



BREVET DE INVENȚIE

(12)

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **94-01764**

(22) Data de depozit: **23.04.93**

(30) Prioritate: 06.05.92; CH 1454/92-0

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.06.95 BOPI nr. 6/95

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. EP 93/00985/23.04.93

(87) Publicare internațională:
Nr. WO 93/21772/11.11.93

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 0480871 A₂; 0236273 A₂

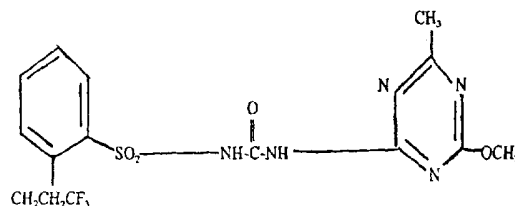
(71) Solicitant: Ciba-Geigy AG, Basel, CH

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Gut Hans, CH, Wolfgang Paul Iwanzik, ID, Martin Schulte, CH

(54) Compoziție erbicidă sinergetică și metodă pentru controlul plantelor nedorite în culturi de plante utile

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la o compoziție sinergetică, conținând o combinație de substanțe active, erbicide, adecvate pentru combaterea selectivă a buruienilor din culturi de plante folositoare, de exemplu, în culturile de cereale, sorg și orez și, în special, în culturile de porumb. Invenția se referă, de asemenea, la un procedeu pentru folosirea acestei noi compoziții, pentru combaterea buruienilor în culturile de plante utile. Compoziția este constituită din N-/2-(3,3,3-trifluoropropil)-fenilsulfonil/-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-uree cu formula (I) :



și o altă componentă erbicidă, nominalizată în descriere, raportul de amestecare între componente fiind 1 : 0,05 la 1 : 200.

Revendicări: 6



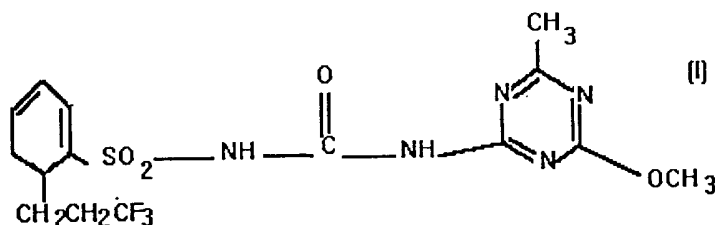
Prezenta invenție se referă la o compoziție sinergetică, conținând o combinație de substanțe active erbicide adecvate pentru combaterea selectivă a buruienilor din culturi de plante folositoare, de exemplu, în

5 în culturile de cereale, sorg și orez și în special în culturile de porumb.

Invenția, se referă, de asemenea, la un procedeu pentru folosirea acestei noi

compoziții pentru combaterea buruienilor în culturile de plante utile.

Se cunosc compoziții erbicide selective împotriva buruienilor din culturi de plante utile, având ca substanță utilă N-/2-(3,3,3-trifluoropropil)-fenilsulfonil/-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-uree cu formula I:



și sărurile tolerabile agrochimic ale acesteia. 20
(Br. US 4671819).

De asemenea, se cunosc proprietățile erbicide selective ale următorilor compuși: 3,5-Dibrom-4-hidroxi benzonitrilului (bromoxinil), descris în Manualul de 25
Pesticide, Ed. a 8-a (1987) p 100, Consiliul Britanic de Protecție a Culturilor, Londra;

- 2-Terț-butilamino-4-cloro-6-etilamino-1,3,5-triazină (Terțbutilazina), descris în manualul de Pesticide. Ed. a 8-a 30
(1987) p.778, Consiliul Britanic de Protecție a Culturilor, Londra;

- N-/2-(metoxicarbonil)-fenilsulfonil/-N'-(4,6-bis-difluormetoxi-pirimidin-2-il)-uree (primisulfon), descris în EP-B-0084020; 35

- Acid 3,6-diclor-2-metoxibenzoic (dicamba), descris în Manualul de Pesticide Ed. a 8-a (1987), p.251, Consiliul Britanic de Protecție a Culturilor, Londra;

- 3-Izopropil-(1H)-benzo-2,1,3-tiadiazin-4-onă-2,2-dioxid (bentazona), descrisă în Manualul de Pesticide Ed. a 8-1 (1987), p.63, Consiliul Britanic de Protecție a Culturilor, Londra; 40

- 2-Cloro-4-etilamino-6-izopropil-amino-1,3,5-triazină (triazină), descrisă în Manualul de Pesticide Ed.a. 8-a (1987), p.36, 45

Consiliul Britanic de Protecție a Culturilor, Londra;

- 2-Cloro-4-(1-ciano-1-metil-etilamino)-6-etilamino-1,3,5-triazina (ciana-zina), descrisă în Manualul de Pesticide Ed. a 8-a, (1987), p.198, Consiliul Britanic de Protecție a Culturilor, Londra;

- 2-Cloro-6-etil-N-(2-metoxi-1-metiletil)-aceto-toluidida (metolaclor), descrisă în Manualul de Pesticide Ed.a 8-a (1987), p.568, Consiliul Britanic de Protecție a Culturilor, Londra;

- N-/3-dimetilaminocarbonil-2-piridilsulfonil/-N'-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)uree (unicosulfuron), descris în Ghidul de agronomie, Ed. a 2-a, Societatea Regală de Chimie 1987;

- Metil 3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il-carbamoilsulfamoil)-tiofen-2-carboxilat (tifenilsulfuron-metil), descris în Manualul de Pesticide, Ed. a 9-a (1991), p.814, Consiliul Britanic de Protecție a Culturilor, Londra;

- 6-Cloro-3-fenilpiridazin-4-il S-octiltiocarbonat (piridat), descris în Manualul de Pesticide, Ed. a 8-a, p.731, Consiliul Britanic de Protecție a Culturilor, Londra;

N-/2-(2-cloroetoxi)-fenilsulfonil/-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)uree (triasulfuron), descris în Ghidul de agronomie, Ed.a 2-a, Societatea Regală de Chimie 1987;

-Acid (RS)-2-(cloro-o-toliloxi)propionic (mecoprop), descris în Manualul de Pesticide Ed.a 8-a, (1987), p.522, Consiliul Britanic de Protecție a Plantelor, Londra;

-N-/2-(2-metoxietoxi)-fenilsulfonil/-N'-(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)-uree (cinosul-furon), descris în US 4479821;

-N-/2-(metoxicarbonil)-fenilsulfonil/-N'-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)uree (bensulfuron-metil), descris în Ghidul de agronomie, Ed.a 2-a, Societatea Regală de Chimie, 1987;

- Acid 3,7-dicloro-8-chinolincarboxilic (quinclorac), descris în Ghidul de agrochimie Ed.a 2-a, Societatea Regală de Chimie 1987;

- 2-Cloro-2',6'-dietil-N-(2-propoxietil)-acetanilida (pretilaclor), descris în Manualul de Pesticide Ed. a 8-a (1987), p.689, Consiliul de Protecție a Culturilor, Londra;

- S-4-clorbenzil dietil (tiobencarb), descris în Manualul de Pesticide Ed.a 8-a (1987), p.796, Consiliul de Protecție a Culturilor, Londra;

- (RS)-2-bromo-3,3-dimetil-N-(1-metil-1-feniletil)-butiramid (brombutid), descris în Ghidul de Agronomie Ed. a 2-a, Societatea Regală de Chimie, 1987;

- 2-(1,3-Benzotiazol-2-iloxi)-N-metiacetamida (mefenacet), descris în Manualul de Pesticide Ed. a 8-a (1987), p. 526, Consiliul Britanic de Protecție a Culturilor, Londra;

- S-etil-N,N-hexametilentiocarbamat (molinat), descris în Manualul de Pesticide, Ed. a 8-a (1987), p.578, Consiliul Britanic de

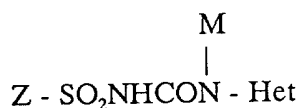
Protecție a Culturilor, Londra;

- 3-Cloro-5-(4',6'-dimetoxipirimidin-2'-ilcarbottisulfomoi)1-metilpirazol-4-metilcarboxilat (NC-319), descris în Referate ale Conferinței de Protecție a Recoltelor de la Brighton, vol.1, 1991, p.31;

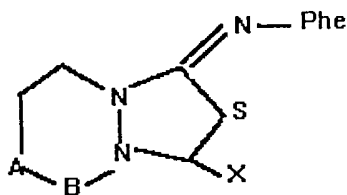
- 5,7-Dimetoxi-N-/2,6-dicloro-3-metil-fenil-1,2,4-triazolo/1,5-alpirimidin-sulfonamid (DE-511), descris în USA 4818273.

