

(19)



SUOMI - FINLAND  
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 822341 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21)	Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application	822341
(51)	Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification C07C127/22 A01N 47/34	
(22)	Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date	01.07.1982
(23)	Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date	01.07.1982
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public	07.01.1983
(43)	Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date	12.06.2019
(32) (33) (31)	Etuoikeus - Prioritet - Priority	
	06.07.1981 US 280743	08.04.1982 US 366884

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • Eli Lilly and Company**, 307 East McCarty Street, Indianapolis, Ind. 46206, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Burow, Kenneth Wayne Jr.**, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)  
**2 • Johnson, George William**, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab**, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Bentsoyylifenyyliureajohdannaisia koskeva tai niihin liittyvä parannus.**  
**Förbättringar i och för benzoylfenylureaderivat.**

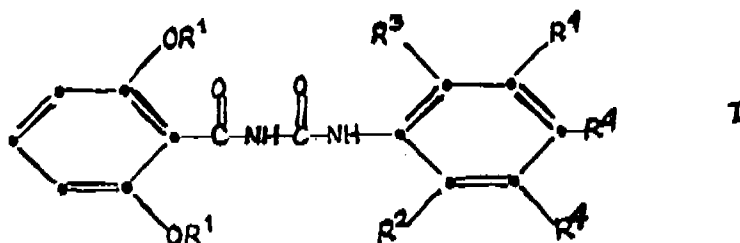
Bentsoyylifenyylureajohdannaisia koskeva tai niihin  
liittyvä parannus

Tämä keksintö ryhmää uusia l-substituoituja bentsoyyl-  
5 li-3-substituoituja fenyyliureayhdisteitä, joiden on havait-  
tu olevan herbisidejä.

Herbisidien käyttöä haitallisten kasvien kasvun val-  
vontaan on tutkittu paljon useita vuosia. Tällaisella val-  
vonnalla on suuri taloudellinen hyöty monissa tapauksissa  
10 maataloudessa. Tällaisten kemikaalien jatkuvaan käyttöön  
liittyy kuitenkin monia ongelmia, joihin kuuluvat ympäris-  
tön saastuminen, viljelyskasvien kestokyky, rikkaruohojen  
vastustuskyky sekä taloudelliset seikat. Siten etsitään  
yhä uusia herbisidejä, jotka ovat taloudellisia, ja jotka  
15 ovat selektiivisesti myrkyllisiä haitallisille kasveille.

Aiempien julkaisujen mukaan l-bentsoyylil-fenyyli-  
ureat ovat käyttökelpoisia herbisideinä. Pillon et al.,  
US-patenttijulkaisu 3 384 473, kuvaavat erilaisten l-fenyyli-  
li-3-bentsoyylureayhdisteiden käyttöä herbisidisinä ainei-  
20 na. Lehureau et al., US-patenttijulkaisu 3 342 586, kuvaa-  
vat laajasti ureayhdisteitä, jotka ovat herbisidisesti ak-  
tiivisia, mutta heidän mukaansa vain l-fenyyli-3-alkanoyyli-  
ureat muodostavat edullisen yhdisteryhmän. US-patentti-  
julkaisu 4 166 124 ja NL-patenttijulkaisu 7 105 350 sisältä-  
vät lukuisia l-(2,6-dihalobentsoyylil)-3-fenyyliureayhdis-  
teitä, jotka vaikuttavat insektisidisesti.

Tämä keksintö koskee yhdistettä, jonka kaava on (I)



35 jossa molemmat ryhmät R<sup>1</sup> ovat samoja ja metyylejä tai etyy-  
lejä; ja silloin, kun R<sup>2</sup> ja R<sup>3</sup> ovat samoja ja metokseja,

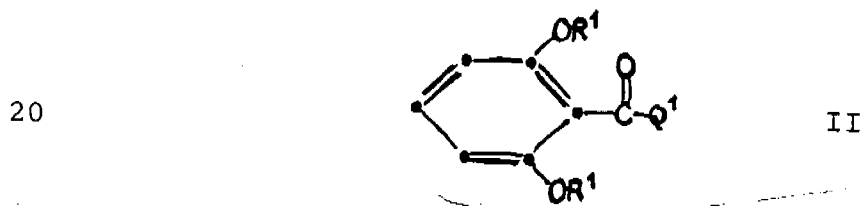
*NL. keksintö  
herbisidi  
25  
2. 3. 1980*

klooreja tai bromeja, kaikki  $R^4$ -ryhmät ovat vetyjä; tai silloin, kun toinen ryhmistä  $R^2$  ja  $R^3$  on fluori, toinen on vety ja kaikki  $R^4$ -ryhmät ovat vetyjä; tai silloin, kun molemmat ryhmät  $R^2$  ja  $R^3$  ovat fluoreja, kukin ryhmistä  $R^4$  on toisistaan riippumatta fluori tai vety.

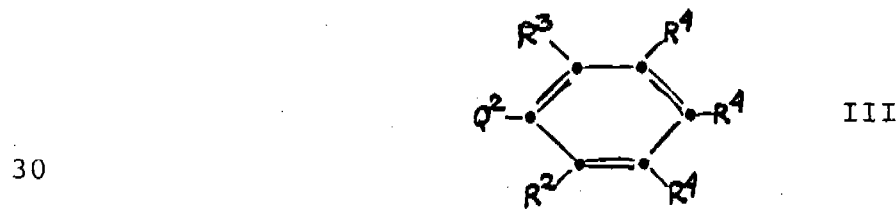
Edullinen ryhmä kaavan (I) mukaisia yhdisteitä on sellainen, jossa  $R^1$  on metyyli ja sekä  $R^2$  että  $R^3$  ovat fluoreja.

Tämä keksintö koskee myös herbisidistä menetelmää tällaisten uusien yhdisteiden ja tällaisia yhdisteitä sisältävien valmisteiden käyttämiseksi sekä menetelmää uusien yhdisteiden valmistamiseksi.

Kaavan (I) mukaiset 2,6-dialkoksibentsoyylifenyyliureat valmistetaan alalla yleisesti tunnetuilla menetelmillä. Menetelmässä annetaan 2,6-dialkoksibentsoylyhdisteen, jonka kaava on (II)



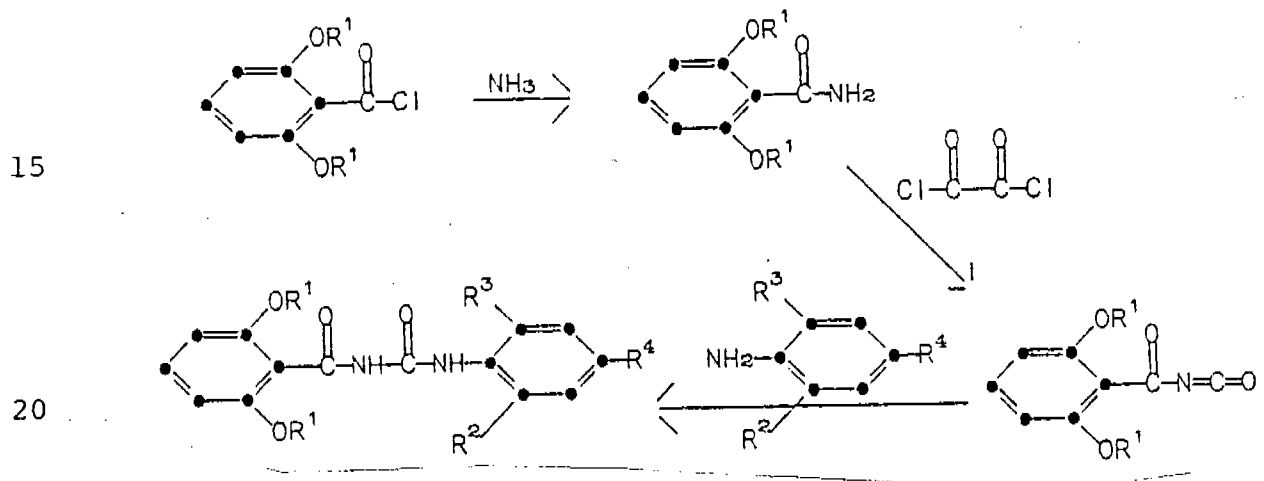
jossa  $R^1$  on edellä määritelty, reagoida substituoidun bentseenin, jonka kaava on (III)



