



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 25.X.1961 (P 102 555)

Pierwszeństwo: 19.VII.1961 dla zastrz. 1
Szwajcaria

Opublikowano: 15.XII.1964

Kl. 45 I, 19/02

MKP A 01 n 9/22

UKD 632.954:547

Właściciel patentu: J. R. Geigy A. G. Bazyleja, Szwajcaria

Środek do zwalczania chwastów

1

Wynalazek dotyczy nowych środków do zwalczania chwastów, zawierających jako substancje czynne sole 2,4,6-podstawionych sym-triazyn z aromatycznymi, aralifatycznymi i heterocyklicznymi, mono- i polikwasami.

Znane są środki chwastobójcze, które zawierają jako substancje czynne 2,4,6-postawione sym-triazyny oraz kwas tróchlorooctowy i inne.

Stwierdzono, że nowe sole pochodnych triazyn z aromatycznymi, aralifatycznymi i heterocyklicznymi mono- lub polikwasami wykazują działanie chwastobójcze o wiele szybsze i skuteczniejsze od znanych środków zawierających wolne triazyny.

Według wynalazku jako substancje czynne stosuje się sole o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym X_1 i X_2 oznaczają tlen, siarkę, grupę iminową, N-alkiloiminową lub N-alkanoiloiminową albo wiązanie bezpośrednie, X_3 oznacza grupę iminową, N-alkiloiminową lub N-alkanoiloiminową, R_1 , R_2 i R_3 oznaczają niezależnie od siebie, ewentualnie przerwana przez tlen lub siarkę nasyconą lub nienasyconą alifatyczną grupę węglowodorową albo grupę hydroksyalkilową, a w przypadkach, w których X_1 lub X_2 oznaczają wiązanie bezpośrednie, R_1 lub R_2 oznaczają grupę chloroalkilową, chlorowiec, grupę cyjanową lub rodanową, R_4 oznacza jedno- lub wielopierścieniowy rodnik aromatyczny lub heterocykliczny, ewentualnie podstawiony chlorowcem, grupami nitrową, aminową, hydroksylową, alkoksylową, karboksylo-

2

wą lub sulfonową, Y oznacza tlen, siarkę, wiązanie bezpośrednie lub grupę iminową, a Z oznacza grupę karboksyalkilową, karboksyalkenylową albo podstawioną grupami hydroksylowymi grupę karboksyalkilową, przy czym zawarta w nich grupa alkilowa lub alkenylenowa zawiera 1—6 atomów węgla, albo Y i Z łącznie oznaczają także grupę karboksylową albo sulfonową.

Środki według wynalazku wytwarza się w ten sposób, że 2,4,6 — podstawione 1,3,5-triazyny poddaje się reakcji z kwaśnym składnikiem w postaci roztworu, a mianowicie bądź w postaci roztworu jednego składnika w drugim składniku, ciekłym w temperaturze pokojowej albo łatwo rozpuszczalnym w temperaturze nieco podwyższonej, bądź w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, wrzącym w temperaturze poniżej 150°C, jak na przykład acetonie, benzenie, cykloheksanie i toluenie, a powstałą sól triazyny po jej wydzieleniu miesza się z nośnikami i(lub) środkami rozpraszającymi.

Jako grupy alkilowe podane we wzorze ogólnym, występują następujące grupy: metylowa, etylowa, n-propylowa, izopropylowa, butylowa, izobutylo-
wa, trzeciorz. butylowa, amylova, izoamylowa, al-
lilowa i metyloallilowa. Jako grupy alkanoilowe
występują grupy: formylowa, acetylowa, propiony-
lowa, butyrylowa i izobutyrylowa. Jako przykłady
grup węglowodorowych w których łańcuch węglo-
wy jest przerywany tlenem lub siarką występują
grupy: metoksymetylowa, 2-metoksyetylowa, 3-me-

toksypropylowa, 1-metoksypropylowa, etoksymetylo-
lowa, 2-etoksyetylowa, 2-etoksypropylowa, 3-eto-
ksypropylowa, n- lub izopropoksymetylowa, 2-pro-
poksyetylowa, 2- propoksypropylowa, 2-alliloksy-
etylowa, 2-metyloalliloksyetylowa, metoksyetoksy-
etylowa, etoksyetoksyetylowa, metylotiometyleno-
wa, 2-metylotioetylowa, 2-metylotiopropylowa 3-
metylotiopropylowa, etyloriometylowa, 2-etylotio-
etylowa, 2- etylotiopropylowa, 3- etylotiopropy-
lowa, n- lub izopropylotioetylowa, 2- lub 3-pro-
pylotio- n- propylowa, 2- lub 3- izopropylotio-
propylowa, 2-allilotioetylowa albo metyloallilotio-
etylowa. Jako przykłady grup hydroksyalkilowych
przytacza się grupę hydroksymetylową, 2-hydro-
ksyetylową, 3-hydroksypropylową albo 2-, 3- lub
4-hydroksybutylową, a jako grupy chlorowcoalki-
lowe grupę jedno- dwu- lub trójfluorometylową,
grupę jedno, dwu- lub trój- chlorometylową oraz
grupę 2,2-dwuchloroetylową.