Se cunosc compoziții erbicide sinergetice având ca substanță activă, pe de o parte, N-/2-(2-cloroetoxi)-fenilsulfonil/-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)uree, și pe de altă parte diferiți erbicizi cunoscuți (EP 236273).

De asemenea, se cunosc compoziții erbicide sinergetice conținând ca substanță activă derivați de sulfoniluree cu formula:



în care: Z este fenil, tiofenil, benzil, piridinil și M este hidrogen sau alchil și o anumită cantitate din 5,6,7,8-tetrahidro-1H,3H-(1,3,4-tiadiazolo-/3,4a/-piridazine, cu formula:



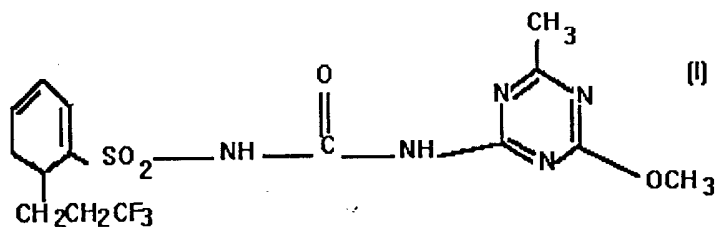
în care: X este sulf sau oxigen și A-B este -CH₂-CH₂- sau -CH=CH- (EP 048087).

Obiectul invenției îl constituie noi compoziții erbicide sinergetice constituite din N-/2-(3,3,3-trifluoropropil)-fenilsulfonil/-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-tiazin-2-il)-uree, cu formula I:

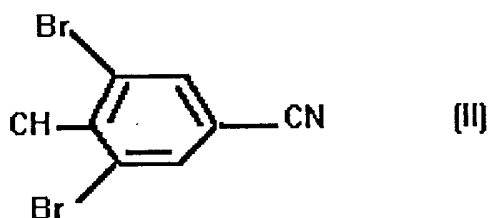
109806

5

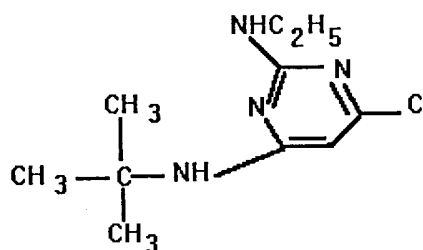
6



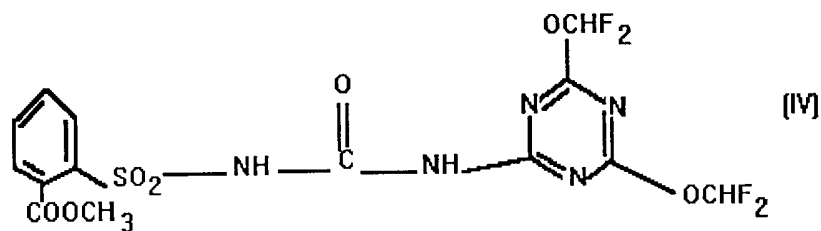
și cel puțin una din următoarele 10
componente: 3,5-dibromo-4-hidroxi-
benzonitril, cu formula II:



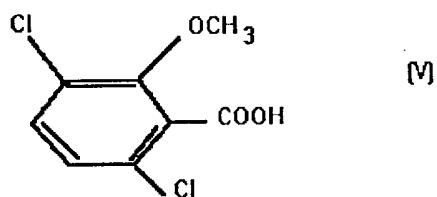
2-terț-butilamino-4-cloro-6-cloro-6-etilamino-
1,3,5-triazină, cu formula III:



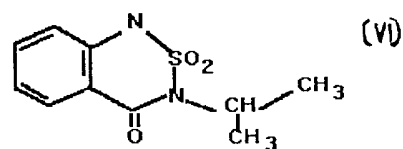
N-/2-(metoxycarbonil)-fenilsulfonil-N'-(4,6-bis-difluorometoxipirimidin-2-il)-uree, cu formula IV:



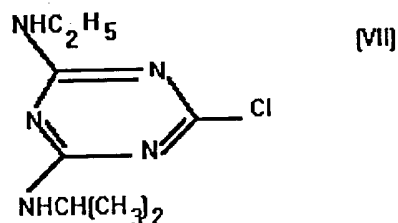
acid 3,6-dicloro-2-metoxibenzoic, cu formula
V:



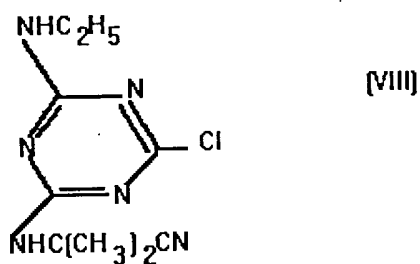
3-izopropil-(1H)-benzo-2,1,3-tiadiazin-4-ona
2,2-dioxide, cu formula VI:



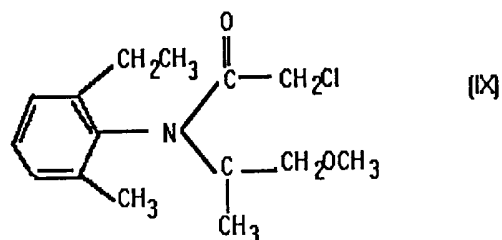
2-cloro-4-etilamino-6-izopropilamina-1,3,5-triazina, cu formula VII:



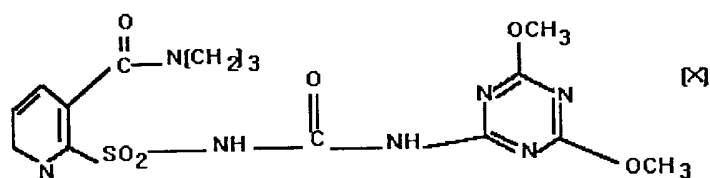
2-cloro-4-(1-ciano-1-metiletilamino)-6-etilamino-1,3,5-triazina, cu formula VIII:



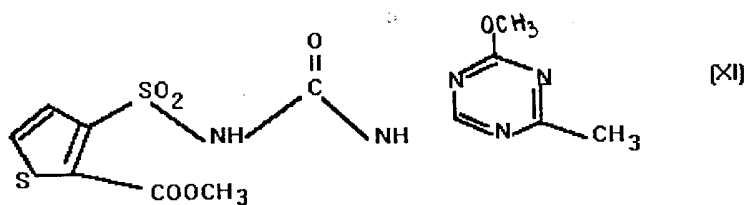
2-cloro-6'-etil-N-(2-metoxi-1-metil-etil)acetotoluidida, cu formula IX:



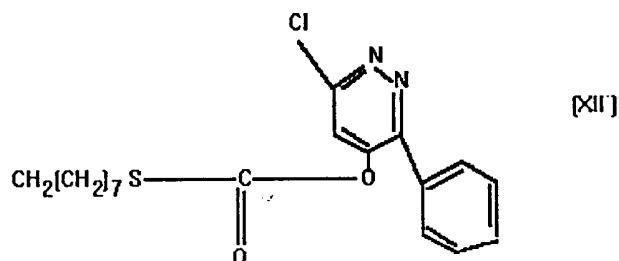
N-/3-dimetilaminocarbonil-2-piridilsulfonil/-N'-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-uree, cu formula X:



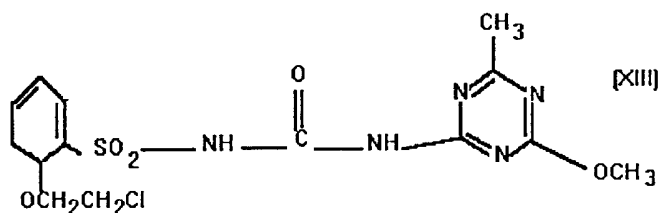
N-/2-metoxycarbonil-3-tiofenilsulfonil/-N'-(4-metil-6-metoxi-1,3,5-triazin-2-il)-uree, cu formula XI:



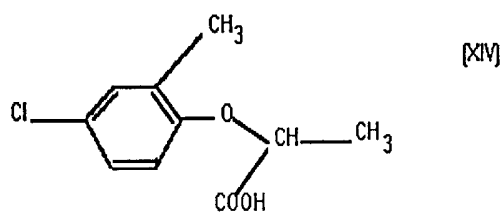
6-cloro-3-fenilpiridazin-4-il S-octiltiocarbonat, cu formula XII:



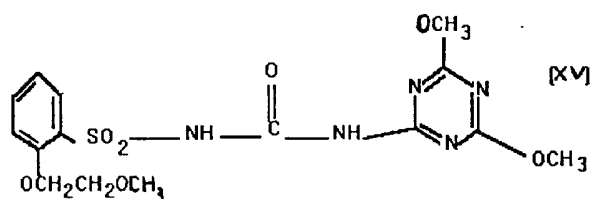
N-/2-(2-cloretoxi)-fenilsulfonil/-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-uree, cu formula XIII:



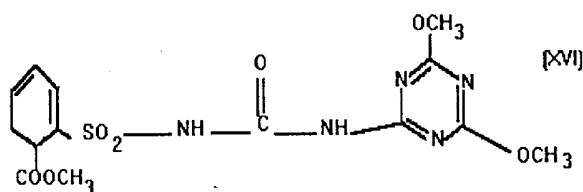
acid (RS)-2-(4-cloro-o-toluoloxi)-propionic, 35
cu formula XIV:



N-/2-(2-metoxietoci)-fenilsulfonil/-N'-(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-1-il)-uree, cu formula XV:

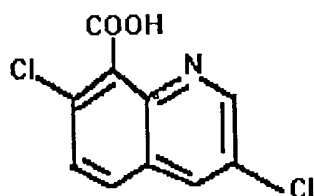


N-/2-(metoxycarbonil)-fenulsulfonil/-N'-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-uree, cu formula XVI:



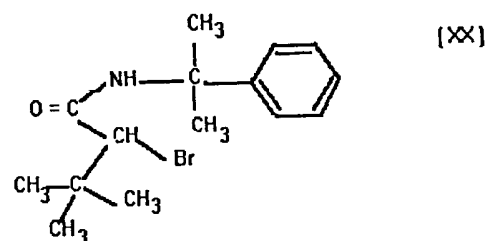
11

acid 3,7-dicloro-8-chinolin carboxilic, cu formula XVII:



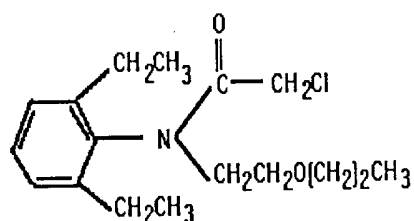
[XVII]

12



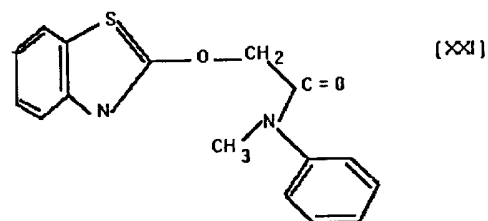
[XX]

2-cloro-2',6'-dietil-N-(2-propoxietil)- 15
acetanilida, cu formula XVIII:



[XVIII]

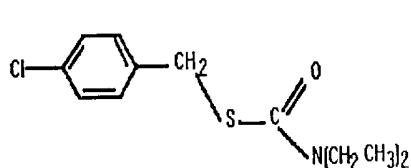
2-(1,3-benzotiazol-2-iloxi)-N-metilacetanilida, cu formula XXI:



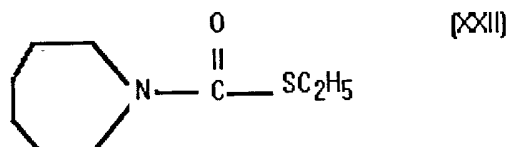
[XXI]

S-etil-N,N-hexametilen tiocarbamat, cu formula XXII:

S-4-clorobenzil dietiltiocarbamat, cu formula 35
XIX:



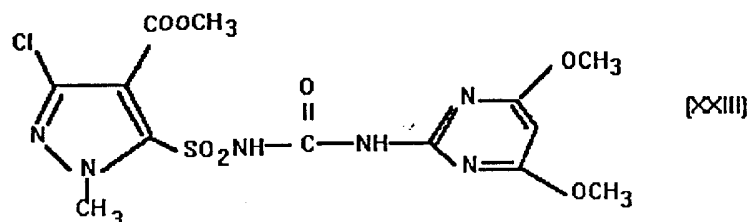
[XIX]



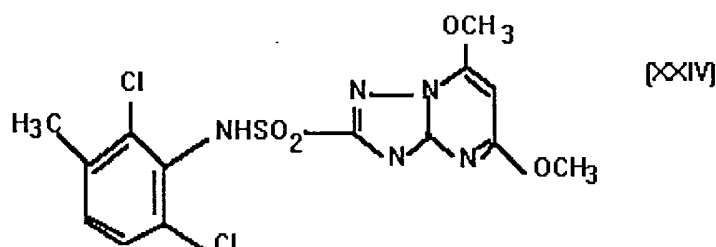
[XXII]

(RS)-2-bromo-3,3-dimetil-N-(1-metil-1-fenil- 45
etil)-butiramida, cu formula XX:

substanță activă, cu formula XXIII:



și/sau cu substanță activă cu formula XXIV:



rata de amestecare între componente fiind 1 : 0,05 la 1 : 200.

Compoziții erbicide preferate, conform invenției, sunt formate din compuși cu formula (I) și cel puțin un compus, cu formula (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XXIII) sau (XXIV) și mai ales cele formate din compuși, cu formula (I) și compuși cu formula (II), (III), (IV), (XXIII) sau (XXIV) și, în special, cele formate din compuși, cu formula (I) și compușii, cu formula (XIII) și (XIV) sau (XXIV).

De asemenea, sunt importante compozițiile erbicide sinergetice formate din compuși, cu formula (I) cu cel puțin unul din compușii, cu formula (XV), (XVI), (XVII), (XVIII), (XIX), (XX), (XXI), (XXII), sau (XXIII).

Un alt obiect al invenției îl constituie un procedeu pentru controlarea plantelor nedorite în culturi de plante utile, cum sunt culturile de sorg, cereale, orez și în special porumb, care acționează în culturile de

plante sau în habitatul lor și constă în aceea că, aceste culturi de plante folositoare se tratează cu compozițiile stabilite în doze de aplicare care corespund cu o cantitate totală de 0,01 până la 2 kg de substanță activă la hectar.

Invenția prezintă avantaje prin aceea că se realizează compoziție erbicidă sinergetică care poate fi utilizată pentru combaterea unui mare număr de buruieni.

În cele ce urmează, se prezintă invenția în detaliu.

Este foarte surprinzător faptul că, combinația substanței active cu formula (I) are cel puțin una din substanțele active, cu formulele: II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII sau XXIV, nu numai că determină o creștere însemnată a spectrului de acțiune cu referire la buruienile combătute, ceea ce în principiu era de așteptat, dar determină un efect sinergetic care extinde limitele activității ambelor produse, sub două aspecte: - pe de

o parte dozele necesare pentru compușii individuali (I) și (II) până la (XXIV) pot fi reduse obținându-se un efect bun și constant; pe de altă parte, amestecul, conform invenției, realizează un grad ridicat de combatere a buruienilor, chiar acolo unde compușii individuali ai amestecului au devenit complet inactivi în domeniul dozelor foarte scăzute. Aceasta are ca rezultat o diversificare a spectrului buruienilor combătute și o creștere a limitelor de siguranță privind culturile, ceea ce este dorit în cazul supradozelor accidentale de substanțe active.