jossa  $R^2$ ,  $R^3$  ja  $R^4$  ovat edellä määriteltyjä, ja jossa toinen yllä olevista ryhmistä  $Q^1$  ja  $Q^2$  on  $-NH_2$  ja toinen isosyanaatti, kanssa.

35

Edulliseen valmistusmenetelmään sisältyy 2,6-dialkoksibentsoyili-johdannaisen reaktio vedettömän ammoniakkin kanssa vastaavaksi bentsamiiniksi. Bentsamiinin annetaan sitten reagoida oksalyyli-kloridin kanssa, jolloin saadaan kaavan (II) mukainen 2,6-dialkoksibentsoyili-isosyanaatti, jossa  $Q^1$  on isosyanaatti, ja jonka annetaan reagoida sopivasti substituoidun kaavan (III) mukaisen bentseenin, jossa  $Q^2$  on amino, kanssa, jolloin saadaan vastaava kaavan (I) mukainen 1-(2,6-dialkoksibentsoyili)-3-(substituoitu fenyyli)urea. Seuraava reaktiokaavio kuvaa tätä menetelmää:



jossa  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  ja  $R^4$  ovat edellä määritellyt ja X on halo-

O

25 geeni, hydroksi,  $C_{1-6}$ -alkoksi tai  $O-C-C_{1-6}$ -alkyyli.

Reaktion viimeinen vaihe tehdään yleensä soveltuvassa liuottimessa ja inertissä suojakaasussa, kuten typesä. Reagenssien lisäämiseen soveltuva lämpötila voi olla  $0 - 30^{\circ}C$ , edullisesti  $10 - 25^{\circ}C$ , kun  $Q^1$  on isosyanaatti, ja edullisesti  $25 - 100^{\circ}C$ , kun  $Q^1$  on amino. Soveltuvia liuottimia ovat etyyliasettaatti, bentseeni ja useimmat halogenoidut liuottimet, joista metyleenikloridi, 1,2-dikloorietaani ja kloroformi ovat edullisia.

35 Reagenssien lisäämisen jälkeen reaktioseoksen lämpötila nostetaan tavallisesti noin  $20^{\circ}C$ :sta noin  $40^{\circ}C$ :een.

Silloin, kun  $Q^1$  on amino, mukana voi olla mahdollisesti tertiääristä amiiniemästä, kuten trietyyliamiinia tai pyridiiniä. Reaktioseos käsitellään sitten tavanomaisin menetelmin. Tyypillisesti joko saostunut kiinteä aine kerätään tai liuotin poistetaan alipaineessa. Jos liuotin pitää poistaa, saatava tuote lietetään soveltuvaan liuottimeen, tavallisesti alkoholiin, ja kiinteä aine kerätään. Tuote voidaan puhdistaa vielä uudelleen kiteyttämällä tai pylväs-kromatografian avulla.

10           Lähtöaineina käytettävät substituoidut aniliinit ja happokloridit ovat joko kaupallisesti saatavia tai helposti valmistettavissa tunnetuilla menetelmillä.

          Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden valmistuksessa käytettävien lähtöaineiden tyypillistä valmistusta kuvataan seuraavissa esimerkeissä.

15           2,6-dimetoksibentsamidi

          200 g 2,6-dimetoksibentsoylikloridia lisättiin dietyylieetteriin (2,5 l), ja liuos jäädytettiin  $5^{\circ}\text{C}$ :een typen alla. Typpi poistettiin ja kaasumaista  $\text{NH}_3$ :a johdettiin liuoksen läpi pitäen lämpötila  $5 - 10^{\circ}\text{C}$ :na. Sekoitusta jatkettiin 1 h, minä aikana lämpötilan annettiin kohota noin  $25^{\circ}\text{C}$ :een; liuoksen pH oli 9,0. Kiinteät aineet erotettiin suodattamalla ja lietettiin veteen (2 l), vesilietteen pH säädettiin arvoon 8,0 ammoniumhydroksidin avulla. Kiinteät aineet erotettiin jälleen suodattamalla, pestiin vedellä ja kuivattiin. Saanto oli 167 g (92 %). Tuote oli soveltuva käytettäväksi seuraavassa vaiheessa.

25           2,6-dimetoksibentsoyli-isosyanaatti

          167 g 2,6-dimetoksibentsamidia lietettiin tolueniin (2 l) typpi suoja-kaasuna. Tähän liuokseen lisättiin 145 g oksalylikloridia tunnin aikana. Liuos lämmitettiin  $60^{\circ}\text{C}$ :een ja pidettiin tässä lämpötilassa yön yli. HCl:n annettiin poistua, yrittäen samalla estää vettä kondensoitumasta ja menemästä reaktioseokseen. Typeä johdettiin pinnan alle kaasunjohtoputken avulla samalla, kun reaktio-

seos kuumennettiin refluksoitumispisteeseen (noin 100°C), ja pidettiin siinä 1,5 h. Reaktioseoksen annettiin jäähtyä noin 30°C:een jatkaen sekoitusta. Liuos suodatettiin piimaan läpi typpi suojakaasuna, ja liuotin poistettiin alipaineessa. Saanto oli 185 g (97 %). Öljy säilytettiin typen alla.

Käyttäen lähtöaineina soveltuvaa 2,6-dialkoksibentsoyyli-isosyanaattia ja substituotua aniliinia voidaan valmistaa kaavan (I) mukaisia yhdisteitä. Seuraavissa esimerkeissä on tyypillisiä tällaisia yhdisteitä:

Esimerkki 1

2-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,6-dikloorifenyyli)-urea

16,2 g 2,6-dikloorianiliinia liuotettiin 1,2-dikloorietaaniin (200 ml) typen alla noin 25°C:ssa. Tähän lisättiin 25 g 2,6-dimetoksibentsoyyli-isosyanaattia 1,2-dikloorietaanissa (25 ml) ja liuos lämmitettiin 40°C:een ja pidettiin tässä lämpötilassa 2 h lisäyksen päättymisen jälkeen. Dietyylieetterissä ajettu silikageeliohutlevy osoitti, ettei 2,6-dikloorianiliinia ollut jäljellä. Liuotin poistettiin alipaineessa ja jäännös lietettiin metanoliin. Kiinteä aine kerättiin ja pestiin metanolilla. Saanto oli 26,5 g (72 %).

Alkuaineanalyysi,  $C_{16}H_{14}Cl_2N_2O_4$

Laskettu: C, 52,02; H 3,82; N 7,59

Saatu: C, 51,81; H 3,69; N 7,36.

