

(19) Országkód:

HU



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

(22) Bejelentés napja: 1987.06.16. (21) 2718/87

(40) Közzététel napja: 1989.02.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.07.30.

(11) Lajstromszám:

200538 B

(51) Int. Cl.⁵

A 01 N 31/14
C 07 C 43/263

(72) Feltalálók:

dr. BAKOS József, 25%,
dr. HEIL Bálint, 15%,
dr. SZOTYORY László, 7,5%,
Veszprém
dr. GEBHARDT István, 5%,
dr. BIHARI Ferenc, 9%,
DURKÓ Miklósné, 7,5%,
HADOBÁS Jánosné, 4,5%,
LUKÁCS László, 7,5%,
SÁROSI Lajos, 5%,
TIMÁR Judit, 5%,
Budapest,
EIFERT Gyula, 9%,
Dunaharaszti, (HU)

(73) Szabadalmaz:

Budapesti Vegyiművek,
Budapest, (HU)

(54) FOKOZOTT SZELEKTIVITÁSÚ HERBICID KÉSZÍTMÉNYEK ÉS ELJÁRÁS A KÉT HATÓANYAG EGY REAKCIÓLÉPÉSBEN TÖRTÉNŐ ELŐÁLLÍTÁSÁRA

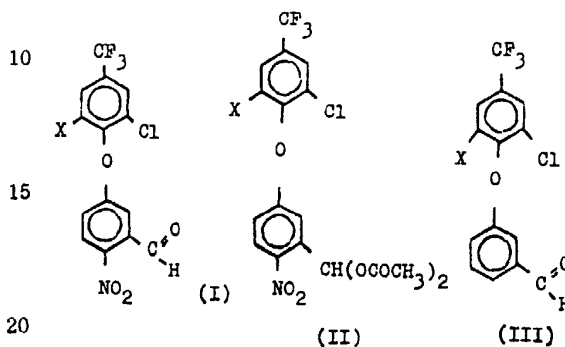
(57) KIVONAT

A találmány fokozott szelektivitású herbicid készítmény, melyre jellemző, hogy hatóanyagként 0,05-95 tömeg% mennyiségben és 30:1 - 1:30 tömegarányban (I) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehidet és (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátot tartalmaz - mely képletben

X hidrogén-, vagy klóratom, - egy vagy több szilárd és/vagy cseppfolyós vivőanyag, vagy inert oldószer mellett.

A találmány szerinti két hatóanyagot 15 (keveréket) egy reakciólépésben oly módon állítjuk elő, hogy egy mól (III) általános képletű 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehydet - mely képletben X jelentése az előzőekben megadott - oldószer jelenlétében 5-6 mól 20 ecetsavanhidriddel, valamint 1,5-1,7 mól sa-

létromsav és 0,1-1,8 mól kénsav elegyéből álló nitrálásavval reagáltatunk, majd a képződött két hatóanyag keverékét a reakcióelegyből ismert módon kinyerjük, kívánt esetben tisztítjuk.



HU 200538 B

A leírás terjedelme: 16 oldal, 1 rajz, 3 ábra

A találmány tárgya fokozott szelektivitású herbicid készítmények és eljárás hatóanyagai egy reakciólépésben történő előállítására.

A találmány szerinti készítmények hatóanyagként 0,05-96 tömeg% mennyiségben és 30:1 - 1:30 tömegarányban (I) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehidet és (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátot tartalmaznak

- mely képletekben

X hidrogén-, vagy klóratom.

A találmány tárgyát képezi továbbá a (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetát hatóanyagot

- mely képletben

X jelentése hidrogén-, vagy klóratom - önmagában tartalmazó herbicid készítmény is.

Az (I) és (II) általános képletű hatóanyagok, valamint az előállításukhoz alkalmazott (III) általános képletű 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehydekek

- mely képletekben

X jelentése hidrogénatom -

a szakirodalomban leírt, ismert vegyületek.

Az (I) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehideket, előállításukat és herbicid hatékonyságukat például a

4 306 900 sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ismerteti. Az eljárás az Ullmann-féle klasszikus éterszintézis: 2-klór-4-(trifluor-metil)-fenolt kálium-karbonát és DMSO jelenlétében 2-nitro-5-fluor-benzaldehiddel kapcsolják.

A 30 44 810 sz. NSZK-beli nyilvánosságra hozatali irat herbicidhatású, új, szubsztituált fenoxi-fahéjsav származékokat ír le, amelyeket az általunk (I) általános képlettel jellemzett 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehidekből - mint új intermedierekből - szintetizálnak. Az 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehideket azonban nem Ullmann-szintézissel állítják elő, hanem - például - az általunk (II) általános képlettel jellemzett 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehyd-diacetátok hidrolízise útján. A hidrolízist metanol-víz elegyében nátriumhidroxid hig vizes oldatával végzik. A leírás szerint az 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátok új vegyületek, herbicid hatásukat azonban nem említik. A leírás szerint ezen új 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátokat - az általunk (III) általános képlettel jellemzett - 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehydekből állítják (nitrálással) elő oly módon, hogy a vegyületet első lépésben oldószer, például metilén-klorid jelenlétében 10-80 °C hőmérsékleten ecetsavanhidriddel reagáltatják, majd második lépésben -10 - +20 °C-on salétromsavval nitrálják, ezt követően a kapott 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid diacetátot kinyerik. A leírás szerint a 3-(szubsztituált fenoxi)-benz-

aldehidek is új vegyületek, amelyeket 3-hidroxi-benzaldehid és 3,4,5-triklór-benzotrifluorid reakciójával állítják elő pl. DMSO, toluol oldószer és egy savmegkötőszer pl. kálium-metilát jelenlétében.

A 30 17 795 sz. NSZK-beli közzétételi irat is új, eddig még le nem írt intermediereként említi az általunk (I) általános képlettel jellemzett 5-(szubsztituált)-2-nitro-benzaldehideket. Előállításukat szubsztituált 4-klór-benzotrifluorid és 3-hidroxi-benzaldehidek reakciójával végzik.

A 31 18 371 sz. NSZK-beli nyilvánosságra hozatali irat szerint az 5-(2-klór-, vagy 2,6-diklór-fenoxi)-2-nitro-benzaldehideket a 3-(2-klór-, vagy 2,6-diklór-fenoxi)-benzaldehyd-diacetátok nitrálásával állítják elő. A nitrálást oldószer és adott esetben katalizátor jelenlétében oly módon végzik, hogy egy mól szubsztituált fenoxi-benzaldehid-diacetálra 1-3 mól, előnyösen 1,2-1,5 mól salétromsavat alkalmaznak. A reakcióelegyből a nitroterméket ismert módon nyerik ki, például egy vízzel gyakorlatilag nem elegyedő oldószert adnak hozzá, a szerves fázist elválasztják, savmentesre mossák, bepárolják. Ezen nyilvánosságra hozatali irat az általunk (II) általános képlettel jellemzett 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátok előállítását is ismerteti.

Az általunk (III) általános képlettel jellemzett 3-(2-szubsztituált fenoxi)-benzaldehydeket oldószer, például metilén-klorid jelenlétében 10-80 °C hőmérséklet tartományban ecetsavanhidriddel reagáltatják, majd a keletkezett 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehyd diacetátokat -10 - +20 °C hőmérsékleten salétromsavval nitrálják, végül a reakcióelegyet vízzel hígítják, a vízzel nem elegyedő fázist elválasztják vagy ledesztillálják és az 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátokat kinyerik. A 3-(szubsztituált-fenoxi)-benzaldehyd-diacetátok előállíthatók oly módon is, hogy a 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehyd-diacetátokat mól ekvivalens ecetsavval reagáltatják [(Houben-Weyl, VII/1 kötet, 443. oldal (1958))].