Amestecul de erbicide, conform invenției, poate fi folosit avantajos pentru combaterea unui număr de buruieni, ca de exemplu: *Chenopodium*, *Polygonum*, *Solanum*, *Amaranthus*, *Laminum*, *Echinochloa*, *Sagittaria*, *Ipomoea* și *Cyperus*, în culturi înainte de răsărire, în apă de irigație (orez transplantat) și în special, după răsărire.

Amestecurile erbicide corespunzătoare, conform invenției, pot fi folosite avantajos pentru combaterea buruienilor în următoarele culturi de cereale: grâu, orz, secară, mei și ovăz, sorg, orez și în special, porumb.

Amestecul compușilor cu formula (I) și (II) - (XXIV) are o acțiune erbicidă sinergetică, în fiecare caz, într-o gamă largă de amestecuri.

Combinatia de substanță activă, conform invenției, conține o substanță activă cu formula (I) și cel puțin una din substanțele active, cu formula (II) - (XXIV) în orice proporție, de regulă, cu un exces dintr-un component.

Proporțiile preferate pentru amestecurile din substanța activă cu formula (I) și cel puțin unul din partenerii de amestec, cu formula (II) până la (XXIV) sunt între 1 : 0,05 și 1 : 200 în special, între 1 : 0,1 și 1 : 125.

Compozițiile erbicide care conțin ca substanță activă, pe de o parte, compusul, cu formula (I) și pe de altă parte o cantitate

sinergetică de cel puțin una din substanțele active, cu formula (II) până la (XXII), (XXIII) sau (XXIV) sunt preferate.

Combinatiile compusului, cu formula (I) cu compușii, cu formula (II), (III), (IV), (XXIII) sau (XXIV) s-au dovedit în mod special amestecuri de substanțe active eficiente sinergetice.

Compozițiile erbicide care conțin ca substanță activă, pe de o parte, compusul cu formula (I) și pe de altă parte o cantitate sinergetică din cel puțin una din substanțele active, cu formulele (XIII), (XIV) sau (XXIV) sunt, de asemenea, preferate.

Compozițiile erbicide care conțin ca substanță activă, pe de o parte compusul, cu formula (I) și pe de altă parte o cantitate sinergetică din cel puțin una din substanțele active, cu formulele de la (XV) până la (XXIII) sunt mai mult preferate.

Amestecurile care conțin una sau două substanțe active, cu formulele: II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, XX, XXI, XXII, XXIII sau XXIV adăugate la compusul cu formula (I) sunt de o importanță specială.

Dozele cerute pot fi variate într-o gamă largă și depind de caracteristicile solului, metoda de aplicare (înainte de răsărire sau după răsărire; pregătirea semințelor; aplicarea semințelor în arături; aplicarea fără arături; etc.) de cultura, de buruienile care trebuie combătute, de condițiile climaterice dominante și alți factori determinați de metoda de aplicare, timpul de aplicare și cultura indicată. În general, amestecurile de substanțe active, în conformitate cu invenția pot fi aplicate într-o proporție de la 10 până la 2000 g de substanță activă/ha, în special, de la 20 până la 1000 g de substanță activă/ha.

Compoziția erbicidă activă, în conformitate cu invenția, care conține un compus cu formula (I) și cantitate sinergetică din cel puțin una din substanțele cu formulele de la (II) până la (XXII), (XXIII) și/sau (XXIV), în special, cu formulele de la (II) la (IV), (XXIII) și/sau (XXIV), poate fi folosită avantajos pentru

combaterea selectivă a buruienilor în porumb.

Compoziția erbicidelor, în conformitate cu invenția, care conține un compus, cu formula (I) și o cantitate sinergetică din cel puțin una din substanțele active, cu formulele (XV) până la (XXIII) pot fi folosite avantajos pentru combaterea selectivă a buruienilor în orez.

Amestecurile compusului, cu formula (I) cu compuși, cu formulele (II) până la (XXIV) sunt folosite în formă neschimbată în care s-au obținut prin sinteză, sau preferabil cu adjuvanți obișnuiți de condiționare care vor fi prezentați în continuare, de exemplu, concentrate emulsionabile, soluții diluate pentru stropirea directă, emulsii diluate, pudre umectabile, pudre solubile, prafuri, granule sau încapsulări în substanțe polimere în maniera cunoscută. Metode de aplicare, ca: stropirea, atomizarea, prăfuirea, umectarea, împrăștierea din loc în loc sau turnarea sunt alese ca și în cazul tipului de compoziție, în conformitate cu obiectivele și circumstanțele predominante.

Rețetele în care compozițiile sau preparatele conținând substanțe active cu formulele (I) și de la (II) la (XXIV) și dacă se dorește, cu unul sau mai mulți adjuvanți solizi sau lichizi, se prepară în mod cunoscut, de exemplu, prin amestecarea completă și/sau măcinarea substanțelor active cu materialele de umplutură, ca solvenți, purtătorii solizi și dacă se dorește, substanțe tensioactive.

Solvenții potriviți sunt: hidrocarburile aromatice, în special, fracțiunile ce conțin 8-12 atomi de carbon, ca amestecurile de alchilbenzeni, xileni sau naftaline alchilate; hidrocarburile din seria alcanilor și cicloalcanilor ca parafine, ciclohexan sau tetrahidronaftalină; alcanoli, ca etanol propanol sau butanol; glicoli și esteri sau esterii acestora, ca propilen glicol sau dipropilen glicol, cetone ca ciclohexanona sau diacetanalcool, solvenți puternic polari, ca N-metil-2-pirolidonă, dimetilsulfoxid sau

apă, uleiuri vegetale și esterii lor cu ulei de rapiță, ulei de ricin sau ulei de soia și dacă se dorește, de asemenea, ulei de silicon.

De regulă mineralele naturale măcinate, precum calcita, talc, caolin, montmorillonit, attapulgit, se folosesc ca purtători solizi, de exemplu, pentru prafuri și pulberi dispersabile.

În final se pot adăuga, de asemenea, și polimeri absorbantți fin divizați, în scopul îmbunătățirii proprietăților fizice. Tipurile poroase, de exemplu, piatra ponce, fragmente de ceramică, sepiolite sau bentonite, sunt potrivite, în special, ca purtători absorbantți pentru granule, iar calcita sau nisipul ca purtători neabsorbantți. Un număr mare de materiale granulate anorganice sau organice, în special, dolomita sau reziduuri de plante mărunțite pot fi, de asemenea, folosite.

Substanțele tensioactive neionice, cationice și/sau anionice având proprietăți bune de emulsionare, dispersare și udare sunt compuși tensioactivi potriviți "surfactanți" ce depind de tipul de substanțe active cu formulele (I) și (II) până la (XXIV) din rețetă. "Surfactanții" sunt, de asemenea, înțeleși ca amestecuri tensioactive.

Săpunurile sunt sărurile cu metale alcaline, alcalino-pământoase sau amoniu substituit sau nesubstituit ale acizilor grași cu 10 până 22 atomi de carbon în moleculă, de exemplu, săruri de sodiu sau potasiu ale acidului oleic sau ale amestecurilor naturale de acizi grași care pot fi obținute, de exemplu, din ulei de cocos sau grăsimi animale.

Sărurile acizilor grași și metiltaurinei se pot, de asemenea, menționa.

Totuși, așa numiții "surfactanți" sintetici, în special, alcoolii grași sulfonați, alcoolii grași derivații sulfatați sulfonați ai benzimidazolului sau alchilarisulfonații sunt mult mai frecvent folosiți.

Alcoolii grași sulfonați sau sulfatați sunt de regulă sub formă de săruri de metale alcaline, alcalino-pământoase sau de amoniu

substituit sau nesubstituit și au un radical alchil cu 8 până la 22 atomi de carbon, alchilul incluzând, de asemenea, alchil substituit cu radicali acid, de exemplu, sarea de sodiu sau de calciu a acidului lignosulfonic, ester dodecilsulfonic sau al unui amestec de alcooli grași sulfatați preparat din acizi grași naturali.