NMR

$\delta$	multiplisiteetti	ryhmä
3,8	s, 6H	2, OCH <sub>3</sub>
6,7	d, 2H	renkaiden p-H
7,4	m, 4H	renkaiden 4-H
10,1	s, 1H	NH
10,9	s, 1H	NH

Esimerkki 2

1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,6-difluorifenyyli)-urea

60 g 2,6-difluorianiliinia liuotettiin metyleeni-

kloridiin (1500 ml) ja jäädytettiin 10°C:een, Typpi suo-  
 jakaasuna lisättiin pisaroittain 90 g 2,6-dimetoksibentso-  
 yyli-isosyanaattia metyleenikloridissa (200 ml). Seosta  
 sekoitettiin 25°C:ssa kolme tuntia. Kiinteä aine kerättiin  
 5 ja pestiin vedellä. Suodos haihdutettiin kuiviin, ja li-  
 sätettiin 150 ml dietyylieetteriä ja 150 ml etanolia. Kiin-  
 teä aine kerättiin jälleen. Saanto oli 89,0 g (60%).  
 Sp. = 199-200°C.

Alkuaineanalyysi,  $C_{16}H_{14}F_2N_2O_4$

10 Laskettu: C, 57,15; H, 4,20; N, 8,33  
 Saatu: C, 57,20; H, 4,36; N, 8,33.

Seuraavat yhdisteet valmistettiin esimerkin 2 mukai-  
 sest.

15 Esimerkki 3

1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,6-dimetoksifenyyli)-  
 urea

Sp. = 208-210°C.

Alkuaineanalyysi,  $C_{18}H_{20}N_2O_6$

20 Laskettu: C, 59,99; H, 5,59; N, 7,77;  
 Saatu: C, 59,70; H, 5,39; N, 7,63.

Esimerkki 4

25 1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,4,6-trifluorifenyy-  
 li)urea

Sp. = 202-203°C.

Alkuaineanalyysi,  $C_{16}H_{13}F_3N_2O_4$

Laskettu: C, 54,24; H, 3,70; N, 7,91;  
 30 Saatu: C, 54,50; H, 3,81; N, 8,21.

Seuraava yhdiste valmistettiin esimerkin 1 mukaisesti:

Esimerkki 5

35 1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,3,5,6-tetrafluori-  
 fenyyli)urea

Sp. = 183,5 - 187°C.

Alkuaineanalyysi,  $C_{16}H_{12}F_4N_2O_4$

Laskettu: C, 51,62; H, 3,25; N, 7,53;  
 Saatu: C, 51,44; H, 3,29; N, 7,64.

Esimerkki 6

1- (2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,6-difluorifenyyli)-  
urea

5 9,4 g 2,6-difluorifenyyli-isosyanaattia liuotettiin  
100 ml:aan dioksaania. Liuokseen lisättiin 9,9 g 2,6-  
dimetoksifenyylikarboksamidia. Reaktioseosta kuumennet-  
tiin palautusjäähdyttään noin 16 h, sitten jäähdytettiin  
huoneen lämpötilaan. Muodostunut saostuma heitettiin pois.  
10 Suodos haihdutettiin kuiviin ja kiteytettiin uudelleen  
metanolista halutun tuotteen saamiseksi. Saanto 2,83 g,  
sp. 195-196°C.

Alkuaineanalyysi,  $C_{16}H_{14}F_2N_2O_4$

Laskettu: C, 57,15; H, 4,20; N, 8,33; F, 11,30;

15 Saatu: C, 57,08; H, 4,02; N, 8,11; F, 11,20;

IR, NMR ja massaspektri arvot vastasivat esimerkissä 2  
valmistetun yhdisteen vastaavia arvoja.

20 Uusilla kaavan (I) mukaisilla yhdisteillä in havaittu  
olevan käyttökelpoinen herbisidinen monien erilaisten rik-  
karuhojen vastainen vaikutus sekä ennen niiden ilmaantu-  
mista että sen jälkeen. Yhdisteet voidaan levittää kas-  
veille suoraan niiden ollessa nuoria, mutta on edullista  
levittää ne maahan ennen kasvien ilmestymistä. Yhdisteet  
25 voidaan joko sekoittaa maahan tavanomaista levy- tai ha-  
ravalaitetta käyttäen ennen halutun viljelyskasvin kylvöä,  
tai levittää maan pinnalle ennen kasvien itämistä. Jälkim-  
mäisessä tapauksessa yhdisteiden annetaan vain uuttua maa-  
perään sateen tms. avulla. Kaavan (I) mukaisilla yhdis-  
30 teillä vaikutus monia erilaisia rikkakasveja vastaan,  
joihin kuuluvat mm.:

	jauhosavikka	<i>Chenopodium album</i>
	viherrevonhätä	<i>Amaranthus retroflexus</i>
	sappiruoho	<i>Xanthium orientale</i>
	marunatuoksukki	<i>Ambrosia artemisiifolia</i>
5	hulluruoho	<i>Datura stramonium</i>
	päivänsini	<i>Ipomoea purpurea</i>
	verihirssi	<i>Digitaria sanguinalis</i>
	kananhirssi	<i>Echinochloa crusgalli</i>
	sinappi	<i>Brassica juncea</i>
10	viherpantaheinä	<i>Setaria viridis</i>
	villikaura	<i>Avena sativo</i>
	samettilehti	<i>Abutilo theophrasti</i>
	zinnia	<i>Zinnia elegans</i>
	portulakka	<i>Portulaca oleracea</i>
15	malvalaji	<i>Sida spinosa</i>
	syyskirssi	<i>Panicum dichotomiflorum</i>
	rusokkilaji	<i>Bidens frondosa</i>
		<i>Eclipta juncea</i>
	rikkapuntarpää	<i>Alopecurus myosuroides</i>
20	kierumatara	<i>Galium aparine</i>
	kamomillasaunio	<i>Matricaria chamomilla</i>
	vesiheinä	<i>Stellaria medica</i>
	tädykelaji	<i>Veronica persica</i>
	mykerökukkaislaji	<i>Acanthospermum hispidum</i>
25	heinälaji	<i>Cenchrus echinatus</i>
	sormihirssilaji	<i>Eleusine indica</i>
		<i>Richardia brasiliensis</i>
	koisolajit	<i>Solanium spp.</i>
30	ja joukko muita kasvilajeja, jotka aiheuttavat haitallista kasvustoa.	

Kaavan (I) mukaisten yhdisteiden on myös havaittu olevan turvallisia useimmille toivotuille kasvilajeille, mikä osoittaa niiden ainutlaatuista selektiivistä vaikutusta. Edustavia esimerkkejä suhteellisen sietokykyisistä kasvilajeista, käytetyn aktiivisen aineen määrästä riippuen, ovat:

	maissi	Zea mays
	vehnä	Triticum aestivum
	riisi	Oryza sativa
	ohra	Hordeum vulgare
5	soijapapu	Glycine max
	puuvilla	Gossypium hirsutum
	durra	Sorghum vulgare c. saccharatum
	herne	Pisum sativum
	sinimailanen	Medicago sativa
10	kurkku	Cucumis sativus
	tomaatti	Lycopersicon esculentum
	maapähkinä	Arachis hypogaea
	sokerijuurikas	Beta vulgaris
	rapsi	Brassica napus
15	kaali	Brassica oleracea capitata
	turnipsi	Brassica rapa

Tämä keksintö koskee myös menetelmää ei-toivotun kasvun kontrolloimiseksi lisäämällä paikkaan, jossa kasvun säätelyä toivotaan, herbisidisesti vaikuttava määrä kaavan (I) mukaista yhdistettä.

