



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

255898

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 12 11 85
(21) PV 8124-85
(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 11 84
(671383) Spojené státy americké

(51) Int. Cl.⁴
A 01 N 47/18

(40) Zveřejněno 13 08 87

(45) Vydáno 16 01 89

(72) Autor vynálezu

GROENWOLD BARELD EGGE, LOS ALTOS, CA, AHLE JAMES LEROY, SAN JOSE, CA
(Sp.st.a.)

(73) Majitel patentu

STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT, CONNECTICUT (Sp.st.a.)

(54) Herbicidní prostředek

Synergický herbicidní prostředek s reziduální účinností, obsahující jako účinnou složku směs S-ethyl-cyklohexylethylthiokarbamátu a 2-chlor-4-(ethyl-amino)-6-(2-kyanisopropylamino)-s-triazinu v hmotnostním poměru od 2:1 do 4:1 a popřípadě antidot thiokarbamátového herbicidu v množství od 0,5 do 33 % hmotnostních, vztaženo na S-ethyl-cyklohexylethylthiokarbamát, a popřípadě extender thiokarbamátového herbicidu v množství od 2,5 do 50 % hmotnostních, vztaženo na S-ethyl-cyklohexylethylthiokarbamát.

Vynález se týká nových herbicidních prostředků vykazujících synergický účinek, o nichž bylo zjištěno, že zvláště účinně hubí plevelné divoké proso (*Panicum miliaceum*).

Divoké proso je rychle se šířící travnatý plevel, který se obtížně hubí. Tento plevel převládá zejména v kukuřici a jiných užitkových plodinách a byl nalezen především v severně položených středozápadních státech Spojených států, jako jsou Wisconsin, Minnesota, Iowa, Nebraska a Michigan, v sousedních částech Kanady, jako jsou provincie Manitoba a Ontario, a v určitých částech Evropy, včetně Francie, Itálie, Rakouska a SSSR. Tento plevel má dlouhou germinační periodu, která může činit 2 až 3 měsíce. Četné preemergentně nebo předseťově aplikované herbicidy, používané k ničení plevelů v těchto užitkových plodinách, jsou efektivně účinné méně než 3 měsíce. Tato jejich poměrně krátkodobá účinnost je někdy úmyslná a je vedena snahou o rychlejší biodegradabilitu a o snížení obsahu residuí v půdě. Z výše uvedeného vyplývá, že takovéto herbicidy nemohou tento plevel účinně hubit.

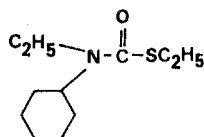
V současné době poskytují v USA přiměřenou ochranu proti tomuto plevelu v kukuřici pouze dva schválené způsoby ošetření. Jeden z nich spočívá v předseťové aplikaci herbicidu Eradicane [ethyl-N,N-di-n-propylthiokarbamat (EPTC) nebo EPTC spolu s antidotem (protijedem) N,N-diallyl-2,2-dichloracetamidem] a pak v postemergentní směrované aplikaci herbicidu ametryn [2-(ethylamino)-4-isopropylamino-6-methyl-s-triazin]. Podle dalšího schváleného způsobu ošetření se nejprve předseťově aplikuje Eradicane a pak v raném růstovém stádiu postemergentně kombinace herbicidu pendimethalin [N-(1'-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamin] a herbicidu cyanazine [2-chlor-4-(ethylamino)-6-(2-kyanisopropylamino)-s-triazin]. V obou těchto případech je možno prostředek Eradicane nahradit prostředkem Eradicane Extra, který sestává z preparátu Eradicane a látky prodlužující dobu účinku tohoto herbicidu - tzv. "extenderu". První z výše uvedených způsobů ošetření s sebou nese vážné riziko poškození kukuřice herbicidem ametryn a vyžaduje použití důmyslného zařízení. Tato metoda tedy není příliš populární. Druhá metoda je nákladná a i při jejím použití existuje podstatné riziko možného poškození kukuřice preparátem pendimethalin. Posledně zmíněná metoda navíc nepotlačuje vznik nových semen plevelu, která přispívají k zamoření v následujících letech.

Vynález popisuje nový herbicidní prostředek, který vynikajícím způsobem hubí divoké proso v užitkových rostlinách, s výhodou v kukuřici, jenž sestává z herbicidně účinných množství S-ethyl-cyklohexylethylthiokarbamátu a 2-chlor-4-(ethylamino)-6-(2-kyanisopropylamino)-s-triazinu, v hmotnostním poměru zhruba od 2:1 do 4:1. V soulase s výhodným provedením obsahuje tento prostředek rovněž v podstatě nefytotoxické, jako antidot (protijed) působící množství antidotu herbicidu thiokarbamatového typu.

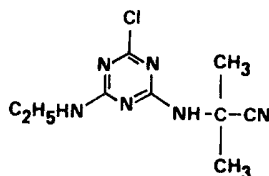
Dále vynález popisuje způsob ničení nežádoucí vegetace v užitkové plodině, zejména v kukuřici, který spočívá v tom, že se na místo výskytu užitkové plodiny nebo nežádoucí vegetace aplikuje herbicidní prostředek obsahující herbicidně účinná množství dvou shora zmíněných herbicidů v hmotnostním poměru zhruba od 2:1 do 4:1, přičemž s výhodou se na toto místo aplikuje rovněž v podstatě nefytotoxické, jako antidot působící množství antidotu herbicidu thiokarbamatového typu.

S-ethyl-cyklohexylethylthiokarbamat je komerčně dostupný herbicid známý pod obecnými názvy cycloate a hexylthiocarbam. Tento prostředek se používá zejména v řepných kulturách, hlavně v řepě cukrové. Výše zmíněná sloučenina bude v tomto textu nadále označována jako "cycloate".