A 31 00 387 NSZK-beli nyilvánosságra hozatali irat szerint a 3-hidroxi-benzaldehid-dimetil-acetát káliumsóját kálium-karbonát és DMSO jelenlétében 3,4-diklór-benzotrifluoridral reagáltatják és a kapott 3-[(2-klór-4-(trifluor-metil)fenoxi)-benzaldehyd-dimetil-acetát] ismert módon kinyerik, majd dioxánban oldják és részletekben tömény kénsavat adunk az oldathoz, főlörés 30 °C-on végzett hidrolízis után a reakcióelegyet jégre öntik és a keletkezett 3-[(2-klór-4-(trifluor-metil)fenoxi)-benzaldehyd] ismert módon kinyerik. Analóg módon állítják elő az 5-[(2,5-diklór-4-(trifluor-metil)-fenoxi)-nitro-benzaldehid] is, azzal a változtatással, hogy kén-savas közegben 5-(2,6-diklór-4-(trifluor-me-

til)/fenoxi]-2-nitro-benzaldehid-diacetátot hidrolizálnak.

Az (I) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehidek előállítására irányuló kísérleteink során azt találtuk, hogy a (III) általános képletű vegyületek nitrálásánál - a későbbiekben részletesen ismertett molarányok mellett - nem a várt 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid, hanem annak diacetátja képződik. Részletes vizsgálataink szerint a molarányok kellő megválasztásával egyaránt előállíthatunk:

- (I) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehidet, vagy
- (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátot, vagy meg-
lehető módon
- az (I) és (II) általános képletű vegyületek tetszőleges arányú keverékét.

Továbbá biológiai vizsgálataink során azt is találtuk, hogy

- az (I) és (II) általános képletű vegyületek keveréke - a külön-külön vizsgált (I) és (II) általános képletű vegyületekhez viszonyítva - fokozottan szelektív herbicid hatással rendelkezik. Ez utóbbi megállapításunk annál inkább sem várt és meglepő, mert az irodalom a (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátokat csupán mint intermediereket ismerteti, herbicid hatásukat nem említi.
- a fokozott szelektivitás a növényi gyökérsejtekben lejátszódó energiatermelő folyamattal, illetve - közvetve - az adonezin-trifoszfátázok (a továbbiakban: ATP-áz) működés gátlásával kapcsolatos,
- a (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátok is herbicid hatásúak.

A találmány fokozott szelektivitású herbicid készítmények, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,05-96 tömeg% mennyiségben és 30:1 - 1:30 tömegarányban (I) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehidet és (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátot tartalmaznak

- mely képletekben

X hidrogén-, vagy klóratom - egy vagy több szilárd és/vagy cseppfolyós vivőanyag, - előnyösen természetes ásványi anyagok őrlménye -, vagy inert oldószer, - előnyösen xilol vagy ciklohexanon - adott esetben felületaktív anyag(ok), - előnyösen anionos és/vagy nemionos emulgeálószer(ek)-, és/vagy diszpergálószer(ek) mellett.

A találmány továbbá herbicid készítmény, amelyre az jellemző, hogy hatóanyagként 0,05-96 tömeg% mennyiségben (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátot tartalmaz

- mely képletben

X hidrogén-, vagy klóratom -

egy vagy több szilárd és/vagy cseppfolyós vivőanyag, - előnyösen természetes ásványi anyagok őrlménye -, vagy inert oldószer, - előnyösen xilol vagy ciklohexanon -, adott esetben felületaktív anyag(ok), - előnyösen anionos és/vagy nemionos emulgeálószer(ek)-, és/vagy diszpergálószer(ek) - mellett.

A találmány végezetül eljárás az (I) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid és a (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid diacetát

- mely képletekben

X jelentése hidrogénatom -

30:1 - 1:30 tömegarányú keverékének egy reakciólépésben történő előállítására, azzal jellemezve, hogy egy mól (III) általános képletű 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehydet - mely képletben

X jelentése hidrogénatom -

oldószer - előnyösen diklór-metán - jelenlétében szobahőmérsékleten, vagy alacsonyabb hőfokon 4-11 mól ecetsavanhidriddel, valamint 1,2-2,6 mól salétromsav és 0,1-2,8 mól kénsav elegyből álló nitrálásavval reagáltatunk, majd a reakcióelegyből az (I) és (II) általános képletű vegyületek keverékét ismert módon kinyerjük, kívánt esetben tisztítjuk.

A találmányunk szerinti eljárásban olyan (III) általános képletű 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehydből indulunk ki, amelyet a 3-hidroxi-benzaldehid kálium sója és a 3,4-diklór-, illetve a 3,4,5-triklór-benzotrifluorid kapcsolásával állítottunk elő.

A nitrálás során alkalmazott reaktánsok molarányainak kellő megválasztásával a találmányunk szerinti készítmények két, fokozott szelektivitású hatóanyagát - az (I) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehidet és a (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátot - tetszőleges arányban állíthatjuk elő.

Találmányunk értelmében oly módon járunk el, hogy a (III) általános képletű vegyületet első lépésben feloldjuk. Oldószerként bármely, a nitrálás szempontjából indifferens oldószert - előnyösen klórozott szénhidrogéneket, mint például a diklór-metán - alkalmazhatunk. Oldószerként alkalmazhatjuk a diklór-metán ecetsav-anhidrid elegyét is. Az ecetsav-anhidrid mennyiségének megválasztására azonban ügyelnünk kell, mert lényegesen befolyásolja az (I) és (II) általános képletű vegyületek tömegarányát, adott kénsav és salétromsav molarány esetében is. Az oldódást követően a homogén oldathoz további ecetsav-anhidridet adunk, majd lehűtjük és előnyösen -20 - +5 °C hőmérsékleten, lassú ütemben megkezdjük a tömény salétromsav (65%) és a tömény kénsav (98%) elegyítésével készült nitrálásav adagolását. A nitrálás és a reakció során keletkező víz megkötése erősen exoterm folyamat, ezért a hűtés-

55

60

65

re ügyelni kell, célszerűen a nitrálást 0 - +5 °C körüli hőmérsékleten végezzük. A nitrálás beadagolása körülményeink között mintegy egy órát igényel. Ezután a rendszert felmelegedni hagyjuk, majd a reakcióelegyet 20-40 °C, előnyösen 25-35 °C hőmérsékletre melegítjük és néhány órára (2-4 óra) utóreakciót tartunk. A reakcióelegyet jégre öntjük, a két fázist elválasztjuk, a vizes fázist az oldásnál alkalmazott oldószerrel extraháljuk, a szerves fázisokat egyesítjük, majd először nátrium-karbonát hig vizes oldatával (2-5 tömeg%), ezt követően vízzel semlegesre mossuk, végül pl. vízmentes magnézium-szulfáttal megszáritjuk. A szárítószer eltávolítása (például kiszűrése) után az oldószert csökkentett nyomáson elpárologtatjuk. A kapott terméket, amely fő tömegében az (I) és a (II) általános képletű vegyületek keveréke, kívánt esetben tisztítjuk, például szerves oldószerrel vagy szerves oldószerek elegyével (diklór-metán, toluol, stb.) kezeljük vagy átkristályosítjuk.

A találmányunk szerinti eljárásban a kinulásként alkalmazott (III) általános képletű vegyületre számított kénsav, salétromsav és ecetsavanhidrid molaránya nagy mértékben befolyásolja a keletkezett (I) és (II) általános képletű vegyületek egymáshoz viszonyított tömegarányát. Például a növekvő mennyiségű kénsav [(0,1-2,3) mól/mól (III) általános képletű vegyület] az (I) általános képletű vegyület képződésének kedvez, ezzel szemben az ecetsavanhidrid felesleg [(4-11) mól/mól (III) általános képletű vegyület] a (II) általános képletű vegyület arányát növeli. A salétromsav mennyiségének emelése [(1,4-1,7) mól/mól (III) általános képletű vegyület] - ha kisebb mértékben is - a termék (I) általános képletű vegyület tartalmát fokozza. Igen értékes megállapítás vonható le azon kísérletsorozatunkból, amelyben az ecetsavanhidrid [5 mól/mól (III) általános képletű vegyület], valamint a salétromsav és kénsav együttes molarányát/mól (III) általános képletű vegyület 2,9 értéken tartva és ezen belül csupán a salétromsav/kénsav molarányát 1,2/2,7 - 1,55/2,35 tartomány között változtatva a termék (I) általános képletű vegyület tartalma 30 t%-ról 100 t%-ra nő, majd 2,0/1,9 molaránytól ismét csökken. Ily módon 1,2/2,7 - 1,55/2,35, valamint 2,2/1,8 - 2,6-/1,3 molarány mellett a fokozott szelektivitással rendelkező herbicid kombináció tetszőleges összetételben állítható elő.

