PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

277 920

ČESKÁ REPUBLIKA

(19)

(21) Číslo přihlášky: **2754-90**

(22) Přihlášeno: 04. 06. 90

(30) Právo přednosti:
05. 06. 89 DE 89/3918288

(40) Zveřejněno: 13. 01. 93

(47) Uděleno: 28. 04. 93

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 16. 06. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[5]:
A 01 N 47/36

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(73) Majitel patentu:
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt am Main, DE;

(72) Původce vynálezu:
Schumacher Hans dr., Flörsheim am Main, DE;
Huff Hans Philipp dr., Eppstein/Taunus, DE;
Hacker Erwin dr., Hochheim am Main, DE;

(54) Název vynálezu:
Herbicidní prostředek

(57) Anotace:
Herbicidní prostředek obsahuje synergicky účinnou směs 3-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-1-/(N-methyl-N-methylsulfonyl)aminosulfonyl/močoviny (I) v kombinaci s ioxynilem, totiž 3,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilem (II) nebo s jeho solemi a estery s karboxylovými kyselinami s až 15 uhlíkovými atomy nebo s bromoxynilem, totiž 3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitrilem (III) nebo s jeho solemi a estery s karboxylovými kyselinami s až 15 uhlíkovými atomy, nebo se směsí složek II a III v hmot. poměru účinných látek I a II, popřípadě III, 1 : 1 až 1 : 100. Dále se popisuje způsob selektivního a neselektivního hubení plevelů, který spočívá v aplikaci shora uvedené synergické směsi na rostliny nebo na plochy, na kterých se rostliny pěstují.

CZ 277 920 B6

Herbicidní prostředek

Oblast techniky

Vynález se týká herbicidního prostředku, který obsahuje jako účinnou látku kombinaci známých herbicidně účinných látek.

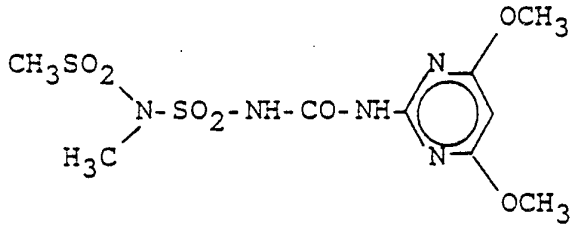
Dosavadní stav techniky

Z EP-A-131 258 (US pat. spis č. 4 601 747) je známá jako herbicidně účinná látka 3-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-1-/(N-methyl-N--methylsulfonyl)aminosulfonyl/močovina.

Také známými a používanými látkami jsou 3,5-dijod-4-hydroxybenzonitril (IOXYNIL) a 3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitril (BROMOXYNIL). Tyto již dlouhou dobu známé a na trhu běžné herbicidy jsou podrobně popsány například v "Pesticide Manual", 7. vydání 1983 nebo 8. vydání 1987, The British Crop Protection Council, London.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je herbicidní prostředek, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje synergicky účinnou směs 3-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-1-/(N-methyl-N--methylsulfonyl)aminosulfonyl/močoviny vzorce I



(I)

v kombinaci s ioxynilem, totiž 3,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilem (II) nebo s jeho solemi a estery s karboxylovými kyselinami s až 15 uhlíkovými atomy nebo s bromoxynilem, totiž 3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitrilem (III) nebo s jeho solemi a estery s karboxylovými kyselinami s až 15 uhlíkovými atomy, nebo se směsí složek II a III v hmotnostním poměru účinných látek I a II, popřípadě III, 1 : 1 až 1 : 100.

Sloučeniny vzorců II a III se používají ve formě svých derivátů obvyklých na trhu, například ve formě oktanoátu nebo ve formě sodných nebo draselných solí. Kombinace podle vynálezu překvapivě vykazují při aplikaci synergický efekt, který nebylo možno očekávat na základě účinku jednotlivých složek.

Vzájemný poměr složek I a II, popřípadě III, může kolísat v širokém rozmezí, aniž by se při tom ztrácel synergický účinek. Vzájemné poměry ve směsi se mohou měnit například mezi 1 : 1 a 1 : 100, výhodně mezi 1 : 2 a 1 : 60.

