

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 103 511

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 28.04.76 (P. 189126)

Pierwszeństwo: 30.04.75 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 14.03.77

Opis patentowy opublikowano: 29.09.1979

Int. Cl.³ A01N 9/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Haga (Holandia)

Środek chwastobójczy

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy do niszczenia głuchego owsa w uprawach zbóż.

Głuchy owies (*Avena fatua*) jest najbardziej rozpowszechnionym chwastem na świecie, w coraz większym stopniu zagrażającym uprawom zbóż i powodującym poważne straty.

Znaną grupą związków wykazujących silne działanie niszczące głuchy owies oraz wyraźną selektywność w stosunku do zbóż są N,N-dwupodstawione pochodne alaniny, występujące np. w środku chwastobójczym pod nazwą „Suffix” stosowanym w uprawach pszenicy lub „Barnon” stosowanym w uprawach jęczmienia.

Z opisu patentowego RFN nr 2333414 znane są trójskładnikowe mieszaniny chwastobójcze zawierające, oprócz dwóch herbicydów, N,N-dwupodstawioną pochodną alaniny, wykazujące działanie synergistyczne w niszczeniu głuchego owsa. Jednakże niszczenie chwastów na dużą skalę środkami trójskładnikowymi jest stosunkowo kosztowne, brak natomiast w cytowanym opisie informacji odnośnie środków dwuskładnikowych. W opisie patentowym RFN nr 2336444 wspomina się wprawdzie mieszaninę składającą się z bentazonu (czyli 2,2-dwutlenku 3-izopropylu-1H,2,1,3-benzotiazyn- (4/3H-onu) i benzyloprop- etylu (N-3,4-dwuchlorofenylu/-N-benzoilamino- propionianu etylu) o działaniu synergistycznym w niszczeniu głuchego owsa, lecz nie ma wzmianki lub sugestii na temat selektywności takiej mieszaniny względem roślin zbożowych.

Obecnie nieoczekiwanie stwierdzono, że można uzyskać dwuskładnikową mieszaninę o synergistycznym działaniu niszczącym głuchy owies a przy tym o wysokiej selektywności względem zbóż.

Według wynalazku środek chwastobójczy jako substancje czynne zawiera 2,2-dwutlenek 3-izopropylu-1H,2,1,3-benzotiazyn- (4),3H-onu i N,N-dwupodstawioną pochodną alaniny o wzorze ogólnym 1, w którym Y oznacza atom chloru, Z oznacza atom fluoru, X oznacza atom tlenu lub siarki, a R oznacza grupę -OR₁, w której R₁ oznacza atom wodoru, atom metalu tworzącego sól lub jon amoniowy ewentualnie podstawiony grupą alkilową, ewentualnie podstawioną grupę alkilową, cykloalkilową, aryłową, alkenylową lub alkiloaryłową, albo oznacza grupę -SR₂, w której R₂ oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową, cykloalkilową, aryłową, alkenylową lub alkiloaryłową, albo oznacza grupę -NR₃R₄ lub -ON=CR₃R₄, w których R₃ i R₄ niezależnie oznaczają atom wodoru, grupę hydroksy, ewentualnie podstawioną grupę alkilową, alkenylową, aryłową,

alkiloarylową, heterocykliczną, alkoksy, alkilotio lub aminową, albo R_3 i R_4 razem oznaczają grupę polimetylenową, która w łańcuchu węglowym może zawierać jeden lub więcej heteroatomów.

W dalszej części opisu i w przykładach 2,2-dwutlenek 3-izopropylu- 1H-2,1,3-benzotiadiazyn(4), 3H-onu będzie określany w skrócie jako dwutlenek.

Korzystnymi podstawnikami pochodnej alaniny oprócz wymienionego chloru i fluoru, są grupa alkilowa o 1–4 atomach węgla lub grupa alkoksy o 1–4 atomach węgla. Odpowiednimi grupami alkilowymi, alkenylowymi, alkoksy, alkilotio we wzorze 1 są grupy zawierające do 6 atomów węgla. Odpowiednimi grupami aryłowymi, alkiloaryłowymi, cykloalkilowymi, heterocyklicznymi i polimetylenowymi są grupy zawierające do 10 atomów węgla, korzystnie do 7 atomów węgla. Jako heteroatomy w grupie polimetylenowej lub heterocyklicznej mogą występować atomy tlenu, azotu lub siarki, korzystnie jeden lub dwa atomy tlenu i/lub azotu.

Przykłady N,N-dwupodstawionych pochodnych alaniny o wzorze 1 oraz sposoby ich wytwarzania można znaleźć w następujących opisach patentowych RFN DOS nr 1643527, RFN DOS nr 2109910, RFN DOS nr 2303029, RFN DOS nr 2349970, RFN DOS nr 2504319, RFN DOS nr 2460691.