Az (I), illetve (II) általános képletű vegyületeket herbológia szempontból először külön-külön vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy 0,5 kg.ha⁻¹ dózisban az alábbi kultúrnövényekre nem fitotoxikusak:
az egyszikűek közül: dohány, gyapot, káposzta, len, saláta, sárgarépa, sárgadinnye, tök és a hüvelyesek

rendjébe tartozó növények, a kétszikűek közül: árpa, őszi búza, hagyma, kukorica, rizs

és zab, ezzel szemben azonos dózisban (0,5 kg.ha⁻¹) számos magról kelő kétszikű és több egyszikű gyomfaj ellen hatásosak.

Az (I), illetve a (II) általános képletű vegyületek külön-külön 2,0 - 3,0 kg.ha⁻¹ dózisban totális hatást mutatnak a következőkben felsorolt, nehezen irtható egy-, illetve kétszikű gyomfajok (gyakorlatilag a legtöbb gyomfaj) ellen:

A kétszikűek közül: *Abutilon theophrasti* Medic. (selyemmályva), *Calystegia sepium* L. (sővényuszulák), *Datura stramonium* L. (csattanó maszlag), *Galium aparine* L. (ragadós galaj) és *Xanthium strumarium* L. (szerbtövis),

az egyszikűek közül: *Alopecurus myosuroides* Huds. (parlagi ecsetpázsit), *Apera spica-venti* L. (nagy széltippán), *Poa trivialis* L. (sovány perje), *Sorghum halepense* L. (fenyér cirok) és *Panicum capillare* L. (hajszálágú cérnaköles),

ugyanakkor azonos dózisban (2,0 - 3,0 gkg.ha⁻¹) a szója és esetleg az őszi búza kivételével a kultúrnövények is elpusztulnak.

Az (I), illetve a (II) általános képletű vegyületeket a különösen ellenálló gyomfajok leküzdésére csak a szója és esetleg az őszi búza kultúrákban lehet alkalmazni. Hasonló a hatásspektruma a szűk alkalmazási területű acifluorfennek - a nátrium-5-(/2-klór-4-(trifluor-metil)/fenoxi)-benzoátnak is, amelyet kizárólag szója vegyszeres gyomirtására használnak.

Ezzel szemben azt találtuk, hogy az (I) és (II) általános képletű vegyületek találmányunk szerinti keveréke 2,0-3,0 kg.ha⁻¹ dózisban elpusztítja az említett, nehezen irtható gyomfajokat (gyakorlatilag a legtöbb gyomfajt), ugyanakkor igen sok kultúrnövény (faj) esetében, elsősorban a hüvelyes (pillangós virágú) növényeknél - bizonyos hatóanyag arányokon belül (45.-46. példák) - nem fitotoxikus. Vizsgálataink szerint az (I) és (II) általános képletű vegyületek találmányunk szerinti keveréke a szóján és őszi búzán kívül szelektíven alkalmazható pl. a bab, a borsó, a baltacim, a csillagfűrt, a földimogyoró, a lednek, a lencse, a lóbab, a lucerna, a vöröshere, vagyis általában a hüvelyes rendbe tartozó növényfajoknál.

Biológiai vizsgálatainkon (45. és 46. példák) túlmenően, biológiai kísérleteink során (47. példa) azt is tapasztaltuk, hogy az (I) és (II) általános képletű vegyületek, külön-

sen azok találmányunk szerinti keverékeinek hatásmódja a növényi gyökérsejtekben lejátszódó energiatermelő folyamattal, ill. - közvetve - az ATP-áz működés gátlásával kapcsolatosak. Vizsgálataink arra irányultak, hogy ezen vegyületek különböző arányú keverékei okoznak-e változást az ATP-áz aktivitásban és a tüneti pusztulásban. Megállapítottuk, hogy e négy vegyülettel szemben a találmányunk szerinti 16:1-1:16 arányú keverékek - már 1 kg.ha⁻¹ dózisban nagyobb aktivitásgátlást okoznak. Kiemelkedő gátlást tapasztaltunk az (I):(II) általános képletű vegyületek 8:1 tömegarányú keverékénél és azok környékén.

A találmányunk szerinti készítményeket preemergens vagy posztemergens módon egyaránt alkalmazhatjuk. Az aktív hatóanyag dózisa 0,2-9,0 kg.ha⁻¹ előnyösen 0,5-3,0 kg.ha⁻¹ között változhat a talaj minőségétől, a meteorológiai viszonyoktól, stb. függően. A permetezéshez előnyösen 200-500 l.ha⁻¹ vizet alkalmazunk.

A találmányunk szerinti (I) és (II) általános képletű hatóanyagok keverékeiből ismert módon formálunk készítményeket, például nedvesedő permetezhető porokat (WP), szuszpenzió koncentrátumokat (SC), vízzel elegyedő oldatkonzentrátumokat (SL), emulzióképző koncentrátumokat (EC), víz nélkül kijuttatható granulátumokat (S), porózószerket (DP), vagy olajos szuszpenzió koncentrátumokat (FO). Alkalmazhatjuk a hatóanyagkeverékeket ULV-formában is. Ezekben a készítményekben a hatóanyagok keverékét szilárd vagy folyékony inert hordozóanyagokkal, oldószerekkel és esetenként egyéb segédanyagokkal keverjük. Segédanyagok lehetnek például a felületaktív anyagok, a nedvesítőszerke, a szuszpendálódást, diszpergálódást elősegítő szerek, emulgeátorok, csomósodást, összetapadást gátló anyagok (anti-caking), tapadást elősegítő, lepergést gátló szerek (spreader), behatoló képességet fokozó anyagok, illetve biológiai hatást fenntartó vagy növelő anyagok, habzásgátlók. Alkalmazható szilárd hordozó- és hígítóanyagok az inaktív ásványi anyagok, például a különböző kaolinok, porcelánföldek, az attapulgit, a montmorillonit, a csillámpala, a pirofillit, a bentonit, a diatomaföld vagy a nagydiszperzitású szintetikus kovasavak, a kalcium-karbonát, a kalcinált magnézium-oxid, a dolomit, a gipsz, a trikálcium-foszfát, a Fuller föld. Alkalmazható hígító és hordozóanyag lehet a dohánylevélszár-őrlemény, a faliszt, stb.

Alkalmazható folyékony hordozók, hígító és oldószerek például a víz, a szerves és/vagy vizes szerves oldószerek-elegyek, például a metanol, az etanol, az n- és i-propanol, a diacetone-alkohol, a benzil-alkohol; ezek észterei, például a metil-celloszol; a ketonok, a dimetil-keton, a metil-etil-keton, a metil-izobutil-keton, a ciklopentanon, a ciklohexanon, stb.; az etil-acetát, a n- és i-butil-acetátok,

az amil-acetát, az izopropil-mirisztát, a dioktil-ftalát, a dihexil-ftalát, stb.; az aromás, az alifás, az aliciklusos szénhidrogének, a paraffin szénhidrogének, a ciklohexán, a kerozin, a gázolin, a benzol, a toluol, a xilolok, a tetralin, a dekalin; az alkil-benzolok elegyei; a klórozott szénhidrogének a triklór-etán, a diklór-metán, a perklór-etilén, a diklór-propán, a klór-benzol stb.; a laktonok a γ -butirolakton stb.; a laktámok a N-metil-pirrolidon, az N-ciklohexil-pirrolidon; a savamidok a dimetil-formamid stb.; a növényi és állati olajok a napraforgómag-, a len-, a repce-, az oliva-, a szója-, a ricinus- és a spermacet-olaj stb.