Aplikované množství směsí podle vynálezu se pohybuje zpravidla v rozmezí 0,07 až 1,0 kg/ha, výhodně 0,1 až 1 kg/ha. Pro polní aplikaci činí aplikované množství výhodně 0,2 až 1 kg/ha.

Pokud jde o sloučeninu I činí aplikované množství výhodně 5 až 50 g/ha. Sloučeniny II a III se používají výhodně v množství 50 až 5000 g/ha.

Kombinace podle vynálezu se mohou používat k hubení četných jednoletých a víceletých plevelů, jako je například svízel přítula (Galim aparine), ptačinec žabinec (Stellaria media), heřmánek (Matricaria), hořčice rolní (Sinapis spec.) a další. Na základě své neškodnosti vůči kulturním rostlinám se mohou uvedené kombinace podle vynálezu používat k selektivnímu hubení plevelů v četných kulturách užitkových rostlin, zejména v kulturách rýže, pšenice, ječmene a ovsa.

Prostředky podle vynálezu se mohou používat ve formě obvyklých, pro odborníka běžných přípravků, například ve formě smáčitelných prášků, popraší, granulátů, disperzních koncentrátů, emulgovatelných koncentrátů nebo roztoků určených pro postřik, a v této formě se mohou uvádat na trh. Uvedené prostředky přitom obsahují účinné látky obecně v koncentracích od 2 do 95 % hmot.

Tyto jednotlivé typy přípravků jsou v principu známé a jsou popsány například v: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", sv. 7, C. Hauser Verlag München, 4. vydání, 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N. Y., 2. vydání, 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook, 3. vydání, 1979, G. Goodwin Ltd. Londýn.

Potřebná pomocná činidla pro tyto přípravky, jako jsou inertní materiály, tensidy, rozpouštědla a další přísady, jsou také známé a popisují se například v: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2. vydání Darlanddsl Books, Caldwell N. J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2. vydání, J. Wiley & Sons, N. Y.; Marschen, "Solvents Guide", 2. vydání, Interscience, N. Y. 1950; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. COrp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", sv. 7, C. Hauser Verlag München, 4. vydání, 1986.

Na bázi těchto přípravků se dají připravovat také kombinace s dalšími pesticidně účinnými látkami, hnojivy a/nebo regulátory růstu, například ve formě přípravku určeného pro přímé použití nebo ve formě přípravku, který se připravuje v zásobní nádrži bezprostředně před použitím (tankmix).

Smáčitelné prášky jsou ve vodě rovnoměrně dispergovatelnými přípravky, které vedle účinné látky obsahují kromě ředidla nebo inertní látky ještě smáčedla, například polyoxethylované alkylfenoly, polyoxethylované mastné alkoholy nebo polyoxethylované mastné aminy, alkansulfonáty nebo alkylbenzensulfonáty a dispergátory, například sodnou sůl kyseliny ligninsulfonové, sodnou sůl 2,2'-dinaftylmethan-6,6'-disulfonové kyseliny, sodnou sůl dinaftylmethandisulfonové kyseliny, sodnou sůl dibutylnaftylsulfonové kyseliny nebo také sodnou sůl oleymethyltaurinu.

Emulgovatelné koncentráty se mohou vyrábět například rozpuštěním účinné látky v intertním organickém rozpouštědle, například v butanolu, cyklohexanonu, dimethylformamidu, xylenu nebo také ve výše vroucích aromatických uhlovodících nebo uhlovodících za přídavku jednoho nebo několika emulgátorů. Jako emulgátory se mohou používat například vápenaté soli alkylarylsulfonové kyseliny jako vápenatá sůl dodecylbenzensulfonové kyseliny, nebo neionogenní emulgátory jako polyglykolestery mastné kyseliny, alkylarylpolyglykolethery jako polyoxethylované alkylfenoly, polyglykolethery mastných alkoholů, kondenzační produkty propylenoxidu a ethylenoxidu, alkylpolyethery, polyethoxylované mastné aminy, jako polyethoxylovaný oleylamin nebo stearylamin, estery sorbitanu s mastnými kyselinami, estery polyoxyethylensorbitanu s mastnými kyselinami nebo estery polyoxethylensorbitanu.