Cycloate odpovídá vzorci



Druhá sloučenina přítomná v prostředku podle vynálezu - 2-chlor-4-(ethylamino)-6-(2-kyanisorpropylamino)-s-triazin - je komerční herbicid známý pod obecným názvem cynazine, pod nímž bude v tomto textu nadále uváděn. Tento herbicid se používá v kulturách krmných obilovin, včetně kukuřice a čiroku, jakož i v dalších užitkových plodinách, jako jsou bavlník a brambory. tato sloučenina odpovídá vzorci



Cycloate může značně poškozovat určité odrůdy nebo kmeny kukuřice a proto při aplikaci v kukuřici (pokud nejde o odrůdu rezistentní vůči cycloatu) je třeba vedle něj použít také v podstatě nefytotoxické, jako antidot účinné množství antidotu, který je schopen účinně chránit kukuřici proti poškození herbicidy thiokarbamatového typu. Tento antidot může být přítomen v herbicidním prostředku na bázi kombinace cycloate/cyanazine (například může být k němu přimísen), nebo jej lze na příslušné místo aplikovat separátně, například ve formě mořidla osiva, zálivkou půdy, aplikací do brázd nebo předseťovou aplikací do půdy, přičemž směs cycloate/cyanazine se aplikuje rovněž separátně ve stejnou dobu nebo následně. Při aplikaci zálivkou půdy, do brázd nebo předseťově, je antidot účelně komponentou příslušného prostředku. Výhodná aplikační metoda závisí na konkrétním použitém antidotu. Bylo zjištěno, že určité antidoty jsou účinnější jako mořidla osiva, zatímco jiné působí nejlépe při zapracování do půdy.

Široká paleta chemických sloučenin je účinná jako antidoty herbicidů thiokarbamatového typu. Výhodné prostředky podle vynálezu mohou obsahovat libovolný z těchto antidotů nebo několik těchto antidotů. Jako některé z důležitějších typů antidotů lze uvést amidy halogenalkanových kyselin, deriváty aromatických oximů, thiazolkarboxylové kyseliny a jejich deriváty a anhydrid 1,8-naftalendikarboxylové kyseliny.

Amidy halogenalkanových kyselin odpovídají obecnému vzorci



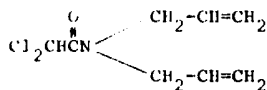
ve kterém

R představuje mono- nebo polyhalogenalkylovou skupinu.

Tyto skupiny mohou obsahovat různé halogeny vybrané ze skupiny zahrnující chlor, brom a jod. Výhodným halogenem je chlor a výhodným zbytkem ve významu symbolu R v těchto sloučeninách je obecně dichlormethylová skupina ($\text{Cl}_2\text{CH}-$), tzn. že těmito sloučeninami jsou amidy dichloroctové kyseliny. Ve zmíněných sloučeninách je dusík dále substituován alespoň jednou funkční skupinou nebo tvoří součást heterocyklického kruhu, jak je popsáno níže.

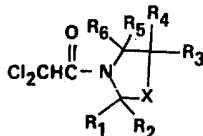
Antidoty tohoto typu jsou popsány v řadě publikací, jako jsou americké patentové spisy č. 4 021 224, 4 256 481 a 4 294 764, publikovaná evropská přihláška vynálezu č. 104 495 a britský patentový spis č. 1 521 540. Americký patentový spis č. 4 021 224 obsahuje rozsáhlý popis těchto typů sloučenin a uvádí velkou řadu možností mono- a disubstituce na dusíkovém atomu.

Jedním typem antidotu, popsáním v americkém patentovém spisu č. 4 021 224, je N,N-dichloracetamid



který je na trhu obecně znám pod označením R-25788 a je jako antidot obsažen v několika komerčních produktech obsahujících thiokarbamatové herbicidy.

Další skupinu amidů halogenalkanových kyselin představují ty sloučeniny, v nichž dusíkový atom, znázorněný v předcházejícím vzorci, je součástí heterocyklického kruhu, například oxazolidinového nebo thiazolidinového kruhu. S výhodou představuje R dichlormethylovou skupinu a výhodné sloučeniny tohoto typu odpovídají obecnému vzorci

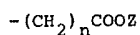


V tomto obecném vzorci

X představuje kyslík nebo síru (s výhodou kyslík) a

R₁ až R₆ nezávisle na sobě znamenají vždy atom vodíku, nižší alkylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, nebo R₁ a R₂ společně tvoří alkylenovou skupinu, s výhodou skupinu butylenovou, pentylenovou nebo hexylenovou, popřípadě substituovanou jednou nebo dvěma methylovými skupinami.

Pokud X znamená síru, představuje R₂ s výhodou zbytek obecného vzorce



kde Z znamená alkylovou skupinu (s výhodou nižší alkylovou skupinu), cykloalkylovou skupinu, cyklohexylmethylovou skupinu, fenylovou skupinu, substituovanou fenylovou skupinu, benzylovou skupinu, substituovanou benzylovou skupinu, allylovou nebo propargylovou skupinu a n je číslo o hodnotě 0 nebo 1. Sloučeniny tohoto typu jsou popsány například v amerických patentových spisech č. 4 021 224 a 4 256 481, a v publikované evropské přihlášce vynálezu č. 104 495 (thiazolidiny).

Mezi reprezentativní sloučeniny tohoto typu náleží následující látky (pokud není pro některý substituent uveden příslušný význam, je tímto substituentem vodík):

Oxazolidiny (X = kyslík)

2,2-dimethyl-N-dichloracetyloxazolidin (R₁ a R₂ znamenají vždy methylovou skupinu)

2,2,5-trimethyl-N-dichloracetyloxazolidin (R₁, R₂ a R₅ znamenají vždy methylovou skupinu),

2,2-dimethyl-5-n-propyl-N-dichloracetyloxazolidin (R₁ a R₂ znamenají vždy methylovou skupinu, R₅ představuje n-propylovou skupinu),

2,2-dimethyl-5-fenyl-N-dichloracetyloxazolidin (R₁ a R₂ znamenají vždy methylovou skupinu, R₅ představuje fenylovou skupinu),

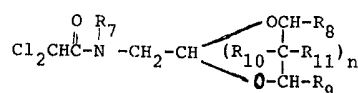
2,2-spirocyclohexyl-N-dichloracetyloxazolidin (R_1 spolu s R_2 tvoří pentamethylenovou skupinu).