"Herbisidisesti vaikuttava määrä" tässä käytettynä tarkoittaa sitä määrää kaavan (I) mukaista yhdistettä, joka joko tappaa rikkaruoholajit, joiden konrtolloimista halutaan, tai estää niiden kasvun. Tämä määrä on yleensä noin 0,056 - noin 16,8 kg bentsooylifenyyliureaa/hehtaari.

Edullisemmin yhdisteitä levitetään noin 0,28 - 8,96 kg/ha. Vaadittava tarkka yhdisteen pitoisuus vaihtelee kontrolloitavan rikkaruoholajin, valmisteen tyyppin, maatyypin, ilmasto-olosuhteiden ja vastaavien tekijöiden mukaan. "Ei-toivottu kasvu" tässä käytettynä tarkoittaa sekä kasveja että kasvin siemeniä, joita on kaavan (I) mukaisella yhdisteellä käsiteltävässä paikassa. Yhdisteet voidaan levittää maahan ei-toivottujen kasvien kontrolloimiseksi selektiivisesti maan kautta tapahtuvan kosketuksen avulla silloin, kun kasvien siemenet ovat itämässä ja taimet nousemassa

pintaan. Niitä voidaan käyttää myös suoraan tappamaan pintaan nousseet rikkaruohot suoralla kosketuksella rikkaruohon maan pinnalla oleviin osiin.

5 Kaavan (I) mukaiset yhdisteet voidaan myös formuloida soveltuvan maanviljelyskäyttöön hyväksyttävän kanto- tai laimennusaineen kanssa. Tällaiset valmisteet sisältävät noin 0,1 - noin 95,0 p-% aktiivista aineosaa, riippuen halutusta koostumuksesta. Suihkutettavat valmisteet ovat edullisia levityksen nopeuden ja taloudellisuuden takia.

10 Kaavan (I) mukaista yhdistettä sisältävät pölytevalmisteet sisältävät tavallisesti noin 0,1 - noin 10 % yhdistettä. Pölytteet valmistetaan sekoittamalla hyvin ja jauhamalla hienoksi yhdiste inertin kiinteän aineen, kuten montmorillonitiittisaven, attapulgiittisaven, talkin, jauhetun laavakiven, kaoliinin tai muun inertin suhteellisen tiheän halvan aineen kanssa.

Useimmat kaavan (I) mukaista yhdistettä sisältävät 20 formulat ovat väkevinä koostumuksina, jotka levitetään suihkuttamalla vesidispersioina tai -emulsioina, jotka sisältävät noin 0,1 - noin 10 % kaavan (I) mukaista yhdistettä. Veteen dispergoituvat tai emulgoituvat koostumukset voivat olla joko kiinteitä, tavallisesti kostuvina jauheina tunnettuja, tai nestemäisiä, tavallisesti tunnettuja emulgoituvina tiivisteinä.

25 Tyypillinen kostuva jauhe muodostuu kaavan (I) mukaisesta yhdisteestä, inertistä kantoaineesta ja pintaaktiivisista aineista huolellisesti sekoitettuna. Aktiivisen yhdisteen pitoisuus on tavallisesti noin 25 - noin 90 painoprosenttia. Inertti kantoaine on tavallisesti attapulgiittisavi, montmorillonitiittisavi, piimaa tai puhdistettu silikaatti. Tehokkaita pinta-aktiivisiä aineita, joita 30 on noin 0,5 - noin 10 p-% kostuvasta jauheesta, ovat sulfonoidut ligniinit, kondensoidut naftaleenisulfonaatit ja alkyylisulfaattit.

35 Tyypillinen emulgoituva tiiviste sisältää noin

12 - noin 720 g kaavan (I) mukaista yhdistettä litrassa nestettä, liuotettuna orgaanisten liuottimien ja emulgaattoreiden seokseen. Orgaaninen liuotin valitaan liuotuskykynsä ja hintansa perusteella. Käyttökelpoisia liuottimia ovat aromaattiset liuottimet, erityisesti ksyleenit ja ras-  
 5 kaat aromaattiset öljyjakeet. Hydrofiilisiä apuliuottimia, kuten sykloheksanonia, ja glykolieettereit, kuten 2-metoksietanolia voi myös olla mukana. Voidaan käyttää myös muita orgaanisia liuottimia, esimerkiksi terpeeniliuottimia ja kerosiinia. Soveltuvia emulgoituviissa tiivisteissä käytettäviä emulgaattoreita ovat alkyylisentseenisulfo-  
 10 naatit, naftaleenisulfonaatit ja ei-ioniset pinta-aktiiviset aineet, kuten polyoksietyleenin alkyylifenoliadditiotuotteet, ja niitä käytetään samanlaisina prosenttiosuuk-  
 15 sina kuin kostuvissa jauheissa.

Kiinteät rakeiset valmisteet ovat käteviä levitettäessä kaavan (I) mukaisia yhdisteitä maahan, ja ne sisältävät aktiivista aineosaa noin 0,1 - 20 p-%. Rakeet sisältävät kaavan (I) mukaista yhdistettä dispergoituna rakeiseen  
 20 inerttiin kantoaineeseen, kuten karkeaksi jauhettuun saveen, jonka hiukkaskoko on noin 0,1 - noin 3 mm. Yhdiste on helppointa lisätä saveen liuottamalla yhdiste halpaan liuottimeen ja lisäämällä liuos lajiteltuun saveen soveltuvassa kiinteiden aineen sekoittimessa.

25 Formuloidut yhdisteet levitetään kasveille maatalouskemiassa tavanomaisesti käytettävillä tavoilla. Suihkutettavat valmisteet on helppo levittää millä tahansa alalla saatavissa olevista suihkuttimista. Itse työntäviä, vetosuuttimella varustettuja ja vetosuihkulaitteita, joista ve-  
 30 teen dispergoituneet valmisteet tulevat ulos kalibroitujen hajoitavien suuttimien kautta, on saatavana, ja ne ovat tehokkaita. On saatavana myös annostelevia levittämiä, joista voidaan levittää tarkasti mitattuja määriä rakeisia valmisteita maahan. Levityslaitteen käyttäjän tarvitsee  
 35 vain säätää laite siten, että siitä tulee ulos sellainen

määrä veteen dispergoitua tai rakeista valmistetta hehtaaria kohden, että saavutetaan haluttu yhdisteen levitysnopeus, ja levittää tämä määrä tasaisesti käsiteltäville kasveille.

5 Seuraavat esimerkit kuvaavat tyypillisiä tämän keksinnön mukaisia herbisidisiä valmisteita.

Kostuvat jauheet

	<u>Aineosa</u>	<u>Pitoisuus (p-%)</u>
	1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-	
10	(2,4,6-trifluorifenyly)urea	50,0
	Igepal, ei-ioninen kostutusaine, GAF Corporation	5,0
	Polyfon O, lignosulfonaatti-dispergointi- aine, Westvaco Corporation	5,0
15	Zeolex 7, saostettu hydratoitu piioksidi- rakenneaine, J.M. Huber Corporation	5,0
	Barden's-savi	35,0
		<hr/> 100,00

20 Aineosat yhdistetään ja jauhetaan hienoksi, jolloin saadaan vapaasti virtaava jauhe, joka voidaan suspentoida veteen levitettäväksi ruiskuttamalla. Mitä tahansa kaavan (I) mukaista yhdistettä voidaan tietenkin käyttää yllä olevassa formulassa.