Szczególnie skuteczne działanie przy regulacji
wzrostu roślin wykazują sole, które posiadają na-
stępującą pochodną triazyny:

2,4-bis-etyloamino-6-izopropyloamino-sym-triazynę
2- etyloamino- 4, 6-bis- izopropyloamino- sym- tria-
zynę
2-metyloamino- 4, 6-bis- dwuetyloamino- sym- tria-
zynę
2,4-bis-etyloamino-6-dwuetyloamino-sym-triazynę
2-metyloamino-4, 6-bis-etyloamino-sym-triazynę
2-metyloamino-4, 6-bis-izopropyloamino- sym-tria-
zynę
2-metyloamino- 4-etyloamino- 6- izopropyloamino-
sym-triazynę
2,4,6-tris-dwuetyloamino-sym-triazynę
2-metoksy-4-metyloamino-6- izopropyloamino-sym-
triazynę
2-metoksy-4, 6-bis-etyloamino-sym-triazynę
2-metoksy- 4-etyloamino- 6-izopropyloamino- sym-
triazynę
2-metoksy-4, 6-bis-izopropyloamino-sym-triazynę
2-metoksy- 4-izopropyloamino- 6- (2-metoksyetylo-
amino)-sym-triazynę
2-metoksy- 4-izopropyloamino-6- (3-metoksypropy-
loamino)-sym-triazynę
2-metoksy-4, 6-bis-(3'-metoksypropyloamino)-sym-
triazynę
2-metoksy- 4-izopropyloamino-6- (2'-metoksyetylo-
amino)-sym-triazynę
2-metoksy-4-etyloamino-6- (2'-metoksyetyloamino)-
sym-triazynę
2- metylotio - 4-metyloamino - 6- izopropyloamino-
sym-triazynę
2- metylotio - 4- metyloamino- 6- n- propyloamino-
sym-triazynę
2-metylotio- 4-etyloamino- 6-n-propyloamino-sym-
triazynę
2-metylotio-4-izopropyloamino-6-(n-propyloamino)-
sym-triazynę
2-metylotio- 4-n-propyloamino- 6-alliloamino-sym-
triazynę
2-metylotio-4, 6-bis-alliloamino-sym-triazynę
2-metylotio- 4- etyloamino- 6- (3'- metoksypropylo-
amino)-sym-triazynę
2-metoksy- 4-etyloamino- 6-izopropyloamino- sym-
triazynę

2-metoksy-4, 6-bis-(izopropyloamino)- sym-triazynę
2-metoksy-4, 6-bis-(etyloamino)-sym-triazynę
2-metoksy-4, 6-bis- (3'-metoksypropyloamino)-sym-
triazynę
2-metoksy-4-izopropyloamino-6- (3'-metoksypropy-
loamino)-sym-triazynę
2-metoksy-4-metyloamino-6-izopropyloamino-sym-
triazynę
2-etoksy-4, 6-bis-(etyloamino)-sym-triazynę
2-etoksy-4, 6-bis-(dwuetyloamino)-sym-triazynę
2-etoksyetoksy-4, 6-bis-(dwuetyloamino)- sym-tria-
zynę
2-metoksy-4, 6-(N-acetyloetyloamino)-sym-triazynę
2-metoksy-4, 6-bis-(3- metoksypropyloamino)- sym-
triazynę
2-metoksy-4, 6-bis-(butyloamino)-sym-triazynę
2-(2'- butoksyetoksy)- 4,6-bis-etyloamino- sym-tria-
zynę
2-metylotio-4, 6-bis-etyloamino-sym-triazynę
2-metylotio-4, 6-bis-izopropyloamino-sym-triazynę
2-metylotio-4-etyloamino- 6-izopropyloamino-sym-
triazynę
2- metylotio- 4- metyloamino- 6- izopropyloamino-
sym-triazynę
2-metylotio- 4-izopropyloamino- 6- (3'-metoksypro-
pyloamino)-sym-triazynę
2-metoksymetylenotio- 4-metyloamino- 6-izopropy-
loamino-sym-triazynę
2-metylotio-4, 6-bis(3'-metoksypropyloamino)-sym-
triazynę
2- metoksymetylenotio- 4, 6- bis - izopropyloamino-
sym-triazynę
2- rodano- 4- izopropyloamino- 6- etyloamino- sym-
triazynę
2-rodano-4, 6-bis-izopropyloamino-sym-triazynę
2-rodano-4, 6-bis-etyloamino-sym-triazynę
2- rodano- 4- izopropyloamino- 6- dwuetyloamino-
sym-triazynę
2- rodano- 4- alliloamino- 6- izopropyloamino-sym-
triazynę
2-rodano-4-etyloamino-6- (3'-metylotiopropyloami-
no)-sym-triazynę
2- trójfluorometylo- 4, 6- bis- etyloamino- sym-tria-
zynę
2-trójfluorometylo-4-etyloamino-6-dwuetyloamino-
sym-triazynę
2-trójfluorometylo- 4-etyloamino- 6-izopropyloami-
no-sym-triazynę
2- trójchlorometylo-4, 6- bis- etyloamino- sym- tria-
zynę
2-trójchlorometylo-4, 6-bis-N-allilo-N-(3'-metoksy-
propyloamino)-sym-triazynę
2-trójchlorometylo- 4-etyloamino-6-izopropyloami-
no-sym-triazynę
2- trójchlorometylo- 4- (N- acetylo- N- etyloamino)-
-6-etyloamino-sym-triazynę
2-dwuchlorometylo-4-metyloamino- 6- etyloamino-
-sym-triazynę
2-dwuchlorometylo-4,6-bis-etyloamino - sym - tria-
zynę
2-dwuchlorometylo- 4- etyloamino-6-izopropyloami-
no-sym-triazynę
2-dwuchlorometylo- 4-etyloamino- 6-dwuetyloami-
no-sym-triazynę