Thiazolidiny (X = síra)

2-methyl-2-methyloxykarbonylmethyl-N-dichloracetylthiazolidin (R_1 znamená methylovou skupinu, R_2 představuje skupinu $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$).

Další sloučeniny, v nichž R_1 a R_2 společně tvoří alkylenovou skupinu, jsou popsány například v britských patentových spisech č. 1 512 540 a 2 023 582, a v maďarském patentovém spisu č. 181 621.

Třetí typ amidů halogenalkanových kyselin je obecně popsán v americkém patentovém spisu č. 4 294 764 a odpovídá obecnému vzorci



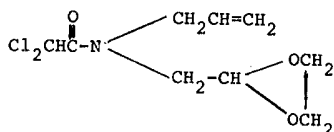
ve kterém

R_7 znamená alkylovou skupinu, alkenylovou skupinu nebo alkinylovou skupinu,

R_8 , R_9 , R_{10} a R_{11} nezávisle na sobě představují vždy atom vodíku nebo methylovou skupinu,

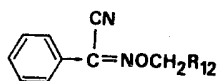
n je číslo o hodnotě 0 nebo 1.

Reprezentativní sloučeninou tohoto typu je N-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-N-(2propenyl)-2,2-dichloracetamid odpovídající vzorci



Tento vzorec odpovídá předcházejícímu obecnému vzorci, v němž R^7 představuje 2-propenyl-ovou skupinu, R_8 a R_9 znamenají atomy vodíku a n má hodnotu 0.

Oximové deriváty, vhodné pro použití jako antidoty v kombinaci s thiokarbamátovými herbicidy, jsou popsány například v amerických patentových spisech č. 4 070 389 a 4 269 775 a odpovídají obecnému vzorci

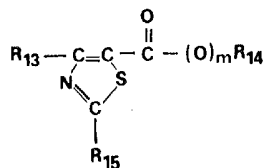


ve kterém

R_{12} představuje kyanoskupinu nebo řadu jiných zbytků, jak je uvedeno v americkém patentovém spisu č. 4 269 775.

Reprezentativními sloučeninami tohoto typu jsou ty látky, v nichž R_{12} znamená buď kyanoskupinu nebo 1,3-dioxolan-2-yl-ovou skupinu. Posledně zmíněnou sloučeninu je možno chemicky pojmenovat jako 0-[2-(1,3-dioxolanyl)methyl]-alfa-kyanbenzaldoxim.

Thiazolkarboxylové kyseliny a jejich deriváty, použitelné jako antidoty thiokarbamátových herbicidů, jsou obecně popsány v americkém patentovém spisu č. 4 199 506 a odpovídají obecnému vzorci



ve kterém

- R_{13} znamená alkylovou skupinu, halogenalkylovou skupinu nebo trialkoxymethylovou skupinu,
- R_{14} představuje atom vodíku, různé kationty upotřebitelné v zemědělství nebo různé hydrokarbamoylové či substituované hydrokarbamoylové zbytky a
- R_{15} znamená atom chloru, bromu či jodu, nižší alkoxylovou skupinu nebo popřípadě substituovanou fenoxyskupinu.

Reprezentativním představitelem této skupiny sloučenin je benzyl-2-chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolkarboxylát (sloučenina shora uvedeného obecného vzorce, v němž R_{13} znamená trifluormethylovou skupinu, R_{14} představuje benzylovou skupinu, R_{15} znamená atom chloru a m má hodnotu 1).

Množství antidotu používaného v kombinaci se směsí cycloate/cyanazine podle vynálezu a způsob, jakým se antidot používá, se mění v závislosti na charakteru daného antidotu, na užitkové plodině, která se má chránit, na množství nebo dávce aplikovaného herbicidu a na půdě a klimatických podmínkách panujících na zemědělské ploše, na níž se směs podle vynálezu aplikuje. Výběr konkrétního antidotu pro použití v prostředku na bázi směsi cycloate/cyanazine, způsob jeho aplikace (tankmix, aplikaci do brázd, moření osiva apod.), stanovení účinnosti jako antidotu herbicidu, při níž se však neprojevuje fytotoxicita, a zjištění množství antidotu potřebného k dosažení těchto výsledků lze snadno provést za použití testů popsanych v citovaných patentových spisech, jako v americkém patentovém spisu č. 4 021 224, v souladu s obvyklou praxí v tomto oboru.

V některých případech může být výhodné, obsahuje-li prostředek podle vynálezu látku schopnou prodloužit dobu účinku thiokarbamátového herbicidu, v množství schopném tuto účinnost prodloužit. Takovéto látky se obecně označují jako "extendery" thiokarbamátových herbicidů. Bylo zjištěno, že tyto vlastnosti má řada sloučenin. Jako příklady těchto sloučenin lze uvést určité typy organofosforečných sloučenin, karbamáty a aminy, kteréžto látky jsou popsány v publikovaných evropských přihláškách vynálezů č. 10 178, 38 945 a 78 146, a řadu karbamátů, thiokarbamátů a dithiokarbamátů popsanych v publikované evropské přihlášce vynálezu č. 175 332. Shora citované publikované přihlášky vynálezů popisují testy, jimiž se zjišťuje, zda příslušná látka tyto prodlužující účinky vykazuje, a jaké množství této látky je v daném případě potřebné k dosažení této účinnosti. Stejně jako v případě antidotů mohou být extendery thiokarbamátových herbicidů obsaženy přímo v herbicidním prostředku podle vynálezu nebo je lze na příslušné ošetřované místo aplikovat separátně. Výhodnými extendery pro popisované prostředky jsou O,O-dimethyl-O-fenylfosforothioát, který je pro takovéto použití popsán v publikované evropské přihlášce vynálezu č. 10 178 a N,N-bis(3-chlorallyl)-S-ethylthiokarbamát, popsáný v publikované evropské přihlášce vynálezu č. 175 332.