Vesisuspensio

	<u>Aineosa</u>	<u>Pitoisuus (p-%)</u>
	1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-	
	(2,6-dikloorifenyly)urea	45,00
	Polyfon H, anioninen lignosulfonaatti, kostutus- ja dispergointiaine, West- vaco Corporation	5,00
30	Min-u-gel 200, savityyppinen hyytelöimis- aine, The Floridian Company	2,00
	Antifoam C, vaahdonestoaine, Dow Corning Corporation	0,05
35	Vesi	47,95
		<hr/> 100,00

Yllä olevat aineosat sekoitetaan hyvin keskenään ja jauhetaan huolellisesti soveltuvaksi suspensioksi, joka sitten laimennetaan edelleen vedellä käyttöpaikalla. Mitä tahansa kaavan (I) mukaista yhdistettä voidaan tietenkin käyttää yllä olevassa formulassa.

Pölyte

<u>Aineosa</u>	<u>Pitoisuus (p-%)</u>
1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,3,5,6-tetrafluorifenyyli)urea	5,0
10 Diatomite, piimaa, Witko Chemical Corporation, Inorganic Specialties Division	95,0
	<hr/> 100,00

Bentsoyylifenyylurea ja piimaa sekoitetaan hyvin ja jauhetaan hienoksi jauheeksi, joka on hiukkaskooltaan tasalaatuista (16 - 40  $\mu$ m). Siten muodostettu pölyte voidaan levittää millä tahansa tavanomaisella menetelmällä, esimerkiksi lentokoneesta. Yllä olevassa formulassa voidaan tietenkin käyttää mitä tahansa kaavan (I) mukaista yhdistettä.

20 Rakeet

<u>Aineosa</u>	<u>Pitoisuus (p-%)</u>
1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,3,5,6-tetrafluorifenyyli)urea	5,0
Raskas aromaattinen öljyjae	5,0
25 Florex 30/60 rakeinen savi, The Floridian Company	90,0
	<hr/> 100,00

Herbisidi liuotetaan öljyyn ja ruiskutetaan savirakeille, tyypillisesti sekoittaen, ja formuloidut rakeet seulotaan tasaisen raekoon aikaan saamiseksi. Mitä tahansa kaavan (I) mukaista yhdistettä voidaan tietenkin käyttää yllä olevassa formulassa.

Koe 1

35 Kaavan (I) mukaisilla yhdisteillä on herbisidinen vaikutus. Ensimmäinen herbisidisyysskoe tehtiin käyttäen

tutkittavan yhdisteen pitoisuutta 16,8 kg/ha. Tässä kokeessa hiekka-multa-vakioseos (1:1) steriloidtiin noin 118°C:ssa 24 h autoklaavissa. Steriloinnin jälkeen multa-vakioseos laitettiin erilaisiin astioihin ja tomaatin, verihirssin ja viherrevonhännän siemenet kylvettiin riveihin. Kukin astia lannoitettiin 23-21-17-lannoitteella neljä päivää ennen käsittelyä.

Tutkittavat yhdisteet formuloitiin levitettäväksi liuottamalla 20 mg yhdistettä 2 ml:aan liuotinta. Liuotin valmistettiin lisäämällä 1,174 g Toximul R:a ja 0,783 g Toximul S:a (patentoituja anionisia ja ei-ionisten pintaaktiivisten aineiden seoksia, valmistaja Stepan Chemical Company, Northfield, Illinois) asetoniin (100 ml) ja etanoliin (100 ml). Liuotin/yhdiste-liuos laimennettiin 8 ml:ksi deionisoidulla vedellä. Liuos levitettiin kasvien pintaan nousun jälkeen joihinkin astioihin ja ennen pintaan nousua muihin käyttäen muunnettua DeVilbiss-sumutinta. Pintaan nousun jälkeinen käsittely tehtiin 11 - 13 päivää kylvön jälkeen ja ennen pintaan nousua tehtävä käsittely päivän kuluttua kylvöstä.

Käsittelyn jälkeen astiat siirrettiin kasvihuoneeseen ja kasteltiin tarpeen vaatiessa. Kasvit tarkastettiin 10. - 13. päivänä käsittelyn jälkeen käyttäen käsittelemättömiä kasveja vertailunäytteinä. Herbisidisen vaikutuksen määrä määritettiin arvioimalla käsiteltyjä kasveja asteikon 1 - 5 mukaan. Tällä asteikolla "1" merkitsee ei vahinkoja. "2" on heikkoja vahinkoja. "3" on keskinkertaisia vahinkoja, "4" on vakavia vahinkoja ja "5" merkitsee kasvin kuolemaa tai kasvun alkamattomuutta. Myös erilaisia vahinkotyypppejä, joita esiintyi tutkittavissa lajeissa, merkittiin seuraavasti:

A = lehtien irtoaminen

B = polte

C = kalpeus

35 D = kuolema

- E = epinastia  
F = muodonmuutoksia  
G = tummanvihreä  
I = lisääntynyt kasvu  
5 L = paikallinen kuolio  
N = ei itämistä  
P = purppuranvärinen värimuutos  
R = alentunut itävyys  
S = surkastuminen  
10 U = luokittelematon vahinko

Taulukko I esittää kaavan (I) mukaisten 2,6-dialkoksibentsoyyliurea-yhdisteiden herbisidistä vaikutusta tutkittuna yllä kuvatulla herbisidisyysskojeella.

15

20

25

30

35

35  
30  
25  
20  
15  
10  
5

Taulukko I

Herbisidisyys-esikoe, levitysmäärä 16,8 kg/ha  
 Tutkittava Ennen kasvun alkua Kasvun alun jälkeen Viherrevon-  
 yhdiste, Viherrevon-  
 esim. n:o Tomaatti Verihirssi häntä Tomaatti Verihirssi häntä

1	2RS	1	2RS	1	1	1
2	5N	4RS	5N	5D	1	5D
3	1	1	1	1	1	1
4	5N	1	5N	2S	1	1
5	1	1	1	1	1	1
8	5N	2S	5N	2S	1	1

Koe 2

Joidenkin kaavan (I) mukaisten yhdisteiden herbisidistä vaikutusta tutkittiin edelleen erilaisilla levitysmäärillä kasvihuonekokeessa, joka tehtiin useille lajeille.

5 Kokeessa käytettiin edellä mainittujen lisäksi lukuisia muita rikkaruoho- ja viljelyskasvilajeja määrittäessä tutkittavien yhdisteiden herbisidistä vaikutusta ja selektiivisyyttä. Yhdisteet formuloitiin yllä kuvatulla tavalla, paitsi että noin 4 g/100 ml yhdistettä liuotettiin pinta-

10 aktiivista ainetta sisältävään liuottimeen, ja noin 1 osa orgaanista liuosta laimennettiin 12 osalla vettä ennen levitystä kylvösastioihin. Taulukossa II annetaan herbisidisyyskokeen tulokset ennen kasvun alkua tehdyille levitykselle, kun yhdistettä annettiin 8,96 kg/ha tai vähemmän,

15 kun taas taulukko III sisältää tulokset pintaan nousun jälkeen tehdyille kokeelle levitysmäärän ollessa ainoastaan 8,96 kg/ha.