Popraše se získávají rozemletím účinné látky s jemně dispergovanými pevnými látkami, například s mastkem, přírodními jíly, jako je kaolin, bentonit, pyrofillit nebo diatomit.

Granuláty určené pro zapracování do půdy popřípadě k posypu půdy se mohou vyrábět buď nastříkáním účinné látky na adsorptivní, granulovaný inertní materiál, nebo nanášením koncentrátů účinné látky pomocí adhezivních prostředků, například polyvinylalkoholu, sodné soli kyseliny polyakrylové nebo také minerálních olejů, na povrch nosných látek jako je písek, kaolinit nebo granulovaný inertní materiál. Vhodné účinné látky se mohou granulovat také způsobem obvyklým pro výrobu granulovaných hnojiv, popřípadě ve směsi s hnojivy.

U smáčitelných prášků se celková koncentrace účinné látky pohybuje mezi asi 10 % a 95 %, přičemž zbytek sestává ze shora uvedených přísad, které se používají v těchto přípravcích.

U emulgovatelných koncentrátů činí koncentrace účinné látky asi 10 až 80 %.

Práškové přípravky obsahují většinou 5 až 20 % účinných látek.

Roztoky určené pro postřik obsahují asi 2 až 20 % účinných látek.

U granulátů závisí obsah účinné látky zčásti na tom, zda je účinná látka přítomna v kapalném nebo pevném skupenství a jaké pomocné granulační prostředky, plnidla atd. se používají.

Obecně činí obsah účinných látek v granulátech dispergovatelných ve vodě mezi 10 a 90 % hmot.

Vedle toho obsahují uvedené účinné prostředky popřípadě vždy obvyklá adheziva, smáčedla, dispergátory, emulgátory, penetrační činidla, rozpouštědla, plnidla nebo nosné látky.

Koncentráty přítomné ve formě, která je obvyklá na trhu, se za účelem aplikace popřípadě ředí obvyklým způsobem, například smáčitelné prášky, emulgovatelné koncentráty, disperze a ve vodě dispergovatelné granuláty pomocí vody. Práškové přípravky, granuláty, zapracovávané do půdy popřípadě granuláty určené pro posyp, jakož i roztoky určené pro přímý postřik, se před aplikací obvykle již neředí dalšími inertními látkami.

Kombinace účinných látek I a II (III) podle vynálezu se mohou aplikovat preemergentně nebo postemergentně. Přitom se účinné látky I a II popřípadě III aplikují jednotlivě za sebou nebo společně na rostliny nebo na plochy, na kterých se tyto rostliny pěstují. Výhodně se aplikace provádí postemergentně.

V závislosti na vnějších podmínkách, jako je teplota, vlhkost a druh použitého herbicidu atd. se mění potřebné aplikované množství sloučenin vzorce I.

Popřípadě jsou možné také směsi nebo směsné prostředky s dalšími účinnými látkami, jako jsou například insekticidy, akaricidy, herbicidy, hnojiva, regulátory růstu nebo fungicidy.

Následující příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu.

A. Příklady ilustrující složení a přípravu prostředků

a) Popraš se získá tím, že se smísí 10 dílů hmot. směsi účinných látek a 90 dílů hmot. mastku jako inertní látky a získaná směs se rozemele v kladivovém mlýnu.
b) Ve vodě snadno dispergovatelný, smáčitelný prášek se získá smísením 25 dílů hmot. směsi účinných látek, 64 dílů hmot. křemene obsahujícího kaolin jako inertní látky, 10 dílů hmot. draselné soli ligninsulfonové kyseliny a 1 dílu hmot. oleoylmethyltaurinu ve formě sodné soli, jakožto smáčedla a dispergátoru, a získaná směs se rozemele v kolíkovém mlýnu.
c) Ve vodě snadno dispergovatelný disperzní koncentrát se získá smísením 20 dílů hmot. směsi účinných látek se 6 díly hmot. alkylfenolpolyglykoletheru (Triton X 207), 3 díly hmot. isotridekanolpolyglykoletheru (8 mol ethylenoxidu) a 71 díly hmot. parafinického minerálního oleje (rozsah teplot varu například asi 255 až 377 °C) a rozemletím získané směsi v třecím kulovém mlýnu na velikost částic pod 5 μm.
d) Emulgovatelný koncentrát se připraví z 15 dílů hmot. směsi účinných látek, 75 dílů hmot. cyklohexanonu jako rozpouštědla a 10 dílů hmot. oxethylovaného nonylfenolu (10 mol ethylenoxidu) jako emulgátoru.