Herbicidní prostředky podle vynálezu obsahují herbicidy cycloate a cyanazine v hmotnostním poměru zhruba od 2:1 do 4:1 (nepočítají v to pomocné látky). Množství antidotu v pro-

středku (pokud je v prostředí přítomen) závisí na konkrétním antidotu zvoleném pro dané použití, na aplikované dávce cycloate, jakož i na ošetřované užitkové plodině a na klimatických podmínkách, a může se pohybovat zhruba již od 0,5 % hmotnostních až do asi 33 % hmotnostních, vztaženo na cycloate (odpovídající hmotnostní poměry cycloate k antidotu se pohybují zhruba od 128:1 do 3:1). Pokud prostředek podle vynálezu obsahuje rovněž extender thiokarbamatového herbicidu, závisí množství této látky obdobně na charakteru zvolené sloučeniny, na ošetřované užitkové plodině a na povětrnostních podmínkách, ale obecně se může pohybovat již od cca 2,5 % hmotnostních až do cca 50 % hmotnostních, vztaženo na cycloate.

V následující části jsou popsány provedení a výsledky testů herbicidní účinnosti směsí cycloate/cyanazine podle vynálezu obsahujících různé antidoty. Tyto testy byly prováděny jak ve skleníku tak ve volné přírodě.

A. Hodnocení herbicidní účinnosti kombinace podle vynálezu - skleníkový test

Tento příklad dokládá synetrickou účinnost kombinací cycloate/cyanazine, pokud jde o dlouhodobou nebo residuální účinnost na hubení divokého prosa a dvou dalších travnatých plevelů.

V níže uvedených testech se používají následující tři látky:

cycloate

cyanazine a

antidot thiokarbamatového herbicidu - 2,2,5-trimethyl-N-dichloracetyloxazolidin.

Cycloate se používá ve formě emulgovatelného koncentrátu obsahujícího 0,72 kg herbicidu cycloate v 1 litru, a příslušné přísady. Cyanazine se používá ve formě smáčitelného prášku obsahujícího 80 % hmotnostních herbicidu cyanazine, a dále ředidla a nosiče. Antidot se používá ve formě emulgovatelného koncentrátu obsahujícího v 1 litru 0,24 kg antidotu. Roztoky herbicidů, používané v testech, se připravují smísením shora uvedených preparátů a přidáním příslušného množství vody k získání vhodných roztoků či emulzí aplikovatelných postřikem.

Ploché misky nebo hrnky se naplní neošetřenou písčitohlinitou půdou. Tyto misky se ošetří testovaným postřikem v množství odpovídajícím aplikaci 234 litry/ha. Aplikované množství testovaných sloučenin odpovídá následujícím dávkám:

cycloate	4,48 kg/ha
cyanazine	1,12 kg/ha
antidot (oxazolidin)	0,19 kg/ha

Po postřikání se ošetřená půda vloží do rotačního mísiče a nejméně 3 minuty se míchá. Po tomto zapravení postřiku do půdy se ošetřená půda přenesení zpět do původních misek a zasíjí se do ní semena tří druhů travnatých plevelů, a to:

Panicum miliaceum (divoké proso)

Sorghum bicolor (čirok dvojbarevný) a

Setaria faberi (bér).

V této době se osíjí pouze některé z misek obsahujících ošetřenou půdu. Ostatní misky s ošetřenou půdou se obdobně osévají postupně za 3, 6 a 9 týdnů po postřiku herbicidem, aby bylo možno vyhodnotit residuální účinnost testovaných sloučenin. Po osetí se pokusné misky umístí do skleníku s teplotou cca 21 až 27 °C a zavlaží se postřikáním vodou. Vždy zhruba za 3 týdny po zasetí se zjistí stupeň poškození nebo zničení plevelů vizuálním srovnáním se stavem v neošetřených kontrolních miskách ve stejné době. Rozsah poškození pro každý druh se zaznamenává jako vyhubení v % (0 až 100 %), přičemž 0 % představuje žádné poškození a 100 % znamená úplné zničení rostlin. Výsledky těchto testů jsou uvedeny níže v tabulce I.

V této tabulce jsou ve sloupci označeném "O" uvedeny zjištěné hodnoty pro jednotlivé herbicidy nebo směsi herbicidů. Ve sloupci označeném "E" jsou uvedeny očekávané výsledky pro kombinace příslušných dvou herbicidů, vypočítané z údajů zjištěných pro individuální herbicidy za použití Limpelova vzorce, tj.

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

kde

X = zjištěné poškození v % při použití jednoho herbicidu samostatně

Y = zjištěné poškození v % při použití dalšího herbicidu samostatně

Tento vzorec je uveden v práci "Weed Control by Dimethylchloroterephthalate Alone and in Certain Combinations", Limpel a spol., *Proc. NEWCC.*, 16, str. 48-53 (1962). Pokud zjištěný výsledek je vyšší než očekávaný výsledek vypočtený podle tohoto vzorce, dochází v daném případě k synergismu.

Jednotlivá vyhodnocování výsledků testů se provádějí v časech T_1 až T_4 , které odpovídají následujícím dobám výsevů a vyhodnocování:

T_1 výsev ve dnu 0, vyhodnocení ve dnu 20
 T_2 výsev ve dnu 21, vyhodnocení ve dnu 41
 T_3 výsev ve dnu 43, vyhodnocení ve dnu 63
 T_4 výsev ve dnu 64, vyhodnocení ve dnu 84

T a b u l k a I

Aplikované dávky:

cycloate 4,48 kg/ha
 oxazolidinový antidoť 0,19 kg/ha
 cyanazine 1,12 kg/ha

Herbicid	Vyhubení divokého prosa v %							
	O	T_1 E	O	T_2 E	O	T_3 E	O	T_4 E
cycloate + antidoť	100		97		30		27	
cyanazine	73		63		30		37	
cycloate + cyanazine + + antidoť	99	100	100	99	88 ^{x)}	51	67 ^{x)}	54