Alkalmazható nedvesítő-, diszpergáló- és emulgeálószerke, a tapadást növelő, az aggregálódást megakadályozó, lepergést gátló anyagok lehetnek ionosak, vagy nemionosak. Az ionosak lehetnek: a különböző telített és telítetlen karbonsavak sói; az alifás, az aromás, az alifás-aromás szénhidrogének szulfonátjai; az alkil-, az aril-, az aralkil-alkoholok szulfátjai; az alkil-, az aril-, az aralkil-savak, észterek, éterek szulfonátjai; a fenol, a krezol, a naftalin kondenzációs termékeinek szulfonátjai; a szulfatált növényi és állati olajok; az alkil-, az aril-, az aralkil-foszfát-észterek, illetve a fent felsorolt vegyületek alkáli- és alkáliföldfémekkel, vagy szerves bázisokkal - pl. a különböző aminosavakkal, alkaloid-aminokkal - képzett sói. A nátrium-lauril-szulfát, a nátrium-2-etil-hexil-szulfát, a dodecil-benzol-szulfonsav nátrium-, etanol-amin, dietanol-amin, trietanol-amin, izopropil-amin sója; a nátrium mono- és diizopropil-naftalinszulfonát; a naftalinszulfonsav nátriumsója; a nátrium-diizo-oktilszulfoszukcinát-, a nátrium-xilolszulfonát, a petróleum-szulfonsav nátrium-, vagy kalciumsója; kenőszappanok; a kálium-, a nátrium-, a kalcium-, alumínium-, magnézium-sztearát stb. A foszfátészterek lehetnek foszfátált alkil-fenolok, vagy zsíralkoholok poliglikollal képzett étere, valamint ezeknek a fentiekben említett kationokkal vagy szerves bázisokkal részben vagy egészben közömbösített formái. Hasonlóan anionos felületaktív anyagok még a dinátrium-N-oktadecil-szulfoszukcinát, a nátrium-N-oleil-N-metil-aurid, valamint a különböző lignin-szulfonátok.

Nemionos nedvesítő-, diszpergáló- és emulgeálószerke lehetnek az etilén-oxid 10-20 szénatomszámú alkoholokkal képzett étere a sztearil-poli(oxi-etilén), az oleil-poli(oxi-etilén) stb; az alkil-fenollokkal képzett éterek a t-butil-, az oktil-, a nonil-fenollokkal képzett poli(glikol-éterek); a különböző szerves savakkal képzett észterek a sztearinsavnak és a mirisztinsavnak polietilén-glikollal képzett észtere vagy a polietilén-glikol-oleát stb.; az etilén-oxid, propilén-oxid blokkpolimerizátumok; a zsir és olajsavak hexitanhidridekkel képzett részleges észterei, a szorbitnak olajsavval vagy sztearinsavval képzett észterei

stb., illetve az ilyen típusú vegyületek etilén-oxiddal képzett kondenzációs termékei; a tercier glikolok a 3,6-dimetil-4-oktin-3,6-diol vagy a 4,7-dimetil-5-decin-4,7-diol; a polietilén-glikol tioéterek, mint amilyen a dodecyl-merkaptánnak polietilén-glikollal képzett étere stb.

Alkalmas tapadást növelő anyagok az alkáliföldfém szappanok, a szulfoborostyánkő-sav-észter sók, a természetes és a mesterséges vízdoldható makromolekulák pl. a kazein, a keményítő, az arab mézga, a cellulóz-éterek, a metil-cellulóz, a hidroxil-cellulóz, a poli(vinil-pirrolidon), a poli(vinil-alkohol), stb.

Alkalmas habzáságtatók lehetnek a kismolekulasúlyú poli(oxi-etilén), poli(oxi-propilén) blokkpolimerek, az oktil-, a nonil-, a fenil-poli(oxi-etilén)/etilén-oxid egységek száma > 5/, a hosszúlancú alkoholok, mint például az oktil-alkohol, a speciális szilikonolajok.

Megfelelő adalékanyag alkalmazásával érhetjük el, hogy a formált készítmények kolloidkémiailag kompatibilisek különféle műtrágyakompozíciókkal.

Szükség szerint a formálás során ismert peszticideket és/vagy tápanyagokat is felhasználunk alkotórészként.

Nedvesedő permetezhető porokat (WP) például úgy készíthetünk, hogy a hatóanyagok keverékét, a segédanyag(ka)t, a felületaktív anyag(ka)t összekeverjük a hordozóanyagokkal, majd a keveréket őröljük, végül homogenizáljuk. Folyékony felületaktív anyag esetén eljárhatunk úgy is, hogy a szilárd szerves vagy szervetlen hígító anyag(ok)ra, vagy a szilárd hatóanyagot is tartalmazó porkeverékre például porlasztással visszük fel a folyékony felületaktív anyagot. Folyékony felületaktív anyag esetén eljárhatunk úgy is, hogy az előzetesen megőrölt szilárd komponenseket olyan szerves oldószerben szuszpendáljuk, amelyik folyékony felületaktív anyag(ka)t tartalmaz. Ezt a szuszpenziót például porlasztással szárítjuk. Ily módon a felületaktív anyagot a szilárd hatóanyagkeverék és a szilárd hígító anyag felületére visszük.

Vizes diszperziós közegű emulzió előállítására alkalmas, önként emulgeálódó folyadékok, - úgynevezett emulzióképző koncentrátumok (EC) - oly módon készíthetünk, hogy a hatóanyagot vagy azok keverékét a fentiekben ismertetett felületaktív anyagok valamelyikével, vízzel nem elegyedő oldószerben oldjuk. Az így kapott emulzióképző koncentrátum vízzel önként vagy kis mechanikai behatásra olyan permetlé emulziót képez, amely hosszabb állás után sem változik meg.

Szuszpenziókoncentrátum (SC) előállításához víz (előnyösen ioncsereelt) és valamilyen fagyáságtató komponens (előnyösen etilén-glikol vagy glicerin) elegyében, szükség szerint melegítéssel oldjuk fel a nedvesítő és diszpergálószerket. Ehhez az oldathoz adagoljuk állandó keverés fenntartása mellett

a szilárd (por alakú, vagy kristályos) hatóanyagok keverékét, majd szükség szerint anti-caking komponenst (pl. Aerosil 200) keverünk be. Az így kapott szemcse folyadék fázist (zagy) nedves őrölberendezésekkel (például zárt Dyno-malomban) a kívánt szemcseméretre őröljük, amely általában - a tárolási stabilitás érdekében - max. 5 mikrométer szemcseátmérőt jelent. Őrlést követően szükség szerint habzáságtató komponenst, illetve sűrítő (thickening) komponenst (például Kelzan S) keverünk be a homogenizálás során. Eljárhatunk úgy is, hogy a komponensek összekeverési sorrendjét megváltoztatjuk, illetve szükség szerint egyéb komponenseket is adagolunk (például színezék stb.). A szilárd hatóanyagok mellett kombinációs partnerként használhatunk folyékony, vízzel nem elegyedő vagy vízzel elegyedő hatóanyagokat is. Az alacsony olvadáspontú szilárd hatóanyagokat beviteljük ömledék formájában is emulgeátor nélkül vagy emulgeátorral összekeverve.

Az ULV készítmények az EC-szerekhez (esetenként SC szerekhez hasonlóan készíthetők).

Közvetlen felhasználásra alkalmas granulátumokat (G) készíthetünk extrudálással, rétegezéssel felhasználva valamilyen eleve szemcsés hordozóanyagot (például mészke-őrleményt), vagy folyékony komponens szorpciós kapacitású hordozóanyag általi elnyelésével.

A permetezésre felhasználható granulátumokat (WG) készíthetünk WP-ből és/vagy SC-ből kiindulva valamilyen agglomerációs technológia segítségével, például drázsírozó üstben kötőanyag alkalmazásával.

A készítményekből ismert módon vízzel vagy inert szilárd hígítóanyaggal történő hígítással kapjuk a mezőgazdasági felhasználásban alkalmazható permetlevelet, vagy porózszert, melynek hatóanyagtartalma általában 5 tömeg%-nál kisebb, előnyösen 3-0,01 tömeg%. Eljárhatunk úgy is, hogy a különböző, egyetlen hatóanyagot tartalmazó készítményből készült permetlevelet öntjük össze a felhasználás előtt.

A találmányunk szerinti eljárást, a készítmények előállítását, valamint a biológiai hatást részletesen példákkal szemléltetjük, anélkül, hogy oltalmi igényünket a példákra korlátoznánk.