e) Ve vodě dispergovatelný granulát se získá tím, že se smísí
75 dílů hmot. směsi účinných látek,
10 dílů hmot. vápenaté soli ligninsulfonové kyseliny,
5 dílů hmot. natriumlaurylsulfátu,
3 dílů hmot. polyvinylalkoholu a
7 dílů hmot. kaolinu,
získaná směs se rozemele na kolíkovém mlýnu a získaný prášek se granuluje fluidní technikou nastříkáváním vody jako pomocného granulačního prostředku.

f) Ve vodě dispergovatelný granulát se získá také tím, že se v koloidním mlýnu homogenizuje a předem rozmělní směs
25 dílů hmot. směsi účinných látek,
5 dílů hmot. sodné soli 2,2'-dinaftylmethan-6,6'-disulfonové kyseliny,
2 dílů hmot. sodné soli oleylmethyltaurinu,
1 dílu hmot. polyvinylalkoholu,
17 dílů hmot. uhličitanu vápenatého a
50 dílů hmot. vody,
potom se směs dále mele na perličkovém mlýnu a takto získaná suspenze se rozprašuje a suší v rozprašovací věži pomocí trysek určených pro tento postup.

g) Granulát připravovaný vytlačovací technikou se získá tím, že se smísí 20 dílů hmot. směsi účinných látek, 3 díly hmot. sodné soli ligninsulfonové kyseliny, 1 díl hmot. karboxymethylcelulózy a 76 dílů hmot. kaolinu, směs se rozemele a zvlhčí se vodou. Tato směs se vytlačuje na vytlačovacím stroji a potom se suší v proudu vzduchu.

B. Příklady ilustrující biologickou účinnost

Následující pokusy se provádějí za podmínek panujících ve skleníku.

Ve všech případech se u kombinací rozlišuje stupeň účinku mezi stupněm vypočteným a mezi nalezeným stupněm účinku.

Vypočtený, teoreticky očekávaný stupeň účinku kombinace se zjistí podle Colbyho vzorce (srov. S. R. Colby: Calculation of synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations, Weeda 15, (1967), 20 až 22.

Tento vzorec zní

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

přičemž

X = % poškození způsobené herbicidem A při aplikovaném množství X kg/ha,
Y = % poškození způsobené herbicidem B při aplikovaném množství Y kg/ha,
E = očekávané poškození způsobené herbicidy A + B při aplikovaném množství X + Y kg/ha.

Je-li skutečné poškození větší než očekávané vypočtené poškození, potom je účinek kombinace vyšší než součtový, to znamená, že bylo dosaženo synergického zvýšení účinku.

Provedení pokusu

Testované rostliny se pěstují ve skleníku v květináčích.

Aplikace účinných látek se provádí vždy jednotlivě nebo v kombinaci (tankmix) v uvedených dávkách, když pšenice (Triticum aestivum), ječmen (Hordeum vulgare) a oves setý (Avena sativa) dosáhly stadia 4 až 5 listů, a svízel přítula (Galium asparine), ptačinec-žabinec (Stellaria media) a heřmánek (Matricarica chamomilla) dosáhly výšky vzrůstu 5 až 10 cm. Tři týdny po aplikaci se vyhodnotí herbicidní účinek posouzením rostlin. Údaje se vztahují na procentuální hodnoty poškození. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce, přičemž hodnoty uvedené v závorkách odpovídají očekávaným hodnotám, které byly vypočteny podle Colbyho vzorce.

