,N-diallyl-2,2-dichloracetamid.

Čtyřikrát opakované testy se provedou na parcelách o výměře 20 m². Eptam se použije v dávce 13 litrů aktivní složky na 1 ha, zatímco protijedy se použijí v dávkách 0,5 kg, 1,0 kg a 2,0 kg/ha. Kombinace Eptamu a zkoušených protijedů se vpraví do půdy před vysetím semen. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce IV.

1,0 kg protijedů na 100 kg semen a takto ošetřenými semeny se osějí parcely, které byly předtím postříkány Eptamem v dávce 13 litrů aktivní složky na 1 ha. Ostatní podmínky při testu jsou jak výše popsáno.

Uvedené zkoušky se čtyřikrát opakují: Výsledky jsou uvedeny v tabulce V.

Tabulka V

semen	ošetření	postřikem	hmotnostní množství v čerstvém stavu (%) při použití protijedu v dávce		
			0,25 kg	0,5 kg	1,0 kg
			na 100 kg semen		
—		Eptam	48	48	48
anhydrid kyseliny naftalen					
1,8-dikarboxylové		Eptam	68	70	72
N,N-diallyl-2,2-di- chloracetamid		Eptam	65	75	80
sloučenina č. 3		Eptam	68	78	85
sloučenina č. 7		Eptam	65	76	83
sloučenina č. 8		Eptam	70	79	90
sloučenina č. 19		Eptam	72	85	96
sloučenina č. 20		Eptam	71	80	88
kontrola (mechanickým hubením plevelů)			100	100	100

Z výše uvedených výsledků jasně vyplývá, že všechny testované sloučeniny obecného vzorce I (sloučeniny č. 3, 7, 8, 19, 20) jsou účinnější než N,N-diallyl-2,2-dichloracetamid i než anhydrid kyseliny naftalen-1,8-dikarboxylové.

Příklad 3

Kulturní plodina: sojový bob
Herbicide: Sencor

Znamé protijedy, použité pro porovnání:

Tabulka VI

ošetření	hmotnostní množství v čerstvém stavu (%) při použití protijedu v dávce		
	0,5 kg/ha	1,0 kg/ha	2,0 kg/ha
Sencor	17	17	17
Sencor + anhydrid kyseliny naftalen-1,8-dikarboxylové	30	41	52
Sencor + N,N-diallyl-2,2- -dichloracetamid	20	21	26
Sencor + sloučenina č. 2	53	71	85
Sencor + sloučenina č. 12	39	58	73
Sencor + sloučenina č. 16	46	62	76
Sencor + sloučenina č. 17	50	64	97
kontrola (mechanické hubení plevelů)	100	100	100

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že N,N-diallyl-2,2-dichloracetamid téměř nesnižuje fytotoxicitu zkoumaného triazinového herbicidu (Sencoru) a účinnost anhydridu kyseliny naftalen-1,8-dikarboxylové jakožto protijedu rovněž není zdaleka uspokojivá. Naproti tomu jsou zkoumané sloučeniny podle vynálezu mnohokrát účinnější než lepší z obou protijedů, použitých pro porovnání.

anhydrid kyseliny naftalen-1,8-dikarboxylové,
N,N-diallyl-2,2-dichloracetamid

Čtyřikrát opakované testy se provedou na parcelách o výměře 10 m². Sencor se použije v dávce 1,5 kg účinné složky na 1 ha, zatímco protijedy se použijí v dávkách 0,5 kg, 1,0 kilogramů a 2,0 kg/ha. Sencor se kombinuje s protijedy v podobě tankové směsi a ta se nanáší na rostliny postřikem. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VI.

V další řadě pokusů se semena sójového bobu ošetří protijedem v dávce 0,25 kg, 0,5 kilogramu a 1,0 kg na 100 g semen a po vysetí takto ošetřených semen se půda postříká Sencorem v dávce 1,5 kg účinné složky na 1 ha. Ostatní podmínky při testech jsou jak výše popsáno. Testy se čtyřikrát opakují a získané výsledky jsou uvedeny v tabulce VII.