Példáinkban az alábbi rövidítéseket alkalmazuk:

CHO	(III) általános képletű vegyület,
Ac ₂ O	ecetsav-anhidrid,
(I)	(I) általános képletű vegyület,
(II)	(II) általános képletű vegyület,
(I/a)	5-[[2-klór-4-(trifluor-metil)]fenoxi]-2-nitro-benzaldehid,

- (II/a) 5-[[2-klór-4-(trifluor-metil)]fenoxi]-
-2-nitro-benzaldehid-diacetát,
(I/b) 5-[[2,6-diklór-4-(trifluor-me-
til)]fenoxi]-2-nitro-benzaldehid,
(II/b) 5-[[2,6-diklór-4-(trifluor-me-
til)]fenoxi]-2-nitro-benzaldehid-di-
acetát,
a.i. aktív hatóanyag (active ingredi-
ent),
ATP-áz adenzin-trifoszfátáz és
% tömeg%.

1-9. példa

Keverővel, hőmérővel, adagolótölcsérrel
ellátott 50 ml-es gömblombikba 6,0 g
(0,02 mól) 3-[(2-klór-4/trifluor-metil)-feno-
xi]-benzaldehydet mérünk és számolt mennyi-
ségű ecetsavanhidriddel megegyező térfogatú
diklór-metánban oldjuk. Ezután a homogén
oldathoz hozzáadjuk az ecetsavanhidridet. A
megfelelő molarányban elkészített nitrálósavat
(65%-os HNO₃ és 96%-os H₂SO₄) 5 °C-ra hűt-
jük. A reakcióelegy intenzív keverése és le-
hűtése után megkezdjük a nitrálósav adago-
lását. A reakció erősen exoterm és már né-
hány csepp hozzáadagolása során is több fo-
kot emelkedik a hőmérséklet. A külső hőmér-
sékletet -20 °C-on tartva az adagolás ~45
percig tart. Az adagolás befejezése után a
hűtést megszüntetjük és a reakcióelegyet 3
órán át 30 °C-on kevertetjük. Ezután az ele-
gyet 75 g jégre öntjük, a szerves fázist el-
választjuk, a vizes fázist 2x20 ml diklór-me-
tánnal extraháljuk. Az egyesített szerves fá-
zisokat 2x75 ml 3%-os NaHCO₃ oldattal, majd
vizzel mossuk, MgSO₄-on szárítjuk. Az oldat
összetételét gázkromatográfiás vizsgálattal
határoztuk meg. GLC: SE-30, 10 m-es kapillá-
ris kolonna, 150-300 °C, 10 °C/min, FID.

A kromatogramok kiértékelése során a
standardok alkalmazásával nyert területfak-
torokkal módosítottuk az összetételt. A nyers
elegy minőségi analizisét kombinált gázkro-
matográfiás-tömegspektrometriás mérés segit-
ségével végeztük.

A megadott eljárást használva, CHO/-
-HNO₃/Ac₂O = 1/1,6/5 molarány mellett, a
kénsav mennyiségét változtatva az 1. táblá-
zatban megadott termékösszetétel nyerhető.

1. táblázat

A kénsav mennyiségének hatása
Molarány: CHO/HNO₃/Ac₂O = 1/1,6/5

Példa száma	H ₂ SO ₄ /CHO molarány	Termék összetétele (%)	
		(I/a)	(II/a)
1.	0,2	22	78
2.	0,3	28	72
3.	0,4	49	51
4.	0,5	46	54
5.	0,6	51	49
6.	1,0	63	37
7.	1,4	96	4
8.	1,8	98	2
9.	2,3	100	0

10-18. példa

Mindenben az 1-9. példák szerinti eljá-
rást alkalmazva járunk el, azzal a változta-
tással, hogy a CHO/HNO₃/Ac₂O = 1/1,6/5 mól-
arányt 1/1,6/7-re változtatjuk. Az ily módon
kapott termékösszetételt a 2. táblázatban
foglaltuk össze.

2. táblázat

A kénsav mennyiségének hatása
Molarány: CHO/HNO₃/Ac₂O = 1/1,6/7

Példa száma	H ₂ SO ₄ /CHO molarány	Termék összetétele (%)	
		(I/a)	(II/a)
10.	0,1	5	95
11.	0,2	5	95
12.	0,4	4	96
13.	0,8	4	96
14.	1,2	5	95
15.	1,6	5	95
16.	2,0	6	94
17.	2,4	10	90
18.	2,8	23	77

19-24. példa

Mindenben az 1-9. példák szerinti eljá-
rást alkalmazva járunk el, azzal a változta-
tással, hogy a CHO/HNO₃/H₂SO₄ = 1/1,6/0,2
molarány mellett az Ac₂O/CHO molarányt vál-
toztatjuk. Az ily módon nyert termékösszeté-
telt a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

Az ecetsavanhidrid mennyiségének hatása
Mólarány: CHO/HNO₃/H₂SO₄ = 1/1,6/0,2

Példa száma	Ac ₂ O/CHO mólarány	Termék összetétele (%)	
		(I/a)	(II/a)
19.	4	19	81
20.	5	15	85
21.	6	8	92
22.	7	5	95
23.	9	5	95
24.	11	3	97

25-28. példa

Mindenben az 1-9. példák szerinti eljárást alkalmazva járunk el, azzal a változtatással, hogy a CHO/H₂SO₄/Ac₂O = 1/0,2/5 25 mólarány mellett a HNO₃/CHO mólarányt változtatjuk. Az ily módon nyert termékösszetételt a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat

A salétromsav mennyiségének hatása
Mólarány: CHO/H₂SO₄/Ac₂O = 1/0,2/5

Példa száma	HNO ₃ /CHO mólarány	Termék összetétele (%)	
		(I/a)	(II/a)
25.	1,4	16	84
26.	1,5	17	83
27.	1,6	22	78
28.	1,7	25	75

29-37. példa

Mindenben az 1-9. példák szerinti eljárást alkalmazva járunk el, azzal a változtatással, hogy a CHO/Ac₂O = 1/5 mólarány mellett a HNO₃/H₂SO₄ mólarányt változtatjuk. Az ily módon nyert termékösszetételt az 5. táblázatban foglaltuk össze.

5. táblázat

HNO₃/H₂SO₄ mólarány hatása
Mólarány: CHO/Ac₂O = 1/5

Példa száma	HNO ₃ /H ₂ SO ₄ mólarány	Termék összetétele (%)	
		(I/a)	(II/a)
29.	1,2/2,7	30	70
30.	1,4/2,5	58	42
31.	1,5/2,4	87	13
32.	1,55/2,35	100	0
33.	1,60/2,30	100	0
34.	1,8/2,1	100	0
35.	2,0/1,9	100	0
36.	2,4/1,5	42	58
37.	2,6/1,3	26	74

38. példa

Nedvesíthető porkoncentrátum (WP)
(I/a) és (II/a) hatóanyag 8:1 tömegarányú keveréke 96 t%
Cab-O-Sil M5 1 t%
Dispergiermittelt 1494 3 t%
240 g Hatóanyagkeveréket, amelyet előzetesen forgókéses malomban megőröltünk, dörzsmozsárban 2,5 g Cab-O-Sil M5 szilícium-dioxid vivőanyaggal és 7,5 g Dispergiermittelt 1494 dispergálószerrel (szulfonált krezol és formaldehid kondenzátumának nátriumsója) keverünk össze. A por alakú keveréket örvénysugármalomban (Alpine JMRS-80) 5 bar injektorlevegőnyomás és 4,5 bar órló levegőnyomás mellett 250 g/óra betáplálási sebességgel megőröljük. Az előállított permetezhető por - annak ellenére, hogy külön nedvesítőszert nem tartalmaz - jól nedvesedik, maximális szemcseátmérő 20 mikrométer, lebegősebesség 10 g/l töménységű permetlében 30 perc után 30 °C-on:

84% CIPAC standard D vízben

és 91% CIPAC standard A vízben.

E példa szerint bármely, - az 1-37. példa szerinti termékből (hatóanyagkeverékből) - készíthetünk permetezhető port.