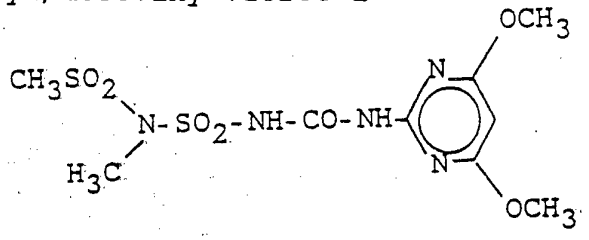
Tabulka 1

účinná látka	dávka g/ha	poškození v % Galium aparine	Stellaria media	Matricaria chamonilla	Triticum aestivum	Hordeum vulgare	Avena sativa
I	5	26	20	10	0	0	0
	7,5	35	27	18	0	0	0
	10	40	35	25	0	0	0
	15	48	43	35	0	0	0
	25	60	55	50	0	0	0
II	50	25	30	30	0	0	0
	75	33	40	38	0	0	0
	150	40	55	45	0	0	0
	300	65	70	70	0	0	0
III	50	30	10	35	0	0	0
	75	37	15	40	0	0	0
	150	45	30	50	0	0	0
	300	68	45	75	0	0	0
I + II	25 + 50	88 (70)	90 (69)	82 (65)	0	0	0
	15 + 75	84 (69)	86 (66)	76 (60)	0	0	0
	7,5 + 150	79 (61)	87 (53)	70 (55)	0	0	0
	7,5 + 300	100 (78)	100 (79)	95 (76)	0	0	0
	5 + 300	95 (75)	93 (76)	90 (73)	0	0	0
I + III	25 + 50	92 (72)	69 (60)	89 (68)	0	0	0
	15 + 75	89 (68)	63 (52)	80 (61)	0	0	0
	7,5 + 150	83 (65)	59 (49)	77 (59)	0	0	0
	7,5 + 300	100 (80)	78 (60)	100 (80)	0	0	0
	5 + 300	98 (77)	70 (54)	88 (78)	0	0	0

CZ 277920 B6

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Herbicidní prostředek vyznačující se tím, že obsahuje synergicky účinnou směs 3-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)-1-/(N-methyl-N-methylsulfonyl) aminosulfonyl/močoviny vzorce I



(I)

v kombinaci s 3,5-dijod-4-hydroxybenzonitrilem II nebo s jeho solemi a estery s karboxylovými kyselinami s až 15 uhlíkovými atomy nebo s 3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitrilem II nebo s jeho solemi a estery s karboxylovými kyselinami s až 15 uhlíkovými atomy nebo se směsí složek II a III v hmot. poměru účinných látek I a II, popřípadě III, 1 : 1 až 1 : 100.

2. Herbicidní prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že hmot. poměr složek I : II nebo III činí 1 : 2 až 1 : 60.

3. Herbicidní prostředek podle nároků 1 nebo 2, vyznačující se tím, že obsahuje 2 až 95 % hmot. směsi účinných látek a 98 až 5 % hmot. pomocných prostředků, obvyklých v takovýchto prostředcích, ze skupiny smáčitelných prášků, popraší, granulátů nebo roztoků určených pro postřik.

4. Způsob selektivního nebo neselektivního hubení plevelů, vyznačující se tím, že se na rostliny určené k ošetření nebo na plochy, na kterých se tyto rostliny pěstují, aplikuje účinné množství synergické směsi, sestávající ze sloučeniny vzorce I v kombinaci se sloučeninami II nebo III, přičemž synergická směs obsahuje účinné látky I a II, popřípadě III, v hmot. poměru 1 : 1 až 1 : 100.

5. Způsob podle nároku 4, vyznačující se tím, že hmot. poměr složek I : II nebo III činí 1 : 2 až 1 : 60.

6. Způsob podle nároků 4 nebo 5, vyznačující se tím, že se synergická směs aplikuje v množství 0,07 až 1,0 kg/ha.

7. Způsob podle nároků 4, 5 nebo 6, vyznačující se tím, že aplikované množství činí 0,1 až 1 kg/ha.

8. Použití kombinace sloučenin vzorce I a II nebo III k selektivnímu nebo neselektivnímu hubení plevelů.

Konec dokumentu