Herbicid	Vyhubení čiroku dvojbarevného v %							
	O	T_1 E	O	T_2 E	O	T_3 E	O	T_4 E
cycloate + antidoť	62		60		3		0	
cyanazine	83		92		67		40	
cycloate + cyanazine + + antidoť	94	94	99	97	93 ^{x)}	68	93 ^{x)}	40

pokračování tabulky I

Herbicid	Vyhubení bérů v %							
	T ₁		T ₂		T ₃		T ₄	
	O	E	O	E	O	E	O	E
cycloate + antidot	100		93		94		77	
cyanazine	100		100		88		77	
cycloate + cyanazine + + antidot	100	100	100	100	99	96	100	95

Legenda: x) prokázán synergismus

Jak vyplývá z údajů uvedených v této tabulce, samotný cycloate a samotný cyanazine, jakož i směs obou těchto herbicidů, si zachovávají počáteční účinnost na hubení plevelů po dobu prvních šesti týdnů po aplikaci. Za 9 týdnů po počátečním zapracování do půdy však účinnost individuálně aplikovaných herbicidů proti široko dvojbarevnému a proti divokému prosu začíná výrazně klesat. Je možno očekávat, že účinnost kombinace těchto herbicidů bude klesat obdobně, ve skutečnosti však kombinace herbicidů cycloate a cyanazine v uvedených aplikačních dávkách si stále zachovává překvapivě dobrou účinnost při hubení všech tří pokusných plevelů.

Skleníkové testy při použití různých antidotů herbicidů

Byly připraveny směsi herbicidů cycloate a cyanazine s řadou různých antidotů thio-karbamátových herbicidů a byla hodnocena jejich účinnost. Stejně jako v předcházejícím testu se k srovnávacím účelům provádějí obdobné testy za použití samotného herbicidu cycloate a samotného herbicidu cyanazine. V následující části je popsáno provedení tohoto testu.

(a) Předseťová aplikace herbicidů s antidoty

Pokusné misky se naplní čerstvou neošetřenou, vlhkou písčitohlinitou půdou, k níž se přidá hnojivo 17-17-17. Misky se pak na postřikovém stole postřikají testovanými herbicidy v objemu odpovídajícím 234 litry/ha, přičemž jednotlivé látky se aplikují v níže uvedených dávkách. Ihned po postřiku se půda ze všech misek vnese do rotační míchačky a nejméně 3 minuty se míchá. Po zapravení účinných látek do půdy se ošetřená půda přemístí do skladovacích nádob. Příští den se část půdy přenesse do pokusných misek, do nichž se pak zasijí dvě odrůdy kukuřice a čtyři druhy travnatých plevelů. K testu se používají následující odrůdy kukuřice: DeKalb XL-43a a XL-67. Jako plevely se používají *Panicum dichotomiflorum* (proso) (první a třetí výsev), *Abutilon theophrasti* (abutilon) (pouze druhý výsev), *Sorghum bicolor* (čirok dvojbarevný), *Setaria faberi* (bér) a *Panicum miliaceum* (divoké proso).

V intervalech za 3, 6 a 9 týdnů po postřiku se ošetřená půda vnese vždy do dalších misek, které se osijí stejnými druhy rostlin jako v prvním případě. Po osetí se pokusné misky umístí do skleníku s teplotou 21 až 27 °C a zavlaží se postřikáním vodou. Mezi jednotlivými výsevy se zatím nepoužitá půda uchovává ve skleníku s teplotou 21 až 27 °C.

Vždy zhruba za 3 týdny po zasetí se zjistí stupeň poškození nebo zničení plevelů srovnáním se stavem ve stejně starých neošetřených kontrolních miskách. Rozsah poškození se pro každý druh zaznamenává jako vyhubení v % (0 až 100 %), přičemž 0 % představuje žádné poškození a 100 % znamená úplné zničení rostlin.

Výsledky těchto testů jsou uvedeny níže v tabulce II. Ve sloupci označeném "O" jsou uvedeny zjištěné výsledky pro dané sloučeniny, zatímco ve sloupci označeném "E" jsou uvedeny očekávané výsledky pro kombinace dvou herbicidů, vypočítané za použití Limpelova vzorce.

Herbicidní preparáty se připravují ve formě roztoků a aplikují se následujícím způsobem. Cycloate se používá ve formě emulgovatelného koncentrátu obsahujícího cca 75,3 % hmotnostního herbicidu cycloate, a smísením s vodou se z něj připraví aplikovatelná postřiková emulze. Cyanazine se používá ve formě smáčitelného prášku obsahujícího zhruba 80 % hmotnostních herbicidu. Tento smáčitelný prášek se převede na aplikovatelný postřikový roztok smísením s vodou. Antidoty se používají ve formě technicky čistých látek, přičemž se vždy používají v takovém množství, aby se dosáhlo níže uvedených aplikačních dávek.

Testované sloučeniny se na misky aplikují postřikem v následujících aplikačních dávkách:

cycloate	4,48 kg/ha
cyanazine	1,12 kg/ha
antidoty	0,37 kg/ha

(b) Předseťová aplikace a moření osiva za použití antidotů

Ve druhé sérii pokusů se antidoty používají k moření osiva v množství 0,5 % hmotnostních antidotu, vztaženo na hmotnost osiva. Při tomto ošetření se postupuje tak, že se 10 g osiva kukuřice smísí s 50 mg konkrétního antidotu, přičemž k směsi se přidají 1 až 2 kapky methanolu, jež mají usnadnit přilnutí antidotu k osivu. Herbicidy se aplikují stejným způsobem a ve stejných aplikačních dávkách jako výše.