39. példa

Emulzióképző koncentrátum (20 EC)
(II/a) hatóanyag 20 t%
2-Etoxi-etanol 10 t%
Ciklohexanon 35 t%
Emulsogen EL 360 7 t%
Tensiofix CD 5 3 t%
Xilol 25 t%

500 ml-es Zománczott, keverővel ellátott autoklávba bemérünk 37 g 2-etoxi-etanol,

137 g ciklohexanon és 91 g xilol oldószereket, amelyek elegyében feloldunk 26 g Emulso-gen EL 360 (etoxilált ricinusolaj) emulgeátort és 11 g Tensiofix CD 5 (etoxilált kókuszalkohol) emulgeátort. Az emulgeátorok beadagolását olvasztott állapotban (60-70 °C-on) végezzük. Utolsó lépésként 75,5 g (II/a) jelű hatóanyagot mérünk be és a keverést 2 órán át folytatjuk, ily módon tiszta, átlátszó oldatot kapunk.

E példa szerint bármely, - az 1-37. példa szerint kapott termékből (hatóanyagkeverékből) - készíthetünk emulzióképző koncentrátumot.

40. példa

Emulzióképző koncentrátum	(35 EC)
(II/b) hatóanyag	35,0 t%
Ciklohexanon	10 t%
Tensiofix CG 21	2 t%
Tensiofix B 7453	8 t%
Xilol	45 t%

30 g Ciklohexanon és 133 g xilol elegyében feloldunk 6 g Tensiofix CG 21 (etoxilált zsíralkohol, valamint etoxilált nonil-fenol és foszfátjaik keveréke) és 24 g Tensiofix B 7453 emulgeátort (kalcium-dodecil-benzolszulfonát, etoxilált nonil-fenol és etoxilált - propoxilált nonil-fenol n-butanol oldószeres oldata), majd utolsó lépésként 104 g (II/b) hatóanyagot adagolunk és oldunk fel a tenzideket tartalmazó folyadékban.

E példa szerint bármely - az 1-37. példa szerint kapott termékből (hatóanyagkeverékből) - készíthetünk (35 EC) emulzióképző koncentrátumot.

41. példa

Vizes szuszpenzió koncentrátum (SC)	
hatóanyag(ok) (1)	40,0 t%
propilén-glikol	7,0 t%
Tensiofix XN6 (2)	2,0 t%
Tensiofix B 7425 (3)	4,0 t%
Rhodopol B 23 (4)	0,05 t%
Silicon SRE (5)	0,5 t%
Víz (ioncserélt)	46,45 t%

- (1) az (I/a) és (II/a) illetve az (I/b) és (II/b) hatóanyagok 23:1, 16:1, 11:1, 8:1, 5:1, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 1:5, 1:8, 1:11, 1:16 és 1:23 tömegarányú keverékei, illetve az (I/a), (I/b), (II/a) és (II/b) hatóanyagok önmagukban,
- (2) etoxilált nonil-fenol és etoxilált nonil-fenol-foszfát-észter,
- (3) kalcium-dodecilbenzol-szulfonát, etoxilált nonil-fenol és etoxilált - propoxilált nonil-fenol n-butanolos oldata,
- (4) xantán-gum (thickening komponens),

10

- (5) dimetil-szilikon-olaj 30%-os vizes emulziója.

20 literes, disszolver-tárcsás keverővel ellátott edénybe 5 l ioncserélt vizet töltünk, majd keverés mellett 800 g propilén-glikolt és 50 °C-ra melegített 240 g Tensiofix XN6, 480 g Tensiofix B 7425 keverékét adagolunk hozzá, ügyelve arra, hogy a hőmérséklet ne emelkedjék 35 °C fölé. A keverést 20 percig folytatjuk, majd 30 g Silicon SRE és 30 g víz emulzióját keverjük a szuszpenzióhoz.

A nedves őrlést két lépésben végezzük. Először cirkulációs üzemmódban Fryma MK 95 típusú korundtárcsás koloid - malmon vezettjük át a szuszpenziót mindaddig, amíg a szemcseméret 90 µm alá csökken. A finom őrlést Dyno KD 5 tip. gyöngymalomban végezzük, amíg el nem érjük, hogy a szemcseméret <8 µm. Az őrlés befejezése után 20 g Rhodopol B 23 jelű xantán gumot, 400 g propilén-glikolt és 500 g vizet tartalmazó gél oszlatunk el benne.

42. példa

Olajos szuszpenzió koncentrátum (FO)
(I/b) és (II/b) hatóanyagok 1:1

tömegarányú keveréke	32,7 t%
Kozmetikai vazelinolaj	48,8 t%
Tensiofix AS	4 t%
Sapogenat T-080	4,5 t%
Etilénglikol	10 t%
Silicon SRE	0,5 t%

A 80 °C-on megolvasztott 13,5 g Sapogenat T-080 emulgeátort (etoxilált tributil-fenol) és a max. 60 °C-on előzetesen megolvasztott, homogenizált 12 g Tensiofix AS emulgeátort (kalcium-dodecil-benzolszulfonát és etoxilált nonil-fenol n-butanolos oldata), 145 g 60 °C-ra melegített kozmetikai vazelin olajhoz adjuk a Molinex 075 laboratóriumi gyöngymalom őrlőedényében. A tenzid olaj keverékehez 30 g etilén-glikolt mérünk, 10 perces keveréssel a komponenseket homogenizáljuk. Ezután dörzsmozsárban előzetesen finomra porított hatóanyagkeverék 98,1 g-ját a folyékony elegyhez öntjük. 5 perc keverés után 1500 ford./perc fordulatszám mellett 1 mm-es átmérőjű üveggyönggyel (350 g őrlőtest) az őrlést 2 órán át folytatjuk, majd 3 perces keveréssel 1,5 g Silicon SRE (dimetil-szilikon-olaj 30%-os emulziója) habzágátlószt oszlatunk el az olajos szuszpenzióban.

E példa szerint bármely hatóanyag keverékből készíthetünk olajos szuszpenzió koncentrátumot.

65

43. példa

ULV készítmény	
(II/a) hatóanyag	27,5 t%
Izoforon	30 t%
2-Etoxi-etanol	10 t%
Szójaolaj (vagy napra- forgóolaj)	32,5 t%

Vízmentes, zománcozott autoklávba 10
7500 g izoforon és 2500 g 2-etoxi-etanol ol-
dószert mérünk be. Kalapácsos malomban elő-
zetesen előaprított (II/a) jelű hatóanyagból
6875 g-ot az oldószerkegelyhez mérünk és a
keverést egyidejűleg elindítjuk, a hőmérsék- 15
letet 45-50 °C-ra emeljük az autokláv kö-
penyfűtésének bekapcsolásával. 1 óra múlva
- miután meggyőződünk arról, hogy a ható-
anyag feloldódott - az autoklávba mérünk
8125 g szójaolajat (vagy napraforgóolajat) 20
további 20 percig folytatjuk a keverést, mi-
közben a hőmérsékletet 20 °C-ra visszahűt-
jük. Az ULV készítményt víz hozzáadása nél-
kül higitatlan formában juttatjuk ki.

E példa szerint bármelyik hatóanyagból, 25
vagy hatóanyagkeverékből készíthetünk ULV
formát.

44. példa

1 t% Hatóanyagot tartalmazó porozószer (DP)	
(I/b) hatóanyag	1,0 t%
Ultrasil VN 3	3,0 t%
Kaolin	16,0 t%
Talkum	80,0 t%

50 l Térfogató, ribbon-típusú szalagke-
verőbe 9510 g kaolint 1800 g Ultrasil VN 3 40
jelű szintetikus nátrium-alumínium-szilikáttal
összekeverünk, majd a keverékhez 600 g

előzetesen kalapácsmalomban előaprított (I/b)
hatóanyagot adagolunk és 30 percen át a ke-
verést tovább folytatjuk. Ezután Ultraplex
250 típusú malomban 20 kg/óra betáplálási
sebességgel a hatóanyag premixet úgy őrlöl-
jük, hogy a 44 mikrométernél durvább szem-
cseátmérőjű frakció hányada legfeljebb
0,5 t% legyen. Az őrlést követően Lódige 300
típusú őrvényáramú keverőben e hatóanyag-
premixet 1:4 arányban talkummal keverjük
össze, 10 perces keverést alkalmazva.