2-chlorometylo-4-metyloamino-6-etyloamino - sym-triazynę
 2-chlorometylo-4,6-bis-etyloamino-sym-triazynę
 2-chlorometylo-4-etyloamino - 6 - izopropyloamino-sym-triazynę
 2-chlorometylo-4-etyloamino - 6 - dwuetyloamino-sym-triazynę
 2-dwubromometylo-4, 6-bis-etyloamino- sym- triazynę
 2-bromometylo-4-metyloamino-6-etyloamino - sym-triazynę
 2-bromometylo-4,6-bis-etyloamino-sym-triazynę
 2-metylo-4-metyloamino-6-izopropyloamino - sym-triazynę
 2-etylo-4-etyloamino-6-izopropyloamino-sym- triazynę
 2-chloro-4-etyloamino-6-dwuetyloamino-sym- triazynę
 2-chloro-4-metyloamino- 6- izopropyloamino - sym-triazynę
 2-chloro-4-alliloamino-6-izopropyloamino-sym-triazynę
 2-chloro-4-hydroksyetyloamino- 6- dwuetyloamino-sym-triazynę
 2-chloro-4,6-bis-hydroksyetyloamino-sym-triazynę
 2-chloro-4,6-bis-izopropyloamino-sym-triazynę
 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropyloamino-sym-triazynę
 2-chloro-4,6-bis-etyloamino-sym-triazynę
 2-chloro-4-izopropyloamino-6-dwuetyloamino-sym-triazynę
 2-chloro-4-etyloamino-6-(3'-metoksypropyloamino)-sym-triazynę
 2- chloro-4-(2'-hydroksyetyloamino)- 6- izopropyloamino-sym-triazynę
 2-chloro-4-(2'-hydroksyetyloamino)- 6- dwumetyloamino-sym-triazynę
 2-fluoro-4-etyloamino-6-izopropyloamino-sym-triazynę
 2-fluoro-4,6-bis-izopropyloamino-sym-triazynę
 2-fluoro-4,6-bis-etyloamino-sym-triazynę
 2-fluoro-4-izopropyloamino-6-dwuetyloamino- sym-triazynę
 2-bromo-4,6-bis-etyloamino-sym-triazynę
 2-bromo-4,6-bis-izopropyloamino-sym-triazynę
 2-bromo-4-izopropyloamino-6-dwuetyloamino-sym-triazynę
 2-bromo-4-izopropyloamino-6-etyloamino-sym-triazynę
 2-cyjano-4-dwuetyloamino-6-izopropyloamino-sym-triazynę
 2-cyjano-4,6-bis-dwuetyloamino-sym-triazynę
 2-cyjano-4,6-bis-etyloamino-sym-triazynę
 2-cyjano-4-etyloamino-6-(2'-etoksyetyloamino)-sym-triazynę
 2-cyjano-4-alliloamino-6-izopropyloamino-sym-triazynę
 2-cyjano-4-etyloamino-6- (3'- metylotiotropyloamino)-sym-triazynę
 2-cyjano-4-izopropyloamino-6- (3'-alliloksypropyloamino)-sym-triazynę
 2-cyjano-4- propyloamino-6- izopropyloamino-sym-triazynę