Aceștia includ, de asemenea, sărurile esterilor acidului sulfuric și ai acizilor sulfonici cu alcoolii grași sau aducți ai acestora cu etilenoxidul.

Derivații sulfonați ai benzimidazolului conțin, de preferință, două grupe de acid sulfonic și un radical de acid gras cu 8 până la 22 atomi de carbon. Alchilarilsulfonatele sunt, de asemenea, sărurile de sodiu, calciu sau trietanolamină ale acidului dodecilbenzen sulfonic, sau ale acidului naftalinsulfonic condensat cu formaldehidă.

Fosfații corespunzători, de exemplu, sărurile esterului fosforic al aductului *p*-nonilfenol-(4-14)-etilenoxid sau fosfolipidele, sunt de asemenea, indicate.

Substanțele tensioactive neionice indicate sunt, fie derivați ai eter-poliglicolilor primari cu alcoolii alifatici sau cicloalifatici, acizi grași saturați sau nesaturați și alchilfenoli, care pot conține de la 3 la 30 grupe de etenglicol și 8 până la 20 atomi de carbon în radicalul hidrocarbonat (alifatic) și 6 până la 18 atomi de carbon în radicalul alchil sau alchilfenoli.

Cele mai indicate substanțe tensioactive neionice sunt aducții solubili în apă ai polietilen oxidului cu propilen glicolul etilendiaminopolipropilen glicolul și alchil polipropilen glicolul, având 1 până la 10 atomi de carbon în catena radicalului alchil, aducți care conțin 20 până la 250 grupări eterice de etilen glicol și 10 până la 100 grupări eterice de propilen glicol, astfel de compuși conțin, de obicei, 1 până la 5 unități de etilen glicol pe unitatea de propilenglicol.

Exemple de substanțe tensioactive neionice sunt: nonilfenol, polioxietoxietanoli, eter poliglicolic al uleiului de ricin, aducți

polipropilen/polietilen oxid, tributilfenoxipolietoxietanol, polietilenglicol și actilfenoxipolietoxietanol.

Esterii grași de polioxietilensorbitan, precum polioxietilensorbitan trioleat, sunt, de asemenea, indicați.

Substanțele tensioactive cationice substituente la N, cel puțin un radical alchil având 8 până la 22 atomi de carbon, iar ca substituenți următorii radicali alchil mai mici, benzil sau radicali hidroxialchil mai mici, fiecare dintre ei putând fi halogenat. Sărurile sunt de preferat sub forma de halogenuri metilsulfați sau etilsulfați, de exemplu, clorură de steriltrimetil amoniu sau bromură de benzil *di*-(2-cloretil)-etilamoniu.

Substanțele tensioactive implicate, de obicei, în formulele de condiționare și care pot fi folosite și în compozițiile la care se referă invenția, sunt descrise în următoarele publicații:

- "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", Mc Publishing Corp., Glen Rock, New Jersey, 1988;

- M and J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", vol. I-III, Chemical Publishing Co. New York, 1980-1981;

- Dr. Helmut Stache "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, Munich/Viena, 1981.

Preparatele erbicide conțin, de regulă 0,1 până la 99% în particular, 0,1 până la 15% amestec de substanțe active conținând compusul cu formula (I) și compuși cu formulele (II) până la (XXIV), până la 99% dintr-un adjuvant solid sau lichid și 0 până la 25% în particular 0,1 până la 15% dintr-un "surfactant".

În timp ce compozițiile concentrate sunt preferate ca produse comerciale, utilizatorul final folosește, în general, compozițiile diluate.

Compozițiile pot, de asemenea, să conțină mai mulți adjuvanți ca stabilizatori, de exemplu, uleiuri vegetale, ce pot fi epoxidate (ulei de cocos epoxidat, ulei de rapiță sau de soia), antispumanti, de exemplu, uleiul de silicon, conservanți, regulatori de viscozitate și alte substanțe active pentru realizarea unor efecte speciale.

Rețetele de preparare au, în special, următoarele compoziții:

- *Concentrate emulsionabile:* *procente de masă:*
- Amestec de substanță activă
cu formula (I) cu cel puțin %
una din substanțele active
cu formula (II) la (XXIV) 1-90%, de preferință, 5 - 20%
 - Surfactant 1-30%, de preferință, 10 - 20%
 - Vehicul lichid 5-94%, de preferință, 70 - 85%
- *Pulberi:*
- Amestec de substanță activă
cu formula (I) cu cel puțin
una din substanțele active
cu formula (II) la (XXIV) 0,1-10%, de preferință, 0,1 - 1%
 - Vehicul solid 99,9 - 90%, de preferință, 99,9 - 99%
- Suspensii concentrate:*
- Amestec de substanță activă
cu formula (I) cu cel puțin
una din substanța activă
cu formula (II) la (XXIV) 5-75%, de preferință, 10 - 50%
 - Apă 94-24%, de preferință, 88 - 30%
 - Surfactant 1-40%, de preferință, 2 - 30%
- Pulberi umectabile:*
- Amestec de substanță activă
cu formula (I) cu cel puțin
una din substanțele active
cu formula (II) la (XXIV) 0,5-90%, de preferință, 1 - 80%
 - Surfactant 0,5 - 20%, de preferință, 1 - 15%
 - Vehicul solid 5 - 95%, de preferință, 15 - 90%
- Granule:*
- Amestec de substanță activă cu formula (I) cu cel puțin
una din substanțele active
cu formula (II) la (XXIV) 0,5-30%, de preferință 3 - 15%
 - Vehicul solid 99,5-70%, de preferință, 97 - 85%
- Se prezintă, în continuare, exemple 40 și (II) până la (XXIV) în % procente de
de realizare în care compuși cu formula (I) masă.

Exemplul 1. Pulberi umectabile:	a)	b)	c)	d)
- Amestec de substanță activă cu formula (I) cu cel puțin una din substanțele active cu formula (II) la (XXIV)	10%	20%	5%	30%
- Lignosulfonat de sodiu	5%	5%	5%	3%
- Laurilsulfat de sodiu	3%	-	3%	-
- Diizobutilnaftalin sulfonat de sodiu	-	6%	-	6%
- Octilfenol polietilenglicol eter (7-8 moli de etilenoxid)	-	2%	-	2%
- Silice fin divizată	5%	27	5%	27
- Caolin	67%	-	67%	-

Amestecul de substanță activă se omogenizează bine cu adjuvanți și se mărunțește complet într-o moară potrivită.

Exemplul 2. Emulsii concentrate:

	a)	b)	c)
- Amestec de substanță activă cu formula (I) cu cel puțin una din substanțele active cu formulele de la (II) la (XXIV)	5%	5%	12%
- Octilfenolpolietilenglicol eter (4-5 moli de etilen oxid)	3%	3%	3%
- Dodecilbensensulfonat de calciu	3%	3%	3%
- Ulei de ricin eterificat cu poliglicol (36 moli de etilenoxid)	4%	4%	4%
- Ciclohexanonă	30%	30%	31%
- Amestec de xileni	50%	35%	35%

Emulsiile de orice concentrație pot fi 15 cu apă.
preparate din aceste concentrate prin diluare

Exemplul 3. Pulberi:

	a)	b)	c)	d)
- Amestec de substanță activă cu formula (I) cu cel puțin una din substanțele active cu formulele de la (II) la (XXIV)	2%	4%	2%	4%
- talc	3%	4%	4%	8%
- caolin	95%	92%	94%	88%

Pulberi bune pentru aplicare se obțin 25 activă cu substanțele vehicul și mărunțirea
prin amestecarea amestecului de substanță amestecului într-o moară potrivită.

Exemplul 4. Granule extrase:

	a)	b)	c)
- Amestec de substanță activă cu formula (I) cu cel puțin una din substanțele active cu formulele de la (II) la (XXIV)	5%	3%	5%
- Lignosulfonat de sodiu	2%	2%	2%
- Carboximetilceluloza	1%	1%	1%
- Caolin	87%	87%	77%

Amestecul de substanță activă este 35 cu apă. Acest amestec este extras și apoi
omogenizat cu adjuvanți, măcinat și umezit uscat într-un curent de aer.