Tabulka VII

semen	ošetření	postřik	hmotnostní množství v čerstvém stavu (%) při použití protijedu v dávce		
			0,25 kg	0,50 kg na 100 kg semen	1,00 kg
—		Sencor	17	17	17
anhydrid kyseliny naftalen-1,8-dikarbo- xylové		Sencor	51	64	70
N,N-diallyl-2,2-dichlor- acetamid		Sencor	26	28	31
sloučenina č. 2		Sencor	58	75	92
sloučenina č. 12		Sencor	52	69	79
sloučenina č. 16		Sencor	49	67	80
sloučenina č. 17		Sencor	56	71	88
kontrola (mechanické hubení plevelů)			100	100	100

Z uvedených výsledků vyplývá, že účinnost anhydridu kyseliny naftalen-1,8-dikarboxylové jakožto protijedu se uvedeným způsobem aplikace zlepšil, avšak sloučeniny obecného vzorce I (č. 2, 12, 16, 17), jsou stále ještě mnohem účinnějšími protijedy.

Souhrnně řečeno, z výsledků uvedených v tabulkách II až VII jasně vyplývá, že sloučeniny obecného vzorce I, kde symboly mají výše uvedený význam, jsou podstatně účinnějšími protijedy než komerčně dostupné protijedy použité pro porovnání. Dále je z těchto výsledků zřejmé, že jich lze výhodně použít současně s herbicidně aktivní sloučeninou, a to buď formulovaných společně s herbicidem, nebo v podobě samostatné formulace. Výsledky jsou dokonce lepší, když se semena kulturní plodiny ošetří protijedy a teprve pak se aplikuje herbicid.

Další výhodou sloučenin obecného vzorce I je jejich výhodná cena a snadná dostupnost.

Dále uvedený test dokládá účinnost protijedů podle vynálezu v kombinaci s chloracetanilidovými herbicidy.

Příklad 4

V tomto příkladu se zkoumá fytotoxicita různých chloracetanilidových herbicidů, samotných a v kombinaci s jednotlivými protijedy obecného vzorce I. Pětkrát opakované testy se provádějí ve skleníku. Testované her-

bicidy se použijí v podobě komerčně dostupných formulací, které se před aplikací zředí, čímž se získají požadované dávky aktivních složek na 1 ha.

Protijedy se použijí v dávkách uvedených v tabulce VIII, které se získají zředěním této práškové směsi:

protijed	70 %
kaolín	17 %
aktivní kyselina křemičitá	8 %
sulfát mastného alkoholu	2,5 %
sodná sůl kyseliny ligninsulfonové	2,5 %

Hrnce o průměru 15 cm se naplní písčitou půdou až do výšky 5 cm od horního okraje hrnce. Do každého hrnce se vloží 10 zrn kukuřice. Pak se kukuřičná zrna pokryjí vrstvou neošetřené nebo ošetřené půdy o tloušťce 5 cm. Ošetřená půda se získá tak, že se zvolenou dávkou herbicidu a protijedu půda postříká za účinného míchání. Pro porovnání se použijí neošetřené kontrolní rostliny. Hrnce se umístí do skleníků, kde se podle potřeby zalévají. Výsledky se vyhodnotí po uplynutí 4 týdnů od ošetření. Rostliny se uříznou bezprostředně nad povrchem půdy a zjišťuje se jejich hmotnost v čerstvém stavu. Takto zjištěná hmotnost se porovnává s hmotností neošetřených rostlin (100 %) v čerstvém stavu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VIII.