V těchto testech se používá 6 různých antidotů, které se v tabulce II označují číslly s následujícími významy:

Antidot	Číselné označení
N,N-diallyl-dichloracetamid (R-25788)	1
2,2,5-trimethyl-N-dichloracetyloxazolidin	2
2,2-spirocyclohexyl-N-dichloracetyloxazolidin	3
N-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-N-(2-propenyl)- -2,2-dichloracetamid	4
O-[2-(1,3-dioxolanyl)methyl]-alfa- -kyanbenzaldoxim	5
anhydrid 1,8-naftalendikarboxylové kyseliny	6

V následující tabulce II jsou uvedeny výsledky čtyř výsevů a vyhodnocování, prováděných následujícím způsobem:

první výsev	výsev ve dnu 1, vyhodnocení ve dnu 20
druhý výsev	výsev ve dnu 22, vyhodnocení ve dnu 41
třetí výsev	výsev ve dnu 42, vyhodnocení ve dnu 63
čtvrtý výsev	výsev ve dnu 64, vyhodnocení ve dnu 84

T a b u l k a II

Herbicid	Antidot	První výsev (vyhubení v %)				Druhý výsev (vyhubení v %)				Třetí výsev (vyhubení v %)				Čtvrtý výsev (vyhubení v %)			
		O	E	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E
cycloate	-	100		100		80		97		45		10		10		10	
cyanazine	-	55		90		40		70		35		47		0		10	
cycloate + cyanazine	-	99	100	100	100	94	88	100	100	75	64	90	59	45	10	20	19
cycloate + cyanazine	1	100	100	100	100	97	88	99	100	75	64	89	59	35	10	30	19
cycloate + cyanazine	2	100	100	95	100	85	88	82	100	80	64	80	59	30	10	15	19
cycloate + cyanazine	3	99	100	100	100	97	88	100	100	80	64	89	59	30	10	20	19
cycloate + cyanazine	4	100	100	97	100	94	88	88	100	65	64	85	59	40	10	20	19
cycloate + cyanazine	5	99	100	98	100	92	88	92	100	65	64	75	59	40	10	25	19
cycloate + cyanazine	6	100	100	99	100	94	88	99	100	75	64	85	59	35	10	20	19
ošetření osiva antiodotem																	
cycloate + cyanazine	1	100	100	98	100	98	88	99	100	75	64	93	59	35	10	25	19
cycloate + cyanazine	2	100	100	94	100	85	88	87	100	70	64	88	59	30	10	23	19
cycloate + cyanazine	3	100	100	99	100	93	88	99	100	80	64	93	59	40	10	30	19
cycloate + cyanazine	4	100	100	96	100	88	88	95	100	80	64	91	59	40	10	23	19
cycloate + cyanazine	5	98	100	98	100	90	88	99	100	75	64	92	59	35	10	20	19
cycloate + cyanazine	6	99	100	99	100	93	88	99	100	75	64	88	59	30	10	17	19

Legenda: x) průměr počítán pouze ze Sorghum bicolor a Setaria faberi; Panicum dichotomiflorum dostatečně nevyklíčilo

Jak je zřejmé z údajů uvedených v tabulce II, na konci šestitýdenního období (vyhodnocování "druhého výsevu") vykazuje směs cycloate + cyanazine proti divokému prosu očekávanou účinnost nebo účinnost poněkud vyšší než očekávanou. Na konci devítitýdenního období po aplikaci (vyhodnocování "třetího výsevu") tato směs jasně vykazuje neočekávanou účinnost nejen v případě divokého prosa, ale i pokud jde o celkové hubení i ostatních plevelů vyskytujících se v tomto testu, zejména *Sorghum bicolor*. Při vyhodnocování "čtvrtého výsevu" (za 12 týdnů po aplikaci) obecně velmi ostře klesá účinnost na hubení plevelů, kombinace cycloate + cyanazine však proti divokému prosu vykazuje mnohem lepší účinnost než jakou bylo možno očekávat. Byl proveden rovněž pátý výsev a jeho vyhodnocení, v tomto případě však žádný z testovaných prostředků již nevykazoval prakticky žádnou účinnost na hubení plevelů.

Jako součást této série testů bylo rovněž vyhodnocováno poškození použitých odrůd kukuřice (pokud k němu vůbec došlo). Výsledky zjištěné při prvních třech výsevech jsou uvedeny v následující tabulce III. U čtvrtého a pátého výsevu nebylo pro žádný z testovaných prostředků zjištěno poškození kukuřice.

T a b u l k a III

Herbicide	Antidot	Poškození odrůd kukuřice v %					
		První výsev		Druhý výsev		Třetí výsev	
		XL-43a	XL-67	XL-43a	XL-67	XL-43a	XL-67
cycloate	-	50	90	20	98	0	15
cyanazine	-	0	0	0	5	0	0
cycloate + cyanazine	-	55	90	0	70	0	5
cycloate + cyanazine	1	0	0	0	0	0	0
cycloate + cyanazine	2	0	0	0	0	0	0
cycloate + cyanazine	3	0	50	0	50	0	0
cycloate + cyanazine	4	0	40	0	50	0	0
cycloate + cyanazine	5	0	55	0	35	0	0
cycloate + cyanazine	6	70	85	5	35	0	0
<u>ošetření osiva antiodotem</u>							
cycloate + cyanazine	1	0	5	0	0	0	5
cycloate + cyanazine	2	0	0	0	0	0	15
cycloate + cyanazine	3	0	20	0	0	0	25
cycloate + cyanazine	4	0	5	0	0	0	5
cycloate + cyanazine	5	5	0	0	0	0	5
cycloate + cyanazine	6	0	30	5	5	0	0

Údaje uvedené v tabulce III dokládají, že zatímco samotný cycloate a jeho směsi s herbicidem cyanazine mohou způsobovat škody na kukuřici po dobu nejméně 3 týdnů (a až do 6 týdnů v případě citlivé odrůdy, jako je XL-67), typické antidoty thiokarbamatových herbicidů, jsou-li řádně aplikovány, kukuřici účinně chrání proti těmto škodám. Schéma účinnosti antiodotů č. 3 až 6 pokud jde o ochranu kukuřice proti poškození thiokarbamatovými herbicidy odpovídá očekávání - tyto antidoty se obecně raději používají k ošetřování osiva než k předseťové aplikaci do půdy.