E példa szerint bármely hatóanyag ke-
verékből készíthetünk porozószert.

45. példa

Ebben a példában a találmány szerinti
vegyületek keverékének /az (I/a) és a
(II/a), valamint az (I/b) és a (II/b) jelű ha-
tóanyagok) herbicid hatékonyságát és foko-
zott szelektivitását mutatjuk be.

Petri csészékbe 0,5 cm mélységben -
növényfajtól függően - azonos számú (20-
-50 db) magot vetünk, majd a vetést követő-
en a talajt beöntözzük. A 41. példa szerinti
készítmények vízzel történő higitásával
0,2 t%-os permetleveket készítünk, amelyek-
kel preemergens módon, 3 kg (a.i.) ha⁻¹ dó-
zissal kezeléseket végzünk. A talajt naponta
öntözzük. Az értékelést a kelést követő 10.
napon végezzük és a károsodást %-ban fe-
jezzük ki. Az eredményeket a 6. és 7. táblá-
zatba foglaltuk.

A táblázatban szereplő számok (1-6) az
alábbi gyomnövényeket jelentik:

- 1 = Abutilon theophrasti
- 2 = Amaranthus retroflexus
- 3 = Calystegia sepium
- 4 = Datura stramonium
- 5 = Galium aparine
- 6 = Xanthium strumarium

6. táblázat

jele	A hatóanyag(ok)		Károsodás %-ban										
	dózisa (kg.ha ⁻¹)	tömeg- aránya	szója	bab	borsó	lóbab	csillag- fürt	1	2	3	4	5	6
I/a	3,0	-	0	65	25	70	50	50	100	100	100	100	100
I/a + II/a	2,875 + 0,125	23:1	0	55	15	60	50	50	100	100	100	100	100
I/a + II/a	2,75 + 0,25	11:1	0	20	0	15	20	70	100	100	100	100	100
I/a + II/a	2,5 + 0,5	5:1	0	10	0	5	10	100	100	100	100	100	100
I/a + II/a	2,0 + 1,0	2:1	0	10	10	10	10	90	100	100	100	100	100
I/a + II/a	1,5 + 1,5	1:1	0	20	10	15	15	90	100	100	100	100	100
I/a + II/a	1,0 + 2,0	1:2	0	35	15	35	25	90	100	100	100	100	100
I/a + II/a	0,5 + 2,5	1:5	0	45	15	40	30	90	100	95	100	100	100
I/a + II/a	0,25 + 2,75	1:11	0	50	20	50	35	90	95	95	100	100	100
I/a + II/a	0,125 + 2,875	1:23	0	60	20	65	40	90	95	95	100	100	100
II/a	3,0	-	0	65	25	75	45	90	95	95	100	100	100
acifluorfen- -nátrium (standard)	3,0	-	0	70	30	70	60	100	100	95	95	100	100
Kezeletlen kontroll	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

7. táblázat

A hatóanyag(ok)			Károsodás %-ban										
jele	dózisa (kg.ha ⁻¹)	tömeg- aránya	szója	bab	borsó	lóbab	csillag- fürt	1	2	3	4	5	6
I/b	3,0	-	0	45	10	60	60	90	90	95	95	100	100
I/b + II/b	2,875 + 0,125	23:1	0	45	10	50	40	95	95	100	100	100	100
I/b + II/b	2,75 + 0,25	11:1	0	20	10	10	15	100	100	100	100	100	100
I/b + II/b	2,5 + 0,5	5:1	0	10	0	0	10	100	100	100	100	100	100
I/b + II/b	2,0 + 1,0	2:1	0	15	10	10	10	100	100	100	100	100	100
I/b + II/b	1,5 + 1,5	1:1	0	20	10	10	20	100	100	100	100	100	100
I/b + II/b	1,0 + 2,0	1:2	0	40	10	10	30	100	100	100	100	100	100
I/b + II/b	0,5 + 2,5	1:5	0	40	10	30	40	100	100	100	100	100	100
I/b + II/b	0,25 + 2,75	1:11	0	40	15	65	40	90	90	100	100	100	100
I/b + II/b	0,125 + 2,875	1:23	0	40	20	65	40	80	80	95	95	95	95
II/b	3,0	-	0	40	20	70	40	80	85	95	100	95	95
acifluorfen- nátrium (standard)	3,0	-	0	70	30	70	60	100	95	95	95	100	100
Kezeletlen kontroll	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

46. példa

Ebben a példában (ellenpélda) az (I/a),
a (II/a), az (I/b) és a (II/b) vegyületek (ha-
tóanyag komponensek) herbicid hatékonysá- 5
gát mutatjuk be az alkalmazott dózisok függ-
vényében.

A kísérleteket a 45. példában leírt mó-
don végeztük, azzal a változtatással, hogy a
vegyületek herbicid hatékonyságát 3 dózis- 10
ban [1,0-, 3,0- és 9,0 kg (a.i.).ha⁻¹] vizs-
gáltuk. Standardként acifluorfen-nátriumot
alkalmaztunk.

Az értékelés eredményét a 8. táblázat-
ban foglaltuk össze. 15

8. táblázat

A hatóanyag(ok)		Károsodás %-ban										
jele	dózisa kg/ha-1	szója	bab	borsó	lóbab	csillag- fürt	1	2	3	4	5	6
I/a	1 3 9	0 0 10	50 65 70	10 25 40	60 70 80	40 50 60	40 50 60	80 100 100	90 100 100	80 100 100	80 100 100	60 100 100
II/a	1 3 9	0 0 10	50 65 75	10 25 45	60 75 85	35 45 55	75 90 100	85 95 100	85 95 100	85 100 100	85 100 100	90 100 100
I/b	1 3 9	0 0 10	30 45 60	5 10 30	50 60 70	40 60 70	70 90 100	70 90 100	70 95 100	75 95 100	70 100 100	70 95 100
II/b	1 3 9	0 0 10	25 40 60	10 20 40	60 70 80	30 40 50	70 80 100	70 80 100	70 85 100	80 95 100	80 100 100	85 95 100
acifluorfen- -nátrium (standard)	1 3 9	0 0 10	50 70 75	10 30 50	65 70 85	50 60 80	80 100 100	90 100 100	85 95 100	85 95 100	85 100 100	90 100 100
Kezeletlen kontroll		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

A 45-46. példában ismertetett biológiai vizsgálatok eredményeiből (6-8. táblázatok) megállapíthatjuk, hogy mind az (I/a) és (II/a), mind az (I/b) és (II/b) vegyületek - találmány szerinti - keverékének szelektivitása jelentősen megjavul, ugyanakkor a herbicid hatás nem csökken, sőt fokozódik abban az esetben, ha a hatóanyagokat 25:1 - 1:1 tömegarányokban alkalmazzuk. A két-két herbicid hatású vegyület típus ilyen arányú keverékeinek antagonisztikus, egymást antidotáló hatása van a hüvelyes kultúrnövényeknél, ugyanakkor szinergetikus hatékonyság mutatkozik a gyomnövényeknél. Az (I/a) és (II/a), valamint az (I/b) és (II/b) keverékek [és/vagy az (I/a) és (II/b), valamint az (I/b) és (II/a)] tehát - szemben az egyes komponensekkel -, szóján kívül egyéb termesztett növények preemergens gyomirtására is felhasználhatók.

47. példa

Ebben a példában a találmány szerinti vegyületek keverékével [(I/a) és (II/a), valamint (I/b) és (II/b) jelű hatóanyag keverékek] végzett kezelések hatására bekövetkező növényi ATP-áz (adenozin-trifoszfátáz) aktivitás-változást és a tüneti pusztulást (fitotoxicitást) mutatjuk be.

2-3 leveles zabnövényeket (*Avena sativa*) 1 kg (a.i.) $\cdot$ ha⁻¹ dózisban különböző hatóanyag tömegarányú, a 41. példa szerinti készítmények vízzel történő hígításával készített, 0,2 t%-os permetlevekkel kezeltünk, majd a posztemergens kezelést követő 3. és 5. napon meghatároztuk az ATP-áz aktivitás-változást, valamint a tüneti károsodást.