Tabulka VIII

herbicid	dávka kg/ha	slouče- nina č.	proti je d		kg/ha		
			dávka				
			0,005	0,5	1,0	2,0	
hmotnost v procentech kontrol- ních rostlin (v čerstvém stavu)							
2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl- -N(ethoxymethyl)-acetanilid	5	—	65	65	65	65	
	5	7	82	94	94	97	
	5	8	77	86	91	95	
	5	9	87	98	101	100	
	5	10	81	90	96	101	
	5	14	90	102	105	103	
	5	15	94	104	107	107	
	5	33	72	80	90	94	
	5	34	89	98	100	98	
2-chlor-2'-ethyl-6'-methyl- -N-(1-methyl-2-methoxy- ethyl)acetanilid	10	—	52	52	52	52	
	10	16	72	85	90	99	
	10	22	89	100	104	105	
	10	23	81	98	101	100	
	10	24	75	83	95	97	
	10	25	69	80	90	95	
	10	26	83	96	99	100	
	10	27	79	90	96	98	
	2-chlor-2',6'-diethyl-N- -(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)- acetanilid	6	—	48	48	48	48
6		12	70	81	90	97	
6		13	65	79	87	95	
6		17	72	88	94	98	
6		18	81	98	100	100	
6		19	62	77	90	94	
6		20	68	83	89	97	
6		21	84	100	100	101	
2-chlor-2',6'-diethyl-N- -(ethoxykarbonylmethyl)- -acetanilid		6	—	58	58	58	58
	6	1	73	81	90	96	
	6	2	70	78	89	95	
	6	3	71	87	92	98	
	6	4	69	82	92	93	
	6	5	75	84	91	96	
	6	6	72	88	94	94	
	6	28	87	100	103	103	
	6	29	84	99	100	100	
	6	30	81	94	97	99	
	6	31	80	92	98	98	
	2-chlor-2'-methyl-6'-terc.bu- tyl-N-(butoxymethyl)- -acetanilid	6	—	45	45	45	45
6		14	69	80	89	95	
6		15	76	91	95	98	
6		22	82	101	103	104	
6		28	65	89	91	96	
6		29	73	86	88	92	
6		33	79	98	101	100	
2-chlor-N-isopropyl-acet- anilid		10	—	72	72	72	72
		10	4	85	97	98	98
	10	8	88	98	100	99	
	10	9	90	99	99	100	
	10	23	92	101	101	102	
	10	24	94	102	104	104	
	10	30	89	96	95	95	
	10	31	87	96	96	97	
	2-chlor-N-(1-methyl-2-pro- pynyl)acetanilid	6	—	62	62	62	62
6		5	75	80	83	89	
6		6	73	79	84	86	
6		7	72	80	89	92	
6		19	78	89	95	98	
6		20	80	91	96	96	
6		21	89	100	103	100	
6		34	85	98	100	101	

Příklad 5

Emulgovatelný koncentrát

Herbicide: 2-chlor-2'-methyl-6'-ethyl-N-(ethoxymethyl)-acetanilid	40 %
protijed: sloučenina č. 6	4,0 %
emulgační činidlo: alkylarylpolyglykoether	6,0 %
Isoforon	50,0 %

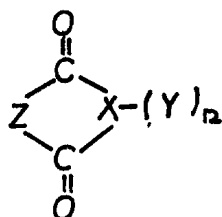
Příklad 6

Olejová suspenze

Herbicide I: N-fenyl-N',N'-dimethylmočovina	10,0 %
Herbicide II: S-ethyl-N,N-dipropylthiolkarbamát	55,0 %
protijed: sloučenina č. 22	5 %
emulgační činidlo: alkylfenol-alkoxalát + polymer ethylenoxidu s propylenoxidem	5 %
vazelinový olej	25 %

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Herbicidní prostředek obsahující protijed v účinné směsi, obsahující alespoň jednu herbicidně účinnou sloučeninu ze skupiny, zahrnující deriváty thiolkarbamátu, acetanilidu, methoxymočoviny a triazinu, a alespoň jeden protijed vůči této herbicidní sloučenině, vyznačující se tím, že jako protijed obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



(I)

kde

X znamená kyslík nebo dusík,

Y znamená vodík, draslík, halogen, hydroxylovou skupinu nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, popřípadě substituovanou hydroxylovou skupinou nebo halogenem,

Z znamená alkylenovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, cyklohexylovou skupinu, cyklohexylidenovou skupinu nebo fenylenovou skupinu, popřípadě substituovanou halogenem nitroskupinou, a

n znamená 0 nebo 1, přičemž v případě, že X znamená kyslík, n znamená 0, v hmotnostním množství 0,1 až 50 %, vztaženo na hmotnostní množství herbicidně účinné sloučeniny.