20

25

30

35

5

01

15

20

25

30

35

## Taulukko II

Ennen kasvun alkua

Tutkittava yhdiste esim. n:o	Levitys- määrä kg/ha	Viljelyskasvit										Rikkaruohot									
		Maissi	Puuvilla	Sotjapapu	Vehnä	Sinimallanen	Sokerijuurikas	Riisi	Kurkku	Tomaatti	Kananhirssi	Jauhosavikka	Verihirssi	Sinappi	Viherravonhanta	Viherpantahelinä	Villikaura	Samettilehti	Hulluruoho	Päivänsini	Zinnia
1	8,96	1	2	1	1		5	1	1	1	1	1	1	2	5	1	1	1	4	3	3
	4,48	1	1	1	1		4	1	3	1	5	1	1	1	5	1	1	1	3	2	3
	2,24	1	1	1	1		4	1	2	1	5	1	1	1	3	1	1	1	3	1	2
	1,12	1	1	1	1		4	1	2	1	4	1	1	1	1	1	1	1	3	1	3
	1,12	1	1	1	1	1	4	3	1	1	4	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1
	0,56	1	1	1	1	1	3	1	1	1	3	1	1	1	3	1	1	1	1	1	2
	0,28	1	1	1	1	1	3	1	1	1	4	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1
2	8,96	2	1	1	1	1	5	1	3	2	5	4	2	2	5	1	1	1	4	4	5
	4,48	3	1	1	1	1	5	1	3	1	5	2	2	1	5	1	1	1	4	4	5
	2,24	1	1	1	1	1	5	1	3	1	5	2	2	1	5	1	1	1	5	3	5
	1,12	1	1	1	1	1	5	1	3	1	5	2	2	1	5	1	1	1	5	4	5
	1,12	1	1	1	1	1	5	1	3	1	5	2	2	1	5	1	1	1	5	4	5
	0,56	1	1	1	1	1	5	1	4	1	5	2	2	1	5	1	1	1	4	4	4
	0,28	1	1	1	1	1	4	1	1	1	5	2	2	1	4	1	1	1	3	3	3
	0,28	1	2	1	1	1	4	1	1	1	5	2	2	1	4	1	1	1	2	2	3
	0,14	1	1	1	1	1	3	1	1	1	5	2	2	1	4	2	1	1	1	1	3
	0,056	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	2	2	1	4	2	1	1	1	1	1
3	8,96	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	2	2	2	3	2	1	1	1	1	2

Taulukko II, jatkuu

Tutkittava yhdiste, esim. n:o	Levitys- määrä kg/ha	Ennen kasvua																			
		Viljelyskasvit					Rikkaruohot														
4	8,96	Maissi	Puuvilla	Sotjapapu	Vehnä	Sinimaljanen	Sokerijuurikas	Riisi	Kurkku	Tomaatti	Kanan- hirssi	Jauho- savikka	Verihirssi	Sinappi	Viherrvonhantä	Viherpantahelinä	Villikka	Samettilehti	Hulluruoho	Päivänsini	Zinnia
	4,48	3	1	1	1	5	5	1	1	4	3	5	4	4	5	3	3	5	3	5	5
	2,24	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	5	1	4	5	1	2	3	2	2	5
	1,12	1	1	1	1	1	4	1	1	1	5	1	1	5	4	1	1	1	4	1	4
	1,12	1	1	1	1	2	4	1	2	3	1	5	1	1	4	1	1	1	2	2	5
	0,56	1	1	1	1	2	3	1	1	1	1	5	1	2	3	1	1	1	1	1	3
	0,28	1	1	1	1	1	4	1	1	1	5	1	1	2	3	1	1	1	1	1	3
	8,96	2											4	3	2	3	2	2	2	2	2
5	8,96	4											5	5	5	5					3
6	4,48	2	5	1	1	1	5	2	3	5	5	2	2	2	2	2	1	2	4	4	5
	2,24	1	1	1	1	1	5	1	1	4	5	2	2	4	5	3	2	1	5	5	5
	1,12	1	1	1	1	1	5	1	1	2	5	2	2	4	5	2	1	1	5	2	5
	1,12	2	1	1	1	1	5	2	2	5	5	2	3	3	1	1	1	2	2	2	5
	0,56	1	1	1	1	1	5	1	1	4	5	2	2	2	5	1	1	1	1	2	5
	0,28	1	1	1	1	1	5	1	1	3	5	2	2	2	5	1	1	1	1	2	4
	0,28	1	1	1	1	1	5	1	1	3	5	1	1	2	4	1	1	1	3	1	2
	0,28	1	1	1	1	4	4	1	2	3	5	1	2	2	1	1	1	1	4	3	4
	0,056	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	2	1	1	1	1	1	1	2	1	1



## Taulukko III

## Kasvun alun jälkeen

Tutkittava yhdiste, esim. n:o	Levitys- määrä kg/ha	Maissi	Tomatti	Verihirssi	Viherrerovhantä	Viherpantahelmä	Samettilehti	Päivänsini	Zinnia	Kananhirssi	Sinappi	Villikkaura
1	8,96	1		1	2	1	1	1	1			
2	8,96	1		1	3	1	2	3	2			
3	8,96	1		1	1	1	1	1	1			
4	8,96	1		1	2	1	2	2	2			
5	8,96	1		1	1	1	1	1	1			
6	8,96	1		1	3	2	2	2	3			
7	8,96		1	1	2	3	1	1	1	1	1	1
8	8,96		2	1	2	1	1	1	1	1	2	1

5

10

15

20

25

30

35

Koe 3

Yllä kuvatun esimerkin 2 mukaista 1-(2,6-dimetoksi-  
bentsoyyli)-3-(2,6-difluorifenyyli)ureaa tutkittiin myös  
kentällä, jotta saataisiin selville yhdisteen herbisidinen  
5 vaikutus ja kasvien sietokyky.

Yhdiste formuloitiin 50-%:seksi kostuvaksi jauheeksi  
yllä kuvatulla tavalla. 127,2 g esimerkin 2 mukaista  
yhdistettä sekoitettiin hyvin Reax 45L:een (19,8 g) (pinta-  
aktiivinen aine + lignosulfaatti, toimii kostuttavan ja  
10 dispergoivan aineen yhdistelmänä, valmistaja Westvaco),  
Xeolex 7:een (12,3 g) (saostettu piidioksidi, valmistaja  
J.M. Huber Corp.) ja Bardenin saveen (87,7 g) (kaoliniitti-  
savi, valmistaja J.M. Huber Corp.). Tämä seos jauhettiin  
sitten haluttuun hiukkaskokoon vasaramyllyllä tai leijupuhal-  
15 lusmyllyllä.

Vedellä laimennettu formuloitu yhdiste levitettiin  
sekä pinnalle että maaperään (ennen kylvöä) erilaisina  
annostuksina valituille viljelyskasvi- ja rikkaruoholajeil-  
le. Viljelyskasvien vahingot arvioitiin visuaalisesti as-  
20 teikolla 0 - 10; 0 merkitsi vahingoittumattomuutta ja 10  
kasvin kuolemaa, tämä luku kerrottiin 10:llä, jotta saatai-  
siin prosentuaalinen esto. Kullakin annostuksella tehtiin  
kolme erillistä koetta ja keskimääräinen prosentuaalinen  
esto taulukoitiin. Havaintoja tehtiin 3 ja 6 viikkoa kylvön  
25 (ja käsittelyn) jälkeen. Kenttäkokeen tulokset on annettu  
taulukossa IV (pintalevitys) ja taulukossa V (sekoitus maa-  
perään ennen kylvöä). Viiva (-) merkitsee taulukoissa  
sitä, ettei yhdistettä tutkittu sillä tietyllä pitoisuu-  
della merkittyä kasvilajia vastaan.