Do wytwarzania soli według podanego ogólnego wzoru stosuje się np. następujące kwasy: kwas 2,4-

-dwuchlorofenoksyoctowy, kwas 4'-chloro-2'-metylofenoksyoctowy, kwas 4'-chlorofenoksyoctowy, kwas 2',4'-dwuchlorofenoksymasłowy, kwas 4'-chloro-2'-metylofenoksymasłowy, kwas α -(2,4,5-trójklorofenoksy)-propionowy, kwas 2- i 4-nitrobenzoesowy, kwas 4-nitrocynamonowy, kwas 3,5-dwunitrobenzoesowy, kwas 2,5-dwuchloro-3-nitrobenzoesowy, kwas 2,4-dwuchloro-3-aminobenzoesowy, kwas 2,5-dwuchloro-6-metoksybenzoesowy, kwas 2, 4, 5-trójklorofenoksyoctowy, kwas 2,3,5-trójkloro-6-metoksybenzoesowy, kwas 2,3,6-trójklorobenzoesowy, kwas 2,3,6-trójklorofenylooctowy, kwas ftalowy, kwas α -hydroksyfenylooctowy, kwas p-toluenosulfonowy, kwas salicylowy, kwas 2-chlorocynamonowy, kwas kumarowy, kwas izoftalowy, kwas tereftalowy, kwas gallusowy, kwas o-, m- i p-chlorobenzenosulfonowy, kwasy naftalenosulfonowe, kwas żółciowy, kwas -furanokarboksylowy, kwas 2,6 - dwuchloropirydyno - 4 - karboksylowy i kwas cyjanurowy.

Wyżej wymienione sole działają bardziej skutecznie przy usuwaniu lub zapobieganiu niepożądanemu wzrostowi roślin aniżeli dotychczas znane środki chwastobójcze zawierające 2,4,6-podstawione sym-triazyny albo kwas trójklorooctowy lub inne znane środki o działaniu chwastobójczym.

Oprócz tego sole te wykazują również właściwość oddziaływania na wzrost roślin, zwłaszcza na odliścianie np. roślin bawełny, na przyspieszenie dojrzwania przez przedwczesne wysuszenie np. roślin kartofli, następnie na zmniejszenie zawiązków owoców, przedłużenie okresu zbiorów i na zdolność przechowywania.

W porównaniu z pochodnymi triazyny, wyżej omawiane związki można stosować jako środki chwastobójcze do zwiększonej liczby gatunków roślin, przy czym działają one znacznie szybciej, ponieważ łatwiej resorbują się w zielonych częściach roślin. Triazyny zwykle stosowane jako środki chwastobójcze przy traktowaniu roślin po ich wzejściu działają najczęściej dopiero po kilku tygodniach, podczas gdy nowe związki powodują zwiednięcie i obumarcie roślin już po kilku dniach. O ile więc wspomniane znane środki stosowano przeważnie przed wzejściem roślin w okresie kiełkowania chwastów, w którym to stadium są one bardzo wrażliwe, te nowe produkty umożliwiają szybkie usunięcie także tych chwastów, które już wzeszły. Działanie na rośliny już wyrosnięte, co w rolnictwie jest często bardzo ważne, występuje szybciej i z zastosowaniem mniejszych dawek niż przy stosowaniu triazyn już znanych jako środki chwastobójcze. Ponadto nowe środki działają szczególnie na chwasty głęboko zakorzenione, np. trawy, rośliny baldaszkowate, rośliny motylkowe, które trudno było zwalczać znanymi środkami.

Środki chwastobójcze według wynalazku można stosować w postaci roztworów, emulsji, lub środków do rozpylania. Postacie stosowania zależą od celu, do jakiego mają służyć. Jednakże we wszystkich tych postaciach substancja czynna musi być rozprowadzona równomiernie. Szczególnie w przypadku niedopuszczenia do wzrostu roślin, przy przedwczesnym wysuszaniu oraz przy odliścianiu można działanie wymienionych środków

wzmocnić przez dodanie do nich fitotoksycznych nośników, jak np. wysokowrzących frakcji oleju mineralnego. Z drugiej zaś strony przy stosowaniu nośników obojętnych wobec roślin uwydatnia się wyraźniej selektywne działanie środków przy hamowaniu wzrostu roślin (np. w selektywne niszczenie chwastów).