Szczególnie korzystnymi pochodnymi alaniny są związki o wzorze ogólnym 2, w którym Y i Z mają wyżej podane znaczenia, a R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową zawierającą do 6 atomów węgla, np. grupę metylową, etylową lub izopropylową. Spośród tych związków jedną z najkorzystniejszych substancji do niszczenia głuchego owsa w uprawach jęczmienia jest związek o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza grupę izopropylową. Jedną z najkorzystniejszych substancji czynnych do stosowania w uprawach pszenicy jest związek o wzorze 2, w którym R oznacza grupę metylową.

Pochodne alaniny mogą występować w postaciach optycznie czynnych i ogólnie biorąc najbardziej aktywny jest izomer lewoskrętny. Tam, gdzie to jest właściwe, pochodną alaniny można wykorzystywać w środku według wynalazku w jej najbardziej aktywnej postaci.

Przeprowadzone badania środka chwastobójczego według wynalazku przy różnych dawkach wykazują, że w stosunku do głuchego owsa charakteryzuje go efekt synergistyczny. Jest to nieoczekiwane stwierdzenie wobec faktu, że jeden z jego składników aktywnych, to znaczy dwutlenek, nie ma działania niszczącego w stosunku do głuchego owsa. Poza tym, mimo zwiększonego działania niszczącego w stosunku do głuchego owsa, środek według wynalazku zasadniczo nie wykazuje większego działania względem zbóż, dzięki czemu może być bezpiecznie stosowany jako selektywny herbicyd do niszczenia głuchego owsa w uprawach zbóż.

Wynalazek umożliwia niszczenie głuchego owsa w uprawach zbóż w rozmaitych stadiach rozwoju przez stosowanie go na ulistnienie po wejściu. Głuchy owies można niszczyć w uprawach zbożowych przy użyciu środka w dawce 0,25 do 2,0 kg/ha, w którym wagowy stosunek pochodnej alaniny do dwutlenku wynosi 1:0,2 do 1:25, korzystnie 1:0,5 do 1:15.

Środek chwastobójczy według wynalazku może zawierać nośnik, substancję powierzchniowo czynną lub oba te dodatki. Ułatwia to stosowanie środka w pożądanych dawkach na obszarach zachwaszczonych głuchym owsem. Stosowany tu termin „nośnik” oznacza stałą lub płynną, organiczną lub nieorganiczną substancję syntetyczną lub pochodzenia naturalnego.

Typowymi nośnikami stałymi są naturalne i syntetyczne glinki i krzemiany, np. naturalne krzemionki, takie jak ziemie okrzemkowe, oraz glinokrzemiany, takie jak kaolinity, montmorylonity i miki. Typowymi nośnikami płynnymi są ketony, np. metylocykloheksanon, węglowodory aromatyczne, np. metylonaftaleny, frakcje naftowe, takie jak ksyleny z ropy naftowej i lekkie oleje mineralne, oraz schlorowane węglowodory, jak np. czterochlorek węgla. Często nadają się mieszaniny cieczy.

Środek może zawierać jedną lub więcej substancji powierzchniowo czynnych i/lub spoiw. Jako substancja powierzchniowo czynna może występować jonowy lub niejonowy czynnik emulgujący, dyspergujący lub zwilżający. Środek może zawierać dowolną substancję powierzchniowo czynną stosowaną zazwyczaj w środkach chwastobójczych lub owadobójczych. Przykładami odpowiednich substancji powierzchniowo czynnych są sole sodowe lub wapniowe polikwasów akrylowych i kwasów lignosulfonowych, produkty kondensacji kwasów tłuszczowych lub amin alifatycznych lub amidów zawierających co najmniej 12 atomów węgla w cząsteczce z tlenkiem etylenu i/lub tlenkiem propylenu; estry kwasu tłuszczowego z gliceryną, sorbitem, sacharozą lub pentaerytrytem, ich kondensaty z tlenkiem etylenu i/lub propylenem; produkty kondensacji alkoholi tłuszczowych lub alkilofenoli, np. p-oktylofenolu lub p-oktylokrezolu, z tlenkiem etylenu i/lub tlenkiem propylenu, siarczany lub sulfoniany tych produktów kondensacji, sole metali alkalicznych lub ziem alkalicznych, korzystnie sole sodowe, estrów kwasu siarkowego lub sulfonowego zawierających co najmniej 10 atomów węgla w cząsteczce, np. laurylosiarczan sodowy, II-rz.-alkilosiarczany sodowe, sole sodowe sulfonowanego oleju kastorowego i alkiloarylosulfoniany sodowe, takie jak dodecylobenzenosulfonian sodowy, oraz polimery tlenku etylenu i kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu.

Wynalazek obejmuje również wodne dyspersje i emulsje, uzyskane np. przez rozcieńczenie wodą zwilżalnego proszku lub koncentratu według wynalazku. Mogą to być emulsje typu woda w oleju lub olej w wodzie i mogą mieć konsystencję podobną do majonezu.