30

35

## Taulukko IV

## Levitys maan pinnalle

35	Levitys- määrä kg/ha	Viikkoa kylvön jälkeen	Viljelyskasvit						Rikkaruohot								
			Durra	Matssi	Riisi	Ohra	Vehnä	Soljapapu	Puuvilla	Yksivuotiset ruohot	Samettilehti	Punajuurinen viherruohanta	Päivänsini	Sinappi			
51	4,48	3	3,3	0	3,3	-	-	-	0	0	12,2	26,7	100	26,7	-	-	-
5		6	0	0	-	-	-	-	0	0	13,3	-	100	15,0	-	-	-
10	3,36	3	-	-	3,3	0	0	0	-	-	30,0	-	-	-	74,0	-	-
		6	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-	70,0	-	-
51	2,24	3	0	0	0	-	-	-	0	0	5,6	15	100	8,4	-	-	-
5		6	0	0	-	-	-	-	0	0	9,4	-	83,3	7,5	-	-	-
10	1,60	3	-	-	-	10,0	5,0	0	-	-	25,0	-	-	-	20,0	-	-
		6	-	-	-	0	0	0	-	-	-	-	-	-	30,0	-	-
51	1,12	3	0	0	0	-	-	-	0	0	4,4	13,3	100	28,4	-	-	-
5		6	0	0	-	-	-	-	0	0	0	-	100	10,8	-	-	-
10	0,84	3	-	-	-	0	0	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-
		6	-	-	-	0	0	0	-	-	-	-	-	-	30,0	-	-
51	0,56	3	0	0	-	-	-	-	0	0	0	13,3	96,7	11,6	-	-	-
5		6	0	0	-	-	-	-	0	0	0	-	96,0	0	-	-	-
10	0,42	3	-	-	-	0	0	0	-	-	0	-	-	-	0	-	-
		6	-	-	-	0	0	0	-	-	-	-	-	-	0	-	-



Koe 4

Tehtiin kenttätutkimus myös Isossa Britanniassa, jotta määritettäisiin esimerkin 2 mukaisen yhdisteen tehokkuus ja selektiivisyys joukkoa viljelyskasvi- ja rikkaruoholajeja vastaan. Yhdiste formuloitiin käyttäen pinta-aktiivisina aineina Toximul R.A ja X:a ja liuottimena asetonia ja etanolin 1:1-seosta yllä kuvatulla yleisellä menetelmällä. Formuloitu yhdiste levitettiin sitten maan pinnalle ennen kasvien ilmestymistä. Tehtiin havaintoja, jotta määritettäisiin yhdisteen vaikutus viljelyskasvilajeja ohraa ja vehnää vastaan vertaamalla kasvien ilmaantumiseen käsittelemättömillä vertailupalstoilla, samoin määritettiin yhdisteen kyky estää tiettyjä rikkaruoholajeja. Estoluvut on annettu prosentteina verrattuna käsittelemättömiin vertailupalstoihin visuaalisesti tarkasteltuina. Nämä tulokset ovat taulukossa VI

Taulukko VI

Havainto	Päivää	Määrä	%
	käsittelyn	kg/ha	
	jälkeen		
Nousseet	14	1,0	94,0
ohrantaimet, %		0,5	97,0
		0,25	91,2
		0,125	87,8
		Käsittelemätön vertailu	100,0
	28	1,0	0,8
		0,5	2,3
		0,25	0
		0,125	1,6
		Käsittelemätön vertailu	0
	28	1,0	97,9
		0,5	92,0
		0,25	97,9
		0,125	97,9
		Käsittelemätön vertailu	100,0

Havainto	Päivää käsittelyn jälkeen	Määrä kg/ha	%
	37	1,0	104,8
5		0,5	108,5
		0,25	111,5
		0,125	108,5
		Käsittelemätön vertailu	100,0
Nousseet	14	1,0	92,4
10		0,5	103,2
		0,25	103,4
		0,125	85,5
		Käsittelemätön vertailu	100,0
	28	1,0	1,3
15		0,5	1,0
		0,25	0,7
		0,125	1,3
		Käsittelemätön vertailu	0,7
	28	1,0	96,1
20		0,5	91,6
		0,25	91,6
		0,125	91,6
		Käsittelemätön vertailu	100,0
	39	1,0	100,0
25		0,5	79,6
		0,25	70,9
		0,125	79,6
		Käsittelemätön vertailu	100,0
Rikkapuntar-	28	1,0	2,3
30		0,5	0
		0,25	4,7
		0,125	0
		Käsittelemätön vertailu	0

Havainto	Päivää käsittelyn jälkeen	Määrä kg/ha	%
	42	1,0	4,7
5		0,5	0
		0,25	1,6
		0,125	0
		Käsittelemätön vertailu	0
Kierumataran	28	1,0	7,4
10 esto		0,5	0
		0,25	0
		0,125	2,9
		Käsittelemätön vertailu	0
	42	1,0	14,9
15		0,5	0
		0,25	2,3
		0,125	4,7
		Käsittelemätön vertailu	0
Kamomilla-	28	1,0	100,0
20 saunion esto		0,5	98,4
		0,25	96,3
		0,125	52,8
		Käsittelemätön vertailu	0
	42	1,0	100,0
25		0,5	99,2
		0,25	97,0
		0,125	76,4
		Käsittelemätön vertailu	0
Vesiheinän	28	1,0	100,0
30 esto		0,5	100,0
		0,25	100,0
		0,125	98,4
		Käsittelemätön vertailu	0

Havainto	Päivää käsittelyn jälkeen	Määrä kg/ha	%
	42	1,0	100,0
5		0,5	100,0
		0,25	99,2
		0,125	70,2
		Käsittelemätön vertailu	0
Tädykkeen	42	1,0	100,0
10 esto		0,5	100,0
		0,25	85,1
		0,125	100,0
		Käsittelemätön vertailu	0

Kuten yllä on mainittu, voidaan kaavan (I) mukaisia yhdisteitä käyttää myös yhdessä yhden tai useamman muun herbisidin kanssa. Tällaisia yhdistelmiä on edullista käyttää, kun halutaan laajaspektrisempää rikkaruohojen kontrollointia, kuin on saavutettavissa käyttämällä kutakin herbisidiä yksinään. Näitä yhdisteitä voidaan esimerkiksi yhdistää yhteen tai useampaan ruohojen vastaiseen herbisidiin. Edullisia ruohojen vastaisia herbisidejä näissä yhdistelmissä käytettäviksi ovat dinitroaniliinit, kuten trifluraliini, benefiini, butraliini, klornidiini, dinitramiini, ethalfluraliini, flukloraliini, isopropaliini, nitraliini, orytsaliini, pendimetaaliini, prodiamiini, profluraliini, prosulfaliini, ja vastaavat. Edullisin keksinnön mukainen yhdistelmä muodostuu trifluraliinista ja 1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,6-difluorifenyyli)ureasta. Muihin herbisideihin, joita voidaan käyttää yhdessä keksinnön mukaisen bentsoyyliurean kanssa, kuuluvat alakloori, amtryyni, amitroli, atratsiini, bentatsoni, bifenoksi, butakloori, butaami, butidatsoli, butylaatti, klorambeeni, klorbromuroni, syanatsiini, diklorprop, diuron, dinoseb, EPTC, fenac, fluometuroni, linuroni, metatsoli, metolaklor, metributsiini, nitrofeeni, norfluratsoni, pebulaatti,

perfluidoni, prometoni, prometryyni, propaklor, simatsiini, tebutiuroni, terbutryyni, triallaatti, triklopyyri, propaaniili, vernolaatti ja vastaavat.