Do wytwarzania roztworów zawierających środki według wynalazku stosuje się zwłaszcza wysokowrzące cieczy organiczne, jak frakcje oleju mineralnego, oleju ze smoły węglowej, jak również oleje roślinne i zwierzęce. Aby ułatwić rozpuszczenie substancji czynnej w tych cieczach, można dodawać małe ilości cieczy organicznych o większej zdolności rozpuszczania i zwykle o niższej temperaturze wrzenia, to znaczy takie rozpuszczalniki jak alkohole, np. etanol lub izopropanol, ketony, np. aceton, butanon lub cykloheksanon, alkohol dwuacetonowy, cykliczne węglowodory, np. benzen, toluen, chlorowane węglowodory, np. czterochloroetan lub chlorek etylenu, albo mieszaniny wyżej wymienionych substancji.

Z wodnych postaci stosowania ważne są przede wszystkim emulsje i zawiesiny. Substancje homogenizuje się w wodzie same lub w jednym z wyżej wymienionych rozpuszczalników, zwłaszcza za pomocą środków emulgujących lub dyspergujących.

Jako kationowo czynne środki emulgujące lub dyspergujące można stosować np. czwartorzędowe związki amoniowe, a jako środki emulgujące anionowo czynne np. mydła, sole alkaliczne, alifatycznych monoestrów kwasu siarkowego lub sole alkaliczne alifatyczno-aromatycznych kwasów sulfonowych lub sole alkaliczne kwasów alkoksyoctowych o długich łańcuchach, a jako niejonowe środki emulgujące, eter glikolu polietylenowego i alkoholi tłuszczowych lub alkilofenoli i produkty polikondensacji tlenku etylenu. Z drugiej strony można wytwarzać nadające się do rozcieńczenia wodą koncentraty płynne albo w postaci pasty, składające się z substancji czynnej, emulgatora lub dyspergatora i ewentualnie rozpuszczalnika.

Środki do rozpylania lub rozsypywania można sporządzać przez zmieszanie lub zmielenie razem substancji czynnej ze stałym nośnikiem, np. z talkiem, ziemią krzemkową, koalinem, bentonitem, węglanem wapnia, fosforanem trójwapniowym, montmorylonitem, piaskiem, a także z mąką drzewną, mąką korkową i innymi materiałami pochodzenia roślinnego. Substancje te można też nanosić na nośniki za pomocą rozpuszczalnika lotnego. Przecząc dodanie środków zwilżających, np. wyżej wymienionych środków emulgujących i koloidów ochronnych, np. ługu posiarczynowego, można preparaty w postaci proszku i pasty zawieszać w wodzie i stosować jako środki do spryskiwania.

W zależności od tego do jakiego celu stosuje się środki według wynalazku wprowadza się do nich substancje, które polepszają rozprowadzenie i zdolność przenikania ich do gleby do głębokości odpowiedniej do długości korzeni zwalczanych chwastów. Również można zwiększyć ich biologiczne działanie przez dodanie substancji o właściwościach bakterio- lub grzybobójczych, np. w celu osiągnięcia ogólnej sterylizacji gleby lub przy se-

lektywnym zwalczaniu chwastów w celu ochrony roślin uprawnych przed szkodliwymi organizmami. Jako dodatek do środków według wynalazku można stosować substancje, które również wpływają na wzrost roślin, jak np. 3-amino-1,2,4-triazol, albo też innych herbicydów w celu rozszerzania skali działania tych środków. Stosowanie tych środków z nawozami pozwala na oszczędność pracy i może zwiększyć odporność hodowanych roślin.

Potrzebne ilości substancji czynnej na 1 ha zawarte są przy selektywnym zwalczaniu chwastów, w zależności od wrażliwości chwastów, odporności roślin uprawnych, okresu stosowania, warunków klimatycznych i warunków glebowych, w granicach od mniej więcej 0,1—6 kg/ha, podczas gdy do całkowitego zahamowania wzrostu roślin należy stosować na ogół mniej więcej 10—15 kg/ha. Gdy chwasty są bardzo odporne można powyższe dawki przekroczyć.

Poniżej podano przykłady otrzymywania środków według wynalazku. Podane w nich części oznaczają części wagowe, a temperatury są podane według skali Celsjusza.

Przykład I. 2,38 części 2,4,6-tris-izopropylamino-sym-triazyny rozpuszcza się podgrzewając w 50 częściach benzenu. Następnie wkrapla się 2,21 części kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego, rozpuszczonego w 20 częściach objętościowych benzenu. Po 3-godzinym mieszanii w temperaturze pokojowej benzen oddestylowuje się w próżni i pozostałość przekształca z mieszaniny eteru i eteru naftowego.

Sól 2,4,6-tris-izopropylamino-sym-triazyny z kwasem 2,4-dwuchlorofenoksyoctowym topnieje w temperaturze 146—150°C.

W taki sam sposób otrzymuje się:

Sól 2-metylomerkapto-4,6-bis-etylamino-sym-triazyny z kwasem 2,4-dwuchlorofenoksyoctowym. Temperatura topnienia wynosi 102—104°C (po przekształceniu z eteru).