Az ATP-áz enzimet a zab gyökeréből W.Weltrup eljárásával extraháltuk, az enzim-aktivitás meghatározását S.A. Solim és munkatársai (2) fotometriás módszerével végeztük.

Az eredményeket a 9. és 10. táblázatban foglaltuk össze, amelyből kitűnik, hogy a négy vegyülettel (I/a), (II/a), (I/b) és (II/b) és a két-két vegyület (I/a) + (II/a), ill. (I/b) + (II/b)/ 1:16 - 16:1 tömegarányú keverékével kezelve a zabot a legnagyobb ATP-áz aktivitás-gátlást, illetve pusztulást az (I/a) + (II/a), illetve (I/b) és (II/b) 8:1 tömegarányú keverékeknél tapasztaltuk.

Irodalom:

1. W.Weltrup: The in vivo and in vitro effects of Ca²⁺ and Al³⁺ upon ATP-ases from barley roots. Journal of Plant Nutrition 6/5/, 349-361/1983.
2. S.A. Soliman, A.K.A.ElRefaie, A.H.El-Sebae 60 and M.I.Zeid: Toxicity of some insecticides to dry Wood termites *Cryptotermes brevis* (Walker) in relation to ATP-ase and AChE inhibition.

International Pest Control 1981. Jan/-Feb.

9. táblázat

Tömegarány	(I/a) : (II/a)	Tüneti ATP-áz-aktivitáskárosodás gátlás			
		a kontroll %-ban			
		3. 5. napon		3. 5. napon	
1	-	38	51	10	15
16	1	60	63	26	40
8	1	85	100	35	70
4	1	81	95	28	40
2	1	64	90	22	35
1	1	56	65	16	29
1	2	45	60	10	20
1	4	40	55	+	15
1	8	36	50	+	10
1	16	32	40	+	10
-	1	30	38	+	8

+ jelzés enyhe gátlást jelent

10. táblázat

Tömegarány	(I/b) : (II/b)	Tüneti ATP-áz-aktivitáskárosodás -gátlás			
		a kontroll %-ban			
		3. 5. napon		3. 5. napon	
1	-	40	55	15	20
16	1	85	75	31	43
8	1	90	100	40	78
4	1	83	98	32	45
2	1	65	95	25	40
1	1	55	76	20	30
1	2	52	62	13	25
1	4	45	58	5	18
1	8	45	52	+	10
1	16	41	45	+	10
-	1	32	40	+	10

+ jelzés enyhe gátlást jelent

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Fokozott szelektivitású herbicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,05-96 tömeg% mennyiségben és 30:1 - 1:30 tömegarányban (I) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehidet és (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátot tartalmaz

- mely képletekben

X hidrogén-, vagy klóratom, -

egy vagy több szilárd és/vagy cseppfolyós vivóanyag - előnyösen természetes ásványi anyagok örleménye - vagy inert oldószer - előnyösen xilol és/vagy ciklohexanon -, adott esetben felületaktív anyag(ok), - előnyösen anionos és/vagy nemionos emulgeálószer(ek)-, és/vagy diszpergálószer(ek) mellett.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy az (I) és (II) általános képletű vegyületek - mely képletben X jelentése az 1. igénypontban megadott - tömegaránya 20:1 - 1:1.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (I) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehidként 5-/(2-klór-4-(trifluor-metil)/fenoxi)-2-nitro-benzaldehidet, (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátként 5-/(2-klór-4-(trifluor-metil)/fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátot tartalmaz.

4. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy (I) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehidként 5-/(2,6-diklór-4-(trifluor-metil)/fenoxi)-2-nitro-benzaldehidet, (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátként 5-/(2,6-diklór-4-(trifluor-metil)/fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátot tartalmaz.

5. Eljárás az (I) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid és a (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid diacetát - mely képletekben

X hidrogénatomot jelent -

30:1 - 1:30 tömegarányú keverékének egy reakciólépésben történő előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy mól (III) általános képletű 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehydet - mely képletben

X jelentése hidrogénatom -

oldószer, előnyösen diklór-metán jelenlétében, -30 - +50 °C közötti hőmérsékleten 4-11 mól ecetsavanhidriddel, valamint 1,2-2,6 mól salétromsav és 0,1-2,8 mól kénsav elegyből álló nitrálásavval reagáltatunk, majd a reakcióelegyből az (I) és (II) általános képletű vegyületek keverékét ismert módon kinyerjük, kívánt esetben tisztítjuk.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás az (I) és (II) általános képletű vegyületek -

mely képletekben X jelentése az 5. igénypontban megadott - 30:1 - 1:6 tömegarányú keverékének egy reakciólépésben történő előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy mól (III) általános képletű 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehydet - mely képletben X jelentése hidrogénatom - oldószer, előnyösen diklór-metán jelenlétében 5-6 mól ecetsavanhidriddel, valamint 1,5-1,7 mól salétromsav és 0,1-1,8 mól kénsav elegyből álló nitrálásavval reagáltatunk.

7. Az 5. igénypont szerinti eljárás az (I) és (II) általános képletű vegyületek - mely képletekben X jelentése az 5. igénypontban megadott - 25:1 - 1:2 tömegarányú keverékének egy reakciólépésben történő előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy mól (III) általános képletű 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehydet - mely képletben X jelentése hidrogénatom - oldószer, előnyösen diklór-metán jelenlétében 6-7 mól ecetsavanhidriddel, valamint 1,5-1,7 mól salétromsav és 0,1-2,8 mól kénsav elegyből álló nitrálásavval reagáltatunk.

8. Az 5. igénypont szerinti eljárás az (I) és (II) általános képletű vegyületek - mely képletekben X jelentése az 5. igénypontban megadott - 30:1 - 1:4 tömegarányú keverékének egy reakciólépésben történő előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy mól (III) általános képletű 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehydet - mely képletben X jelentése hidrogénatom - oldószer, előnyösen diklór-metán jelenlétében 5 mól ecetsavanhidriddel, valamint 1,2-1,6 mól salétromsav és 2,3-2,7 mól kénsav elegyből álló nitrálásavval reagáltatunk.

9. Az 5. igénypont szerinti eljárás az (I) és (II) általános képletű vegyületek - mely képletekben X jelentése az 5. igénypontban megadott - 30:1 - 1:4 tömegarányú keverékének egy reakciólépésben történő előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy mól (III) általános képletű 3-(szubsztituált fenoxi)-benzaldehydet - mely képletben X jelentése hidrogénatom - oldószer, előnyösen diklór-metán jelenlétében 5 mól ecetsavanhidriddel, valamint 2,2-2,6 mól salétromsav és 1,3-1,7 mól kénsav elegyből álló nitrálásavval reagáltatunk.

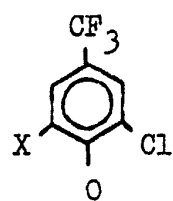
10. Herbicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,05-96 tömeg% mennyiségben (II) általános képletű 5-(szubsztituált fenoxi)-2-nitro-benzaldehid-diacetátot tartalmaz

- mely képletben

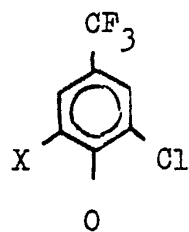
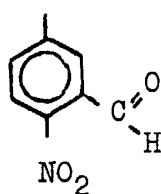
X hidrogén- vagy klóratom -

egy vagy több szilárd és/vagy cseppfolyós vivóanyag - előnyösen természetes ásványi anyagok örleménye - vagy inert oldószer - előnyösen xilol vagy ciklohexanon -, adott esetben felületaktív anyag(ok) - előnyösen anionos és/vagy nemionos emulgeálószer(ek) - és/vagy diszpergálószer(ek) mellett.

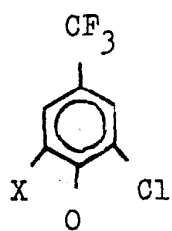
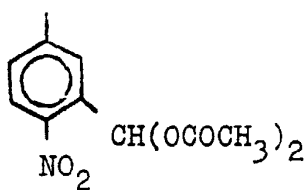
Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest -
A kiadásért felel: dr. Szvoboda Gabriella osztályvezető
R 4949 - KJK



(I)



(II)



(III)