Środek według wynalazku można stosować typowymi sposobami. Środek pyłowy i ciekły można stosować przy użyciu rozpylacza pyłowego, pasowego, ręcznego opryskiwacza i rozpryskiwacza pyłowego. Ze względu na skuteczność środka w małych dawkach można go rozpylać z samolotu, w postaci pyłu lub cieczy.

W razie potrzeby środek według wynalazku można też mieszać z innym środkiem niszcącym głąchy owies takim jak 4-chloro- 2-butylo- m-chlorokarbanilan, znany jako barban (nazwa zastrzeżona „Carbyne”), 2-chloro- 3-/4-chlorofenilo/propionian metylu (chlorphenprop methyl, nazwa zastrzeżona „Bidisin”) lub metylo-siarczan 1,2-dwumetylo- 3,5-dwufenylopirazoliowy (nazwa zastrzeżona „Avenge”).

W celu uzyskania szerszego spektrum działania, zwłaszcza przeciw chwastom szerokolistnym, środek według wynalazku można mieszać z odpowiednimi środkami chwastobójczymi wykazującymi działanie niszczące chwasty szerokolistne lecz selektywnymi w stosunku do upraw zbożowych. Przykładami takich selektywnych środków niszczących chwasty szerokolistne są pochodne kwasu fenksyalkanokarboksylowego o wzorze ogólnym 3, w którym X' oznacza atom chloru lub grupę metylową, Y' oznacza atom chloru, Z' oznacza atom wodoru lub chloru, A oznacza grupę alkilenową o 1–4 atomach węgla, a R' oznacza grupę karboksylową, oraz ich sole i estry. Są to na przykład kwasy: 2,4-dwuchlorofenoksy- octowy, ($\pm$)-2-/2,4- dwuchlorofenoksy/propionowy, 4-chloro- 2-metylofenoksyoctowy, ($\pm$)-2-/4- chloro-2- metylofenoksy/propionowy i 4-/4- chloro- 2-metylofenoksy/masłowy.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady, w których wykazano efekt działania środka według wynalazku na głąchy owies (*Avena fatua*) w uprawach owsa (*Avena sativa*). Na podstawie doświadczeń w tym zakresie stwierdzono, że dane uzyskane w takich doświadczeniach w uprawach owsa są całkowicie reprezentatywne pod względem działania na głąchy owies oraz ze względu na ich powtarzalność.

P r z y k ł a d I. Badano następującą mieszankę: A) dwutlenek w postaci 48% koncentratu emulgującego, tj. środka chwastobójczego znanego pod nazwą handlową Basagran i B) N-benzoilo- N-/3-chloro- 4-fluorofenilo-/2-aminopropionian izopropylu w postaci 20% koncentratu emulgującego, środka chwastobójczego znanego pod nazwą handlową Barnon.

W doniczkach o średnicy 7 cm z ziemią kompostową John Innes No. 1 wysiano 25 do 30 nasion jęczmienia i nasiona owsa uprawnego (*Avena sativa*). Gdy rośliny osiągnęły stadium rozwoju 1 do 1,5 liścia, natryskiwano je roztworem badanej mieszanki, przy czym dla każdego gatunku stosowano pięć różnych dawek zgodnie z logarytmiczną skalą rozcieńczenia. Natryskiwano też mieszankami o pięciu różnych proporcjach związków.

Badania przeprowadzono po upływie 11 dni od natryskiwania. Fitotoksyczność względem jęczmienia i owsa oceniano wizualnie (jęczmienia – w skali 0 do 9, owsa zaś – w skali procentowej, w której 100 oznacza brak rozwoju po natryskiwaniu). Wartości te, wyrażone w procentach względem wartości dla jęczmienia i owsa nie poddanych działaniu środka, analizowano na maszynie cyfrowej, w celu obliczenia dawek zahamowania rozwoju i określenia 50% zmniejszenia dla jęczmienia i 90% zmniejszenia dla owsa, które w skrócie notuje się odpowiednio jako DZR_{50} jęczmień i DZR_{90} owies. Współczynnik selektywności (WS) dla badanego związku oblicza się ze wzoru: $WS = DZR_{50} \text{ jęczmień} / DZR_{90} \text{ owies}$.

Wartość współczynnika selektywności jest miarą selektywności chwastobójczego działania badanych mieszanek lub związków. Im większa wartość współczynnika selektywności tym lepsza jest selektywność działania między dwoma gatunkami roślin.

Skład stosowanych mieszanek i uzyskane wyniki podano w tablicy I.