Exemplul 5. Granule acoperite:

	a)	b)
- Amestec de substanță activă cu formula (I) cu cel puțin una din substanțele active cu formulele de la (II) la (XXIV)	1,5%	3%

- Polietilenglicol (MW 200) 3%
- caolin 94%

Amestecul de substanță activă fin 5
mărunțită este aplicată uniform, într-un
malaxor, pe caolinul umezit cu polie-

Exemplul 6. *Suspensii concentrate:*

- Amestec de substanță activă cu
formula (I) cu cel puțin una din
substanțele active cu formula
de la (II) la (XXIV) 20%
- Etilenglicol polietoxilat 10%
- Nonilfenol (15 moli de etilenglicol) 6%
- Lignisulfonat de sodiu 10%
- Carboximetilceluloză 1%
- Soluție apoasă de formaldehidă 37%..... 0,2%
- Ulei de silicon sub formă de emulsie
apoasă de concentrație 75%..... 0,8%,
- Apă 32%

Amestec de substanță activă fin 20
măcinată se amestecă înit cu adjuvanții. Se
obține astfel o suspensie concentrată din
care se prepară suspensii de concentrație
dorită prin diluare cu apă.

Adesea este mai practic de formulat 25
individual substanța activă cu formulele (I)
și partenerii săi de amestec cu formulele (II)
până la (XXIV) și apoi să se combine
acestea în proporția dorită în apă într-un vas
de amestec, înaintea aplicării în aplicator. 30

Teste biologice

Un efect sinergetic se obține
întotdeauna când acțiunea combinației de
substanțe active conținând compusul cu
formula (I) și cel puțin unul din compușii cu 35
formule de la (II) la (XXIV) este mai mare
decât suma acțiunilor substanțelor active
aplicate individual. Acțiunea erbicidă
estimată pentru o combinație dată ce cel
puțin două erbicide poate fi calculată după 40
cum urmează (cf. Colby, S.R. "Calculating
sinergetic and antagonistic response of
herbicide Combinations", Weeds 15, pp 20-
22, 1967):

tilenglicol. Se obțin astfel granule acoperite
nepulverulente.

a)	b)
20%	20%
10%	10%
6%	6%
10%	10%
1%	1%
0,2%	0,2%
0,8%,	0,8%
32%	12%

$$Ae = X + \frac{Y (100 - x)}{100}$$

X = Procentul de inhibare a creșterii la
tratamentul cu compusul de formula (I) la o
doză de verificare de (p) kg la hectar
comparativ cu o probă netratată.

Y = Procentul de acțiune erbicidă la
tratamentul cu cel puțin un compus cu
formula de la (II) la (XXIV) la o doză de
(q) kg la hectar în comparație cu lotul
netratat.

Ae = Acțiunea erbicidă așteptată
(procentul de inhibare a creșterii
comparativă cu lotul netratat) după
tratamentul cu compușii cu formula (I) și
(II) până la (XXIV) la o doză de aplicare de
(p+q) kg substanță activă la hectar.

Dacă acțiunea observată este mai
mare decât valoarea (Ae) estimată, atunci
este prezent un efect sinergetic.

Efectul sinergetic al combinațiilor de

substanță activă cu formula (I) cu substanțe active cu formula (II) la (XXIV) este demonstrată în următoarele exemple:

Exemplul B₁ : Descrierea testului pentru aplicare după răsărire. Semințele plantelor testate sunt semănate în cutii de plastic care conțin 0,5 l de pământ de câmpie sterilizat, în seră. După răsărire, plantele sunt stropite cu o dispersie apoasă dintr-o combinație de substanță activă, când acestea au dezvoltat 4-5 frunze. Doza de aplicare a substanței este ajustată printr-o diluare potrivită a concentratului 55 ml de dispersie preparată dintr-o emulsie concentrată (exemplul 2) este stropită la 2 m². Plantele testate sunt apoi cultivate în sere și udate zilnic. După 3 săptămâni, acțiunea erbicidă este evaluată în comparație cu un lot martor netratat. Procentajul de inhibiție a creșterii în comparație cu lotul martor (netratat) se înregistrează. Următoarea scală lineară se folosește ca bază de calcul:

100% = plante moarte

50% = acțiune medie

0% = ca lotul martor (netratat)

Exemplul B₂ : Acțiunea erbicidă sinergetică pentru orez nedecorticat. Plantele testate sunt semănate sau transferate în vase de plastic în care se găsește pământ de câmpie umezit și sterilizat. Trei zile după semănat, nivelul apei este crescut cu 2 cm deasupra nivelului solului și se aplică substanțele active în apa acumulată. Doza de aplicare a substanțelor active este ajustată printr-o diluare potrivită

a concentratului preparat dintr-o emulsie concentrată (exemplul 2) și apă. Plantele testate sunt cultivate în continuare în seră, cu udare zilnică și condiții optime de creștere, la temperatura de 25-30°C. După 3 săptămâni acțiunea erbicidelor este evaluată în comparație cu un lot martor. Reducerea procentului biomasei în comparație cu lotul netratat se înregistrează. Următoarea scară lineară se folosește ca bază de calcul :

100% = plante moarte

50% = acțiune medie

0% = lotul netratat

Rezultatele comparației sunt înregistrate în tabelele 1, 2 și 3, împreună cu valoarea estimată pentru (Ae), calculată cu formula Colby. Se prezintă formula numerelor substanțelor active folosite, în special, doza de aplicare a acestora (g de substanță activă la hectar) și buruienile tratate.

Tabelele se referă în mod special la următoarele:

Tabelul 1 : Testările la porumb cu *Chenopodium polispernum*, *Poligonum convolvulus*, *Amaranthus retroflexus*, *Solanum nigrum* și *Ipomea purpurea*, prin metoda după răsărire.

Tabelul 2 : Testările la cereale cu *Chenopodium album* și *Laminium purpureum*, prin metoda după răsărire.

Tabelul 3 : Testările la orez cu *Echinochloa crusgalli*, *Sagittaria pygmaea* și *Cyperus serotinus*, prin aplicarea în apă de irigație (orez transplantat).

Nr. comp.	Doze de aplicare (g.substanță activă/ha)	Buruiana <i>Chenopodium polispernum</i>	Ae (valoarea estimată)
(1)	(2)	(3)	(4)
I V I + V	10 120 10 + 120	55 100	55
I IX I + IX	20 1000 20+1000	50 0 90	50
		<i>Polygonum convolvulus</i>	
I II I + II	10 125 10+125	30 0 100	30
I VIII I + VIII	5 250 5+250	0 0 100	0
I VII I + VII	5 250 5+250	0 0 99	0
I IV I + IV	10 4 10+4	30 0 95	30
I XII I+XII	10 500 10+500	30 70 85	79
I X I+X	10 15 10+15	30 0 85	30
I XI I+XI	10 5 10+5	30 0 85	30

Tabelul 1 (continuare)

(1)	(2)	(3)	(4)
I VI I+VI	5 500 5+500	0 0 85	0
		<i>Solanum nigrum</i>	
I III I+III	10 250 10+250	0 0 98	0
		<i>Ipomoea purpurea</i>	
I X I+X	20 15 20+15	65 0 85	65

Tabelul 2

(1)	(2)	(3)	(4)
		<i>Chenopodium album</i>	
I XIII I + XIII	2,5 2,5 2,5 + 2,5	75 0 85	75
		<i>Lamium purpureum</i>	
I XIV I + XIV	2,5 125 2,5 + 125	55 0 80	55

Tabelul 3

Nr. comp.	Doze de aplicare (g.substanță activă/ha)	Buruiana Echinochloa crus- galli (%)	Ae (valoare estimată)
(1)	(2)	(3)	(4)
I XIX I+XIX	8 500 8+500	0 60 97	60
I XXI I+XXI	15 125 15+125	25 75 99	81

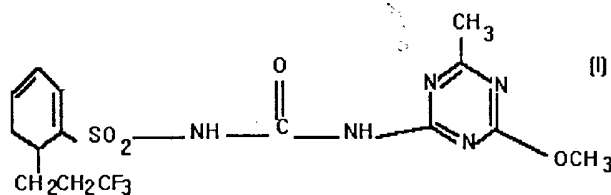
Tabelul 3 (continuare)

(1)	(2)	(3)	(4)
I XVIII I+XVIII	8 60 8+60	0 80 90	80
I XVII I+XVII	15 60 15+60	25 70 95	78
		<i>Sagittaria pygmaea</i>	
I XXII I+XXII	8 125 8+125	89 0 98	89
I XV I+XV	8 4 8+4	89 35 97	93
		<i>Cyperus serotinus</i>	
I XVI I+XVI	30 4 30+4	50 35 95	68
I XX I+XX	8 1000 8+1000	27 0 97	27

Aceleași rezultate se obțin când 40 substanțele testate cu formula (I) și formulele de la (II) până la (XXIV) sunt condiționate în conformitate cu exemplele 1...3 până la 6.