Sól 2-metoksy-4-etylamino-6-izopropylamino-sym-triazyny z kwasem dwuchlorofenoksyoctowym. Temperatura topnienia wynosi 80—82°C.

Przykład II. 4,18 części kwasu 4-nitrobenzoesowego zawieszają się w 25 ml cykloheksanu i dodaje do 5,83 części 2,4-bis-etylamino-6-izopropylamino-sym-triazyny, rozpuszczonych w 50 ml cykloheksanu w temperaturze 60°C. Po jednogodzinnym wrzeniu z obiegiem zwrotnym oddestylowuje się rozpuszczalnik a pozostałość oddestylowuje się z eteru naftowego i benzenu.

Sól kwasu 4-nitrobenzoesowego i 2,4-bis-etylamino-6-izopropylamino-sym-triazyny topnieje w temperaturze 107—110°C.

Przykład III. 4,3 części kwasu p-toluenosulfonowego zawieszają się w 25 częściach cykloheksanu i dodaje 5,83 części 2,4-bis-etylamino-6-izopropylamino-sym-triazyny rozpuszczonych w 25 częściach cykloheksanu w temperaturze 60°C. Po jednogodzinnym wrzeniu z obiegiem zwrotnym rozpuszczalnik oddestylowuje się w próżni a pozostałość, żółtawy olej, rozpuszcza się w podwyższonej temperaturze w mieszaninie benzenu i eteru nafto-

wego. Przy chłodzeniu wytrąca się olej, który jednak po staniu tężeje na bezbarwne kryształy.

Sól kwasu p-toluenosulfonowego i 2,4-bis-etyloamino-6-izopropylamino-sym-triazyny topnieje w temperaturze 81–85°C.

Przykład IV. 21,57 części 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropylamino-sym-triazyny rozpuszcza się w 700 częściach acetonu i dodaje 11,21 części kwasu α -furanokarboksylowego rozpuszczonego w 70 częściach acetonu. Rozpuszczalnik oddestylowuje się a pozostałość przekrystalizowuje z cykloheksanu.

Sól 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropylamino-sym-triazyny z kwasem α -furanokarboksylowym topnieje w temperaturze 121–124°C.

Następująca tablica podaje wykaz wytworzonych soli pochodnych 2,4,6-podstawionych sym-triazyny z odpowiednimi kwasami.

W pierwszych trzech kolumnach tablicy podane są kolejne podstawniki triazyny, w czwartej kolumnie tablicy wymienione są stosowane kwasy, a w piątej kolumnie podane są temperatury topnienia wytworzonych soli.

Stosowane w tablicach skróty mają następujące znaczenie:

Me CH_3
Et C_2H_5
iPr $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
nBu $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
allil $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

T A B L I C A

Podstawniki triazyny			Kwas	Temperatura topnienia w °C
OMe	NHEt	NHiPr	2,4-dwuchlorofenoksyoctowy	80–82°
SMe	NHEt	NHEt	2,4-dwuchlorofenoksyoctowy	102–104°
NHiPr	NHiPr	NHiPr	2,4-dwuchlorofenoksyoctowy	146–150°
NHEt	NHEt	NHiPr	p-nitrobenzoesowy	107–110°
NHEt	NHEt	NHiPr	p-toluenosulfonowy	81–85°
OMe	NHiPr	NHiPr	salicylowy	102–105°
OMe	NHiPr	NHiPr	ftalowy	118–121°
OMe	NHiPr	NHiPr	p-toluenosulfonowy	90–96°
OMe	NHiPr	NHiPr	p-nitrobenzoesowy	109–111°
OMe	NHiPr	NHiPr	m-nitrobenzoesowy	87–89°
SMe	NHiPr	NHiPr	o-nitrobenzoesowy	86–89°
SMe	NHMe	NHiPr	2,5-dwuchlorobenzenosulfonowy	177–179°
OMe	NHiPr	NHiPr	o-nitrobenzoesowy	98–100°
Cl	NHAllyl	NHiPr	2,4-dwuchlorofenoksyoctowy	126–129°
NHEt	NHEt	NHEt	2,4-dwuchlorobenzenoesowy	ciecz
NHMe	NHEt	NHEt	5-chlorosalicylowy	126–129°
OMe	NHMe	NHiPr	3-nitro-4-chlorobenzenoesowy	98–101°
OMe	NHMe	NHiPr	3-nitro-4-chlorobenzenoesowy	120–124°
OMe	NHEt	NHiPr	2-acetoksybenzenoesowy	nieoczyszczony
OMe	NH(CH ₂) ₃ OCH ₃	NH(CH ₂) ₃ OCH ₃	fenylooctowy	ciecz
OMe	NHMe	NHiPr	2-metoksy-3,6-dwuchlorobenzenoesowy	ciecz
OMe	NHEt	NHiPr	benzenosulfonowy	nieoczyszczony
NHMe	NHEt	NHEt	2,4,5-trójklorobenzenosulfonowy	77–81°
NHiPr	NHiPr	NHiPr	2-metoksy-3,5,6-trójklorobenzenoesowy	148–155°
NHMe	NHEt	NHEt	m-nitrobenzenoesowy	70–74°
NHiPr	NHiPr	NHiPr	3,5-dwuchlorosalicylowy	105–110°
OMe	NET ₂	NHiPr	3,4-dwuchlorobenzenoesowy	91–93°
Et	NHEt	NHiPr	2,3,6-trójklorobenzenoesowy	147–153°
Et	NHEt	NHiPr	2-4-dwuchlorofenoksyoctowy	74–76°
OMe	NHiPr	NHiPr	α -furanokarboksylowy	95–98°
Cl	NHEt	NHiPr	α -furanokarboksylowy	121–124°
SMe	NHiPr	NHiPr	2,6-dwuchloro-pirydyno-4-karboksylowy	140–143°
NHiPr	NHEt	NHEt	cyjanurowy	230°