(b) Předseťová aplikace; použití extenderu herbicidu

Provedení testu je stejné jako v odstavci (a). Jako pokusné plevely se používají *Sorghum bicolor* (čirok dvojbarevný), *Setaria faberi* (bér), *Abutilon theophrasti* (abutilon) a *Panicum miliaceum* (divoké proso). Cyanazine se používá ve formě smáčitelného prášku obsahujícího zhruba 80 % hmotnostních herbicidu cyanazine. Cycloate se používá především ve formě emulgovatelného koncentrátu obsahujícího cca 75,3 % hmotnostních herbicidu cycloate, a rovněž ve dvou různých mikroenkapsulovaných prostředcích - v prostředcích E, H a I s obsahem oleje a v prostředcích J a K, které olej neobsahují. V této sérii testů se používá antiodot č. 1. Pracuje-li

se s emulgovatelným koncentrátem obsahujícím cycloate, používá se tento antidot stejným způsobem jako v sérii testů podle odstavce (a); v případě mikroenkapsulovaných prostředků je antidot do prostředku přimíchán.

Jako extender thiokarbamatového herbicidu se používá 0,0-diethyl-O-fenylfosforothioát.

Testovanými sloučeninami upravenými na postřikové preparáty se v níže uvedených aplikačních dávkách postřiká půda v plochých miskách.

cycloate	4,48 kg/ha
cyanazine	1,12 kg/ha
a	
	2,24 kg/ha
antidot	0,37 kg/ha
extender	1,12 kg/ha

Výsledky těchto testů jsou uvedeny v tabulce IV. Výsevy a vyhodnocování se provádějí následujícím způsobem:

první výsev	výsev ve dnu 1, vyhodnocení ve dnu 21
druhý výsev	výsev ve dnu 22, vyhodnocení ve dnu 42
třetí výsev	výsev ve dnu 42, vyhodnocení ve dnu 62
čtvrtý výsev	výsev ve dnu 63, vyhodnocení ve dnu 85
pátý výsev	výsev ve dnu 86, vyhodnocení ve dnu 115

T a b u l k a IV

Testovaný prostředek, antidot	První výsev (vyhubení v %)				Druhý výsev (vyhubení v %)				Třetí výsev (vyhubení v %)			
	divoké proso		ostatní plevy		divoké proso		ostatní plevy		divoké proso		ostatní plevy	
	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E	O	E
A: cycloate	97		99		95		99		40		83	
B: cyanazine	53		93		43		86		17		69	
C: cyanazine ^{x)}	83		99		63		92		27		83	
D: cycloate + cyanazine + + antidot 1	100	99	100	100	97	97	100	100	67	50	98	95
E: cycloate + cyanazine ^{x)} + + antidot 1	100	99	100	100	97	98	99	100	98	56	98	97
F: cycloate + extender + + antidot 1	98		98		94		98		73		93	
G: cycloate + cyanazine + + extender + antidot 1	100	100	100	100	96	97	100	100	77	78	100	98
H: cycloate + antidot 1 ^{xx)}	98		97		94		99		63		89	
I: cycloate + cyanazine + + antidot 1 ^{xx)}	99	99	100	100	99	97	100	100	77	74	96	97
J: cycloate + antidot 1 ^{xxx)}	99		99		97		99		70		84	
K: cycloate + antidot 1 ^{xxx)}	99	100	100	100	99	99	100	100	70	82	98	96

Legenda: x) cyanazine aplikován v dávce 2,24 kg/ha
 xx) mikroenkapsulovaná forma s olejem
 xxx) mikroenkapsulovaná forma bez oleje

V níže uvedené tabulce V je uvedeno poškození (pokud k nějakému došlo) obou odrůd kukuřice používaných v těchto testech, v období od prvního do třetího výsevu. V době čtvrtého

a pátého výsevu nebylo pozorováno žádné poškození kukuřice, s výjimkou prostředku G s extenderem, pro který bylo zjištěno zhruba 20% poškození odrůdy XL-67. Tato skutečnost je v souladu s obecným prodloužením herbicidní účinnosti herbicidu cycloate působením extenderu.

Testované prostředky jsou označeny stejně jako v předcházející tabulce IV.

T a b u l k a V

Testovaný prostředek	Poškození kukuřice v %					
	První výsev		Druhý výsev		Třetí výsev	
	XL-43a	XL-67	XL-43a	XL-67	XL-43a	XL-67
A	77	90	13	80	0	67
B	10	10	0	0	0	0
C	17	17	22	7	3	0
D	3	63	0	43	0	7
E	13	73	0	40	0	27
F	0	33	0	27	0	10
G	3	17	0	43	0	20
H	0	67	0	17	0	3
I	3	33	0	43	0	23
J	0	70	0	27	0	7
K	3	73	0	43	0	10

Ze srovnání údajů uvedených v tabulce IV s údaji uvedenými v tabulce II jasně vyplývá neočekávaný pokračující (residuální) účinek směsi cycloate + cyanazine po 6 až 9 týdnech (třetí výsev). Jak je zřejmé z tabulky IV, způsobí použití extenderu thiokarbamátového herbicidu celkové prodloužení účinnosti herbicidu cycloate, takže neočekávaná residuální účinnost se ponejprv projeví o tři týdny později, při čtvrtém výsevu.

Polní pokusy

Residuální účinnost směsi cycloate + cyanazine na hubení divokého prosa byla zkoušena na třech pokusných polích ve státě Wisconsin. Pole č. 1 mělo hlinitou půdu a bylo středně, ale rovnoměrně zamořeno divokým prosem. Pole č. 2 a 3 měla jemnou písčitohlinitou půdu a byla silně a rovnoměrně zamořena divokým prosem. Testované herbicidy se aplikují před setím postřikem půdy a následujícím zapracováním diskovým kultivátorem. Každé ošetření herbicidem se opakuje třikrát. Na konci pokusného období, které trvá 12 týdnů, se vyhodnocuje účinnost na hubení divokého prosa. Stupeň vyhubení se vyjadřuje v procentech (0 až 100 %), v porovnání se stavem na neošetřených kontrolních parcelách.