Tablica I

(B):(A)	DZR_{50} (kg/ha)	DZR_{90} (kg/ha)	Współczynnik selektywności DZR_{50} jęczmień/ DZR_{90} owies
	dla (B) jęczmień	dla (B) owies	
0:1	—	—	—
1:4	2,12	0,12	18
1:2	2,48	0,09	28
1:1	2,81	0,10	28
1:0,5	3,69	0,09	41
1:0	3,67	0,14	26

Wyniki te wskazują, że dwutlenek (związek A) jako taki nie działa na owies i nawet w połączeniu z pochodną alaniny (związek B) daje wartości DZR₉₀ owies mniejsze, niż uzyskano dla samego związku B. Wynika stąd że składnik A wywołuje w pewnym stopniu efekt współdziałania. Można też stwierdzić, że współczynnik selektywności ulega raczej poprawie niż pogorszeniu.

P r z y k ł a d II. Badano następującą mieszkankę: (A) dwutlenek w postaci 48% koncentratu emulgującego, tj. środka chwastobójczego znanego pod nazwą handlową Basagran i C) N-benzoilo- N-/3-chloro- 4-fluorofenyl-/- 2-aminopropionian metylu w postaci 15% koncentratu emulgującego.

Powtórzone doświadczenie opisane w przykładzie I z tym, że zamiast nasion jęczmienia stosowano nasiona pszenicy.

Wyniki podano w tablicy II.

Tablica II

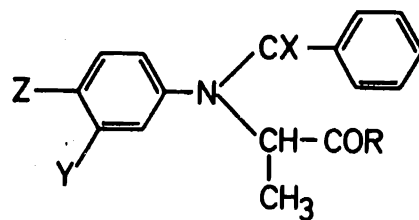
(C):(A)	DZR ₁₀ (kg/ha)	DZR ₉₀ (kg/ha)	Współczynnik selektywności DZR ₁₀ pszenicy/ DZR ₉₀ głuchego owsa
	dla (C) pszenica	dla (C) owies	
0:1	—	—	—
1:8	1,00	0,09	11
1:4	0,72	0,07	10
1:2	1,01	0,06	17
1:1	0,84	0,07	12
1:0	0,62	0,08	8

Zastrzeżenia patentowe

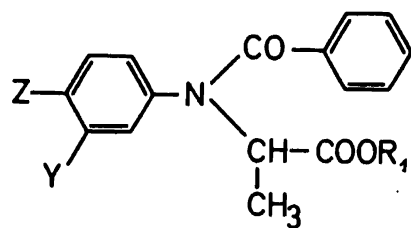
1. Środek chwastobójczy zawierający substancje czynne oraz stały lub ciekły nośnik, z n a m i e n n y t y m, że jako substancje czynne zawiera 2,2-dwutlenek 3-izopropyl- 1H-2,1,3-benzotiadiazyn-(4), 3H-onu i N,N-dwupodstawioną pochodną alaniny o wzorze ogólnym 1, w którym Y oznacza atom chloru, Z oznacza atom fluoru, X oznacza atom tlenu lub siarki, a R oznacza grupę o wzorze ogólnym -OR₁, w którym R₁ oznacza atom wodoru, atom metalu tworzącego sól lub jon amoniowy ewentualnie podstawiony grupą alkilową, ewentualnie podstawioną grupę alkilową, cykloalkilową, aryłową, alkenylową albo alkiloaryłową, albo oznacza grupę o wzorze ogólnym -SR₂, w którym R₂ oznacza ewentualnie podstawioną grupę alkilową, cykloalkilową, aryłową, alkenylową albo alkiloaryłową, albo oznacza grupę o wzorze ogólnym -NR₃R₄ lub -ON=CR₃R₄, w których R₃ i R₄ niezależnie oznaczają atom wodoru, grupę hydroksy, ewentualnie podstawioną grupę alkilową, alkenylową, aryłową, alkiloaryłową, heterocykliczną, alkoksy, alkilotio lub aminową, albo R₃ i R₄ razem oznaczają grupę polimetylenową zawierającą ewentualnie w łańcuchu węglowym jeden lub więcej heteroatomów, przy tym stosunek wagowy pochodnej alaniny o wzorze 1 do 2,2-dwutlenku 3-izopropyl-1H-2,1,3-benzotiadiazyn-(4), 3H-onu wynosi od 1:0,2 do 1:25.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako pochodną alaniny zawiera związek o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu, Y oznacza atom chloru, Z oznacza atom fluoru, a R oznacza grupę izopropoksy.

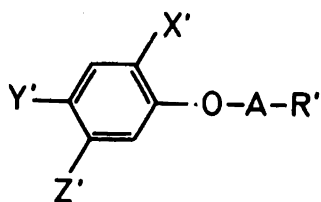
3. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako pochodną alaniny zawiera związek o wzorze 1, w którym X oznacza atom tlenu, Y oznacza atom chloru, Z oznacza atom fluoru, a R oznacza grupę metoksy.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3