Dalsze przykłady podają sposób przygotowywania różnych postaci środków według wynalazku.

Przykład V. 2 części substancji czynnej np. soli kwasu 4-nitrobenzenoesowego 2,4-bis-etyloamino-6-izopropylamino-sym-triazyny miele się z 98 częściami talku w młynie kulowym, dezintegratorze lub w innym odpowiednim młynie w celu uzy-

skania możliwie wysokiego stopnia rozdrobnienia. Otrzymana mieszanina służy jako środek do rozpylania.

Przykład VI. 95 części ziarnistego nośnika, np. piasku, kaolinu, montmorylonitu, zwilża się z 1,5 częściami wody, izopropanolu lub glikolu polietylenowego i zadaje 5 częściami substancji czyn-

nej, np. soli kwasu 4-nitrobenzoesowego 2,4,6-tris-izopropylamino-sym-triazyny. Do powyższej mieszaniny np. z 10 części aktywnej substancji i 90 części kaolinu można dodać wielokrotną ilość np. 100—900 części ewentualnie rozpuszczalnego w wodzie nawozu sztucznego. Otrzymanie mieszaniny można stosować jako środek do rozpylania.

Przykład VII. 69 części krzemianu glinowo-magnezowego, przesianego przez sito o $\varnothing$ 0,1—0,8 mm, 25 części wysokowrzącego oleju i 3 części anionowego środka zwilżającego, np. produktu kondensacji tlenku alkiloaryloetylenowego, miesza się dokładnie w ciągu pół godziny. Do mieszaniny tej dodaje się 2 części drobno zmielonej substancji czynnej, np. soli kwasu 2,5-dwuchlorobenzenosulfonowego z (2)-4-bis-metyloamino-6-izopropylamino-sym-triazynę, z 1 częścią kwasu krzemowego i miesza dobrze. Utworzoną mieszaninę roluje się i ponownie miesza w mieszarce bębnowej. Tak utworzone granulki przesiewa się jeszcze raz do grubości ziarna 0,1—0,8 mm, i otrzymuje się produkt rozpylający się. Zamiast 2 części czystej aktywnej substancji można stosować 4 części 50%-owego proszku do rozpylania sporządzonego z substancji czynnej i odpowiednich dodatków (patrz przykład IX i X).

Przykład VIII. 94,9 części siarczanu amonowego miesza się dobrze przez pół godziny z 1,1 częścią anionowego środka zwilżającego, np. produktu kondensacji tlenku alkiloaryloetylenowego. Do mieszaniny tej dodaje się mieszaninę z 4 części substancji czynnej, np. soli kwasu 5-chlorosalicylowego z 2-metyloamino-4,6-bis-etyloamino-sym-triazynę, i 0,5 części kwasu krzemowego. Otrzymaną mieszaninę miesza się w specjalnych mieszarkach, ugniata i przesiewa w postaci ziarna o $\varnothing$ = 0,1—0,8 mm. Zamiast 4 części czystej substancji czynnej można stosować do wytwarzania dobrze rozpylających się granulek 8 części 50%-owego proszku do rozpylania (patrz przykład IX i X).