Jako herbicidní prostředky se k tomuto testu používají cycloate, cycloate + antidot č. 2 z tabulky II a cycloate + shora uvedený antidot + cyanazine. Cycloate se používá ve dvou různých formách - ve formě emulgovatelného koncentrátu obsahujícího 0,72 kg herbicidu cycloate na 1 litr, a v mikroenkapsulované formě obsahující v 1 litru 0,48 kg herbicidu cycloate. Antidot se používá ve formě emulgovatelného koncentrátu obsahujícího v 1 litru 0,24 kg antidotu. Cyanazine se používá ve formě smáčitelného prášku obsahujícího 80 % hmotnostních herbicidu cyanazine. Jednotlivé prostředky se připravují standardním mísením (tankmix) shora zmíněných látek. Cycloate se aplikuje v dávkách 4,48 kg/ha a 6,72 kg/ha, cyanazine v dávce 2,24 kg/ha a antidot v dávce 0,784 kg/ha.

Výsledky těchto testů jsou uvedeny v následující tabulce VI.

T a b u l k a VI

Výsledky polních pokusů

Test č.	Herbicid	Aplikovaná dávka herbicide (kg/ha)	Vyhubení divokého prosa v %		
			pole č. 1	pole č. 2	pole č. 3
1	cycloate	4,48	90	78	67
2	cycloate + antidot č. 2	4,48	77	83	75
3	cycloate ^{x)} + antidot č. 2	4,48	72	78	63
4	cycloate + antidot č. 2 + cyanazine	4,48 2,24	90	72	85
5	cycloate	6,72	93	85	82
6	cycloate + antidot č. 2	6,72	90	92	78
7	cycloate ^{x)} + antidot č. 2	6,72	88	90	83
8	cycloate + antidot č. 2	6,72	90	93	92
	cyanazine	2,24			

Legenda: ^{x)} preparát v mikroenkapsulované formě

Shora uvedené testy dokládají dlouhodobý residuální účinek směsí herbicidů cycloate a cyanazine v hmotnostním poměru (vztaheno na aplikační dávky) 2:1 a 3:1, na hubení divokého prosa.

Cycloate se na trhu obecně nachází v jedné ze dvou fyzikálních forem, jimiž jsou emulgovatelný koncentrát a granulát. Cyanazine je obecně prodáván ve formě smáčitelného prášku, přičemž je však obchodně dostupný i ve formě granulátu, emulgovatelného koncentrátu nebo suspenzního koncentrátu. Cycloate sám je kapalný, cyanazine pevný.

Prostředky podle vynálezu, obsahující tyto dva herbicidy spolu s antidotem a popřípadě dalšími přísadami, jako jsou extendery, je možno připravovat řadou běžných způsobů.

Shora zmíněné technicky čisté herbicidy je možno mísit a zpracovávat například na volně tekoucí prostředek nebo na granulát. Tyto prostředky obsahují shora uvedenou směs herbicidů a popřípadě příslušný antidot a extender.

Alternativně je možno tyto dva herbicidy, ve formě komečních prostředků, k aplikaci na ošetřovanou plochu smísit (tankmix). Tak například je možno cycloate ve formě emulgovatelného koncentrátu mísit s vodou a cyanazinem ve formě smáčitelného prášku, a získat tak postřikovou suspenzi nebo roztok, který lze popřípadě dále ředit vodou. Antidot, pokud se používá, může být obsažen v této suspenzi nebo roztoku, nebo jej lze aplikovat separátně, jako například ošetřením osiva. Množství prostředků obsahujících herbicidy cycloate a cyanazine, a vody se volí tak, aby se získaly roztoky obsahující cycloate a cyanazine v žádaném hmotnostním poměru, které umožní aplikaci obou těchto herbicidů v žádaných dávkách. Konkrétní příklady prostředků obsahujících oba výše zmíněné herbicidy spolu s antidyty jsou uvedeny v předcházejícím textu.

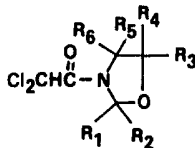
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje herbicidně účinná množství S-ethyl-cyklohexylethylthiokarbamátu a 2-chlor-4-(ethylamino)-6-(2-kyaniso-propylamino)-s-triazinu v hmotnostním poměru od 2:1 do 4:1, a popřípadě antidot thiokarbamátového herbicide v množství od 0,5 do 33 % hmotnostních, vztaheno na S-ethyl-cyklohexylethylthiokarbamát, a popřípadě extender thiokarbamátového herbicide v množství od 2,5 do 50 % hmotnostních, vztaheno na S-ethyl-cyklohexylethylthiokarbamát.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako antidot obsahuje amid halogenalkanové kyseliny, aromatický oximový derivát, thiazolkarboxylovou kyselinu nebo její derivát, nebo anhydrid 1,8-naftalendikarboxylové kyseliny.

3. Prostředek podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že jako antidot obsahuje N,N-di-allyldichloracetamid.

4. Prostředek podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že jako antidot obsahuje oxazolidin obecného vzorce

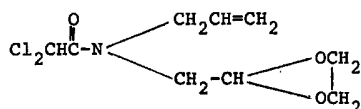


ve kterém

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 a R_6 nezávisle na sobě představují vždy atom vodíku, nižší alkylovou skupinu nebo fenylovou skupinu, nebo

R_1 a R_2 společně s uhlíkovým atomem oxazolidinového kruhu, na který jsou navázány, tvoří alkylenový kruh.

5. Prostředek podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že jako antidot obsahuje sloučeninu vzorce



6. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako extender obsahuje organofosforečnou sloučeninu, karbamát, thiokarbamát, dithokarbamát nebo amin.

7. Prostředek podle bodu 1 nebo 6, vyznačující se tím, že jako extender obsahuje O,O-dimethyl-O-fenylfosforothioát.