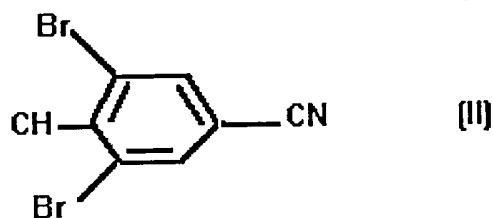
Revendicări

1. Compoziție ierbicidă sinergetică, caracterizată prin aceea că este constituită dintr-un component I: N-/2-(3,3,3-trifluoropropil)-fenilsulfonil/-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-uree, cu formula I:



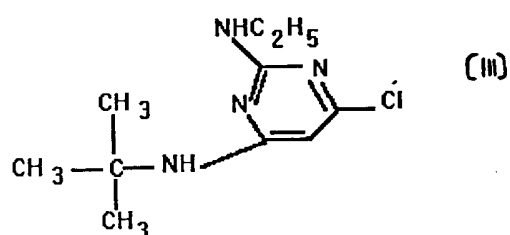
și cel puțin una din următoarele componente: 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitril, cu formula II:

35

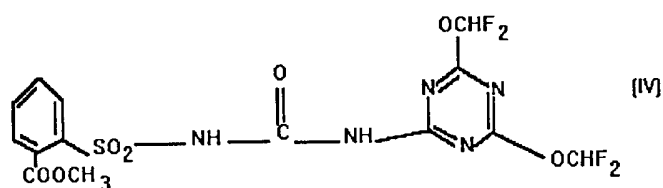


36

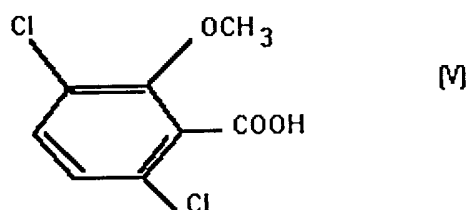
2-*tert*-butil-4-cloro-6-etilamino-1,3,5-triazină,
cu formula III:



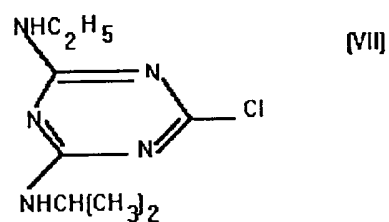
N-2-(metoxycarbonil)-fenilsulfonil/-N'-(4,6-bis-difluorometoxipirimidin-2-il)-uree, cu formula IV:



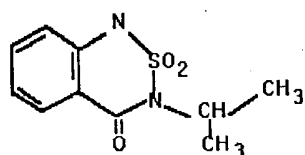
acid 3,6-dicloro-2-metoxibenzoic, cu formula
V:



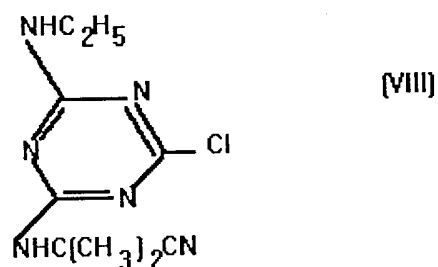
2-cloro-4-etilamino-6-izopropilamino-
1,3,5-triazină cu formula VII:



3-izopropil-(1H)-benzo-2,1,3-triadiazin-4-ona
-2,2-dioxide, cu formula VI:



2-cloro-4-(1-ciano-1-metiletilamino)-6-etila
mino-1,3,5-triazina, cu formula VIII:

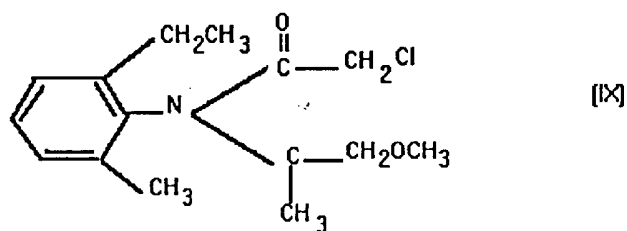


109806

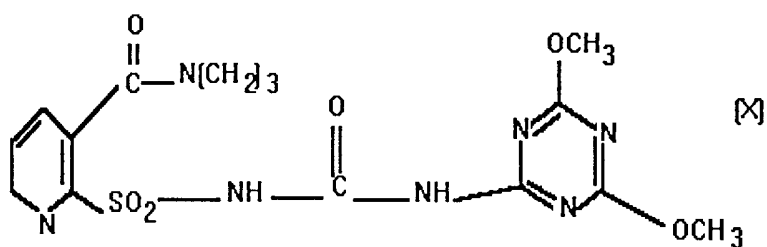
37

38

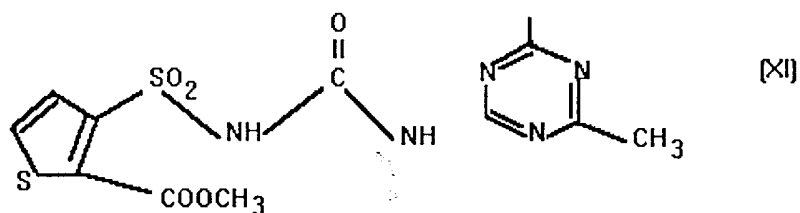
2-cloro-6'-etil-N-(2-metoxi-1-metil-etil)aceto-o-toluidida, cu formula IX:



N-/3-dimetilaminocarbonil-2-piridilsulfonil/-N'-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-uree, cu formula X:



N-/2-metoxycarbonil-/3-tiofenilsulfonil-N'-(4-metil-6-metoxi-1,3,5-triazin-2-il)-uree, cu formula XI:

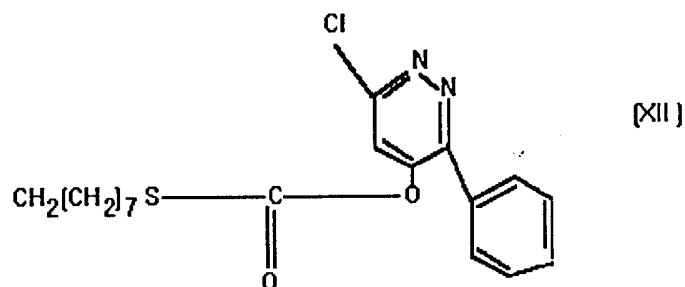


109806

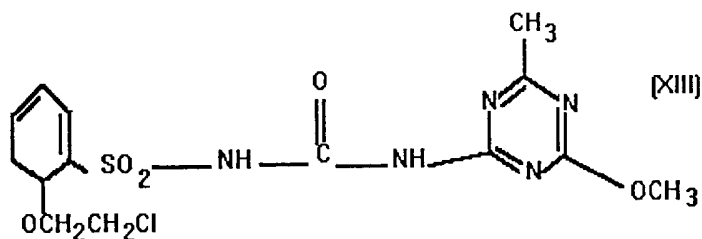
39

40

6-cloro-3-fenilpiridazin-4-il S-octiltiocarbonat, cu formula XII:

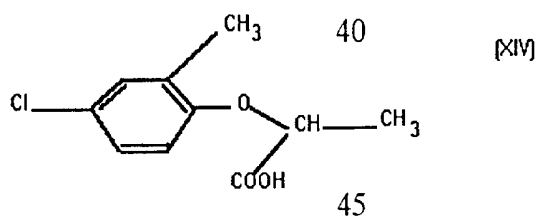


N-/2-(2-cloroetoxi)-fenilsulfonil/-N'-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-uree, cu formula XIII:

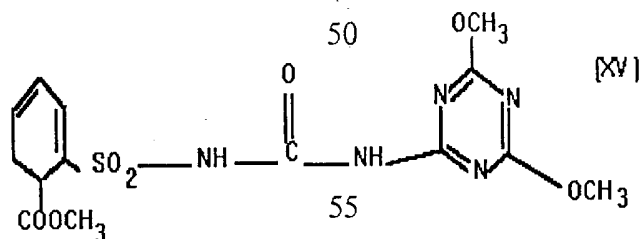


35

acid (RS)-2-(4-cloro-O-toluoloxi)-propionic, cu formula XIV:



N-/2-(2-metoxietoxi)-fenilsulfonil/-N'-(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)-uree, cu formula XV:

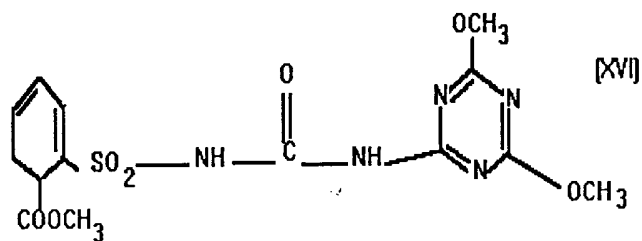


109806

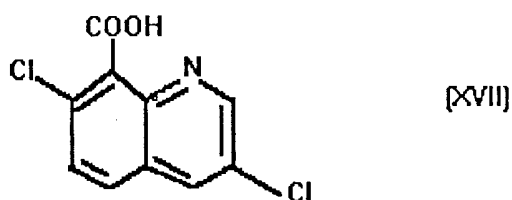
41

42

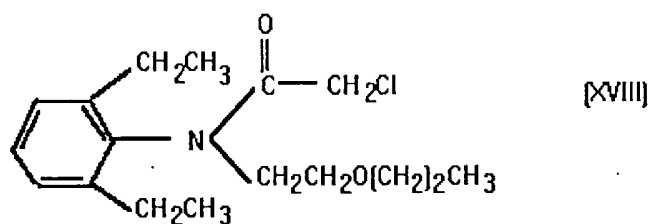
N-2-(metoxycarbonil)-fenilsulfonil/-N'-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-uree, cu formula XVI:



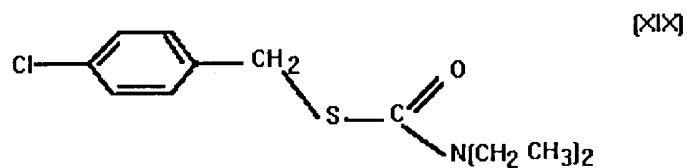
acid 3,7-dicloro-8-chinolin carboxilic, cu formula XVII:



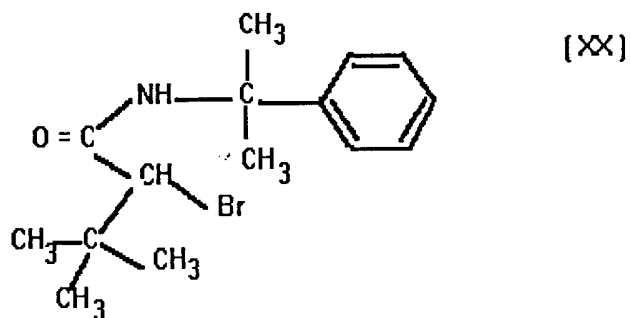
2-cloro-2', 6'-dimetil-N-(2-propoxietil)-acetanilide, cu formula XVIII):



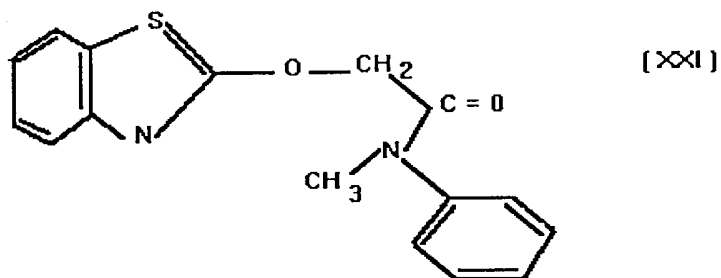
S-4-clobenzil dietiltiocarbamat, cu formula XIX:



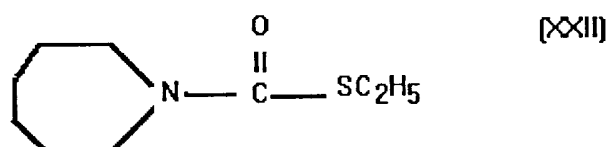
(RS)-2-bromo-3,3-dimetil-N'-(1-metil-1-fenil-etil)-butiramida, cu formula XX:



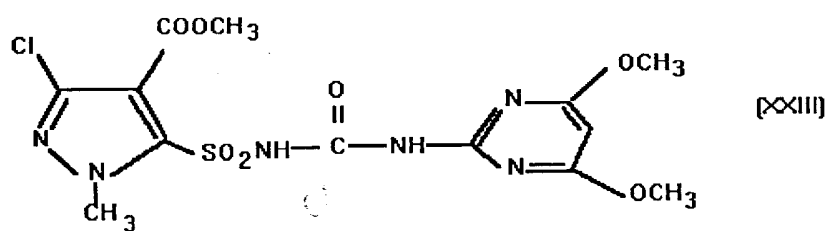
2-(1,3-benzotiazol-2-iloxi)-N-metilacetamida, cu formula XXI:



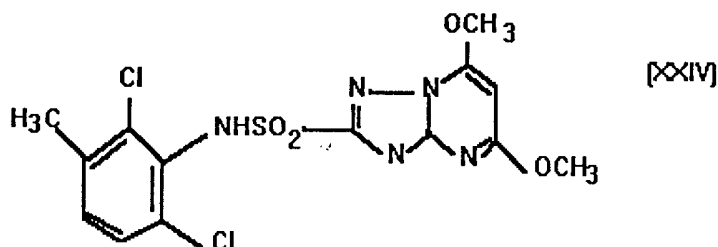
S-etil N,N-hexametilen tiocarbamat, cu formula XXII:



substanță activă, cu formula XXIII:



Substanță activă, cu formula XXIV:



raportul între componente fiind 1 : 0,05 până la 1 : 200.

2. Compoziție erbicidă sinergetică, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-un compus, cu formula (I) și cel puțin o substanță activă, cu formula II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII sau XXIV.

3. Compoziție erbicidă sinergetică, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-un compus, cu formula (I) și cel puțin o substanță activă, cu formula II, III, IV, XXIII sau XXIV.

4. Compoziție erbicidă sinergetică, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-un compus, cu formula (I) și cel puțin o substanță activă, cu

formula XIII, XIV sau XXIV.

5. Compoziție erbicidă sinergetică, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** este constituită dintr-un compus, cu formula (I) și cel puțin o substanță activă, cu formula XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII sau XXIII.

6. Metodă pentru controlul plantelor nedorite în culturi de plante utile, cum sunt culturile de sorg, cereale, orez și în special porumb, care acționează în culturile de plante sau habitatul lor, **caracterizată prin aceea că** acele culturi de plante utile se tratează cu compozițiile erbicide sinergetice din revendicarea 1, în doze de aplicare care corespund cu o cantitate totală de 0,01 până la 2 kg de substanță activă la hectar.

Președintele comisiei de invenții: **chim. Ștefan Rodica**
Examinator: **ing. Orășeanu Cornelia**