Przykład IX. 50 części substancji czynnej, np. soli kwasu 3,5-dwuchlorosalicylowego 2,4,6-tris-izopropylamino-sym-triazyny, umieszcza się, starannie w mieszalniku z 39 częściami kaolinu, 2 częściami silnie pęczniejącej gliny, np. bentonitu, 2 częściami środka powodującego przyczepność, jak np. pochodnej hydroksyetylocelulozy, 7 częściami niejonowego środka zwilżającego i dyspergatora, jak np. produktu kondensacji tlenku propylenu i tlenku etylenowego. Następnie mieszaninę miele się w młynie i ponownie miesza w mieszalniku. Z tak otrzymanego 50%-owego proszku do rozpylania można wytwarzać, np. z wodą, trwałe zawiesiny z małą ilością nietrwałej piany, przy czym zawieszeniu ulega 93% produktu. Zwilżalność tego produktu jest bardzo dobra.

Przykład X. 50 części substancji czynnej, np. soli kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego 2,4,6-tris-izopropylamino-sym-triazyny, 20 części mieszaniny krzemianu wapniowego i węglanu wapniowego, 19 części kaolinu, 3,5 części silnie pęcz-

niejącej gliny, 2,5 części dyspergatora np. produktu kondensacji kwasów naftalenosulfonowych i formaldehydu, 5 części soli sulfonowej eteru heksadecyliglikolu miesza się w mieszalniku tak długo, aż otrzyma się jednorodną mieszaninę. Następnie mieszaninę miele się w dezintegratorze i ponownie miesza w mieszalniku. Otrzymany proszek do rozpylania po 30 minutach przechodzi w 80%-ach w zawiesinę (zdolność do tworzenia zawiesiny mierzona w wodzie o mniej więcej 20 niemieckich stopniach twardości). Zwilżalność proszku jest bardzo dobra.

Przykład XI. 15 części niejonowego środka zwilżającego, np. produktu kondensacji tlenku alkiloaryloetylenu, 15 części produktu kondensacji glikolu polietylenowego, 10 części oleju wrzecionowego i 50 części substancji czynnej, np. soli kwasu 2,4-dwuchlorobenzoesowego z 2,4,6-tris-etyloamino-sym-triazyną, miesza się w odpowiednim młynie walcowym. Otrzymaną mieszaninę po dodaniu 10 części kaolinu miesza się ponownie. Otrzymuje się pastę o średniej gęstości, odpowiednią do wytwarzania trwałych zawiesin.

Przykład XII. Z 20 części substancji czynnej, np. soli 2-etoksy-4,6-bis-izopropylamino-sym-triazyny z kwasem 2,4-dwuchlorofenoksyoctowym, 40 części wysokowrzącej frakcji oleju mineralnego, 30 części 4-metylo-4-hydroksypentanonu-2 i 10 części alkoholu alkiloarylopolieteru otrzymuje się zdolny do emulgowania roztworów, który można przerobić na emulsję o każdym pożądanym stężeniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do zwalczania chwastów, znamienny tym, że zawiera sole pochodne 2,4,6-podstawionych sym-triazyny o ogólnym wzorze podanym na rysunku, w którym X_1 i X_2 oznaczają tlen, siarkę, grupę iminową, N-alkiloiminową lub N-alkanoiloiminową albo wiązanie bezpośrednie, X_3 oznacza grupę iminową, N-alkiloiminową lub N-alkanoiloiminową, R_1 , R_2 i R_3 oznaczają niezależnie od siebie, ewentualnie przerwana przez tlen lub siarkę nasyconą lub nienasyconą alifatyczną resztę węglowodorową albo resztę hydroksyalkilową, a w przypadkach, w których X_1 lub X_2 oznaczają wiązanie bezpośrednie, R_1 lub R_2 oznaczają grupę chlorowcoalkilową, R_3 oznacza jedno- lub wielopierścieniowy aromatyczny lub heterocykliczny rodnik, ewentualnie podstawiony chlorowcem, grupami nitrową, aminową, hydroksylową, alkoksyłową, alkilową, karboksylową lub sulfonową, Y oznacza tlen, siarkę, wiązanie bezpośrednie lub grupę iminową, a Z oznacza grupę karboksyalkilową, karboksyalkenylową albo podstawioną grupami hydroksylowymi grupę karboksyalkilową, przy czym grupa alkilowa lub alkenylenowa zawiera 1—6 atomów węgla w łańcuchu, albo Y i Z łącznie oznaczają także grupę karboksylową albo

grupę kwasu sulfonowego, ewentualnie z dodatkiem nośników i (lub) środków rozprowadzających.

2. Środek do zwalczania chwastów według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera sole o ogólnym 5

wzorze podanym na rysunku, w którym R_3 , R_4 , X_3 , Y i Z mają znaczenie podane wyżej, X_1 lub X_2 oznaczają wiązanie bezpośrednie, a R_1 lub R_2 oznaczają atom chlorowca, grupę cyjanową lub rodanową.