5 Keksintö sisältää myös menetelmän ei-toivottujen kasvien kontrolloimiseksi levittämällä kasveille kasvua estävä määrä keksinnön mukaisen, kaavan (I) mukaisen, bentsoyylifenyylurean ja muun herbisidin yhdistelmää. Edullinen annostus kutakin yhdistelmän sisältämää yksittäistä herbisidiä riippuu lukuisista tekijöistä, joita ovat  
10 mm. kontrolloitavien rikkakasvien ja ruohojen tyyppi, yhdistelmässä käytettävät herbisidit, ilmasto- ja maaperäolosuhteet, rikkakasvien määrä ja vastaavat tekijät. Yleensä keksinnön mukaisia yhdisteitä käytetään yhdistelmässä muiden herbisidien kanssa suhteessa noin 1 - noin 10  
15 paino-osaa bentsoyyliureaa ja noin 10 - noin 1 paino-osaa muuta herbisidiä. Edullisemmin aktiivisten aineosien suhde on noin 1 - noin 5 paino-osaa kaavan (I) mukaista yhdistettä ja noin 5 - noin 1 paino-osaa muuta herbisidiä.

20 Erityisen edullinen yhdistelmä sisältää herbisidikomponentteja painosuhteessa noin 1:1. Yhdistelmiä levitetään sellaiset määrät, että ne saavat aikaan ei-toivottujen kasvien kontrolloinnin halutussa määrin.

Tässä kuvatut yhdistelmät formuloidaan samalla tavalla kuin on kuvattu käytettäessä uusia kaavan (I) mukaisia yhdisteitä yksinään, ja samanlaisina pitoisuuksina.  
25 Yhdistelmän aktiiviset komponentit voidaan yhdistää sellaisinaan ja formuloida sitten yhdessä, tai ne voidaan formuloida erikseen ja levittää joko yhdistelmänä tai erikseen ei-toivottujen kasvien kasvupaikalle.

30 Seuraavassa on esimerkki tyyppillisestä herbisidisestä valmisteesta, joka sisältää keksinnön mukaisen yhdistelmän.

Säiliösekoitusvalmiste

<u>Aineosa</u>	<u>Pitoisuus (p-%)</u>
1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,6-difluorifenyyli)urea formuloituna 50-%:seksi kostuvaksi jauheeksi	60,0
Trifluraliini formuloituna 4EC:ksi (4 naulaa/gal (n. 460 h/l), emulgoituna tiiviste)	40,0
	<hr/> 100,0

10 Kostuva jauheformula, joka sisältää 50 p-% aktiivista aineosaa, lisätään veteen, ja seosta sekoitetaan samalla, kun siihen lisätään trifluraliinipitoinen (480 g/l) emulgoituva tiiviste. Seos ruiskutetaan maan pinnalle ja sekoitetaan sitten tyypillisesti noin 7,5 - 10 cm:n syvyyteen ennen kylvöä.

15 Keksinnön mukaisten esimerkkiyhdistelmien herbisidien vaikutus käy ilmi seuraavissa kenttäkokeissa.

Koe 5

20 Kenttäkoe tehtiin käyttäen esimerkin 2 mukaisen yhdisteen ja trifluraliinin yhdistelmää aktiivisena aineosana. Yhdisteet formuloitiin sekoittamalla säiliössä tässä kokeessa käytettäväksi siten, että lisättiin esimerkin 2 mukaista yhdistettä 50-%:sena kostuvan jauheena veteen sekoittaen samalla, ja sitten yhdistettiin tämä seos emulgoituvaan tiivisteeseen, joka sisälsi 480 g/l trifluraliinia.

25 Yhdistelmä sekoitettiin sitten ennen kylvöä noin 10 cm:n syvyydelle maahan, ja kylvettiin samana päivänä käsitellylle alueelle soijapapua ja puuvillaa. Tulokset ilmoitetaan estoprosentteina. Tämän kokeen tulokset ovat

30 taulukossa VII.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

Taulukko VII  
Esimerkin 2 mukaisen yhdisteen ja trifluraliinin yhdistelmä

Esim. 2 muk.

yhdiste +

trifluraliini Päivää

levitysmäärä kylvön

kg/ha	jälkeen	Soijapapu	Puuvilla	Hulluruoho	Jättiläisviher-	Sappiruoho
2,24+0,56	20	0,3	5,0	100,0	97,5	99,5
	35	0	0	100,0	97,5	98,2
1,68+0,56	20	0	0	98,8	100,0	99,7
	35	0	0	97,5	98,8	98,8
1,12+0,56	20	0	0	98,2	99,0	98,0
	35	0	0	94,5	95,7	94,5
0,56+0,56	20	0	0	93,8	100,0	93,5
	35	0	0	73,8	99,5	87,5

Koe 6

Tehtiin kenttätutkimus myös Missisipissä käyttäen esimerkin 2 mukaista yhdistettä ja trifluraliinia yhdistettyinä puuvilla viljelyksellä joukkoa rikkaruoholajeja vastaan. Yhdistelmä formuloitiin sekoittamalla säiliössä ja levitettiin ennen kylvöä, kuten edellä on kuvattu, ja viljelykasvit kylvettiin 5 päivää käsittelyn jälkeen. Tämän kokeen tulokset ovat taulukossa VIII.

Taulukko VIII

10	Havainto	Päivää käsittelyn jälkeen	Esim. 2 muk. yhdiste + trifluraliini levitys- määrä kg/ha	%
	Vahingoittuminen, 40 5 - 7,5 cm korkeat puuvillantaimet		2,24 + 0,84 1,68 + 0,84 1,12 + 0,84 0,84 + 0,84 0,56 + 0,84 0,28 + 0,84	0 0 0 0 0 0
15			Käsitlemätön vertailu	0
	Vahingoittuminen, 90 puuvilla kukkimisen alkuvaiheessa	90	2,24 + 0,84 1,68 + 0,84 1,12 + 0,84 0,84 + 0,84 0,56 + 0,84 0,28 + 0,84	0 0 0 0 0 0
20			Käsitlemätön vertailu	0
	Vahingoittuminen, 181 puuvilla, jonka siemenkodista 50 - 60 % on auennut	181	2,24 + 0,84 1,68 + 0,84 1,12 + 0,84 0,84 + 0,84 0,56 + 0,84 0,28 + 0,84	0 0 0 0 0 0
25			Käsitlemätön vertailu	0
	Puuvillan- taimien lkm kahdessa 3,5 m:n rivissä	51	2,24 + 0,84 1,68 + 0,84 1,12 + 0,84 0,84 + 0,84 0,56 + 0,84 0,28 + 0,84	109,7 102,6 97,4 90,3 102,6 95,4
35			Käsitlemätön vertailu	100,00

Havainto	Päivää	Esim. 2 muk. yhdiste + käsittelyn jälkeen	trifluraliini levitys- määrä kg/ha	%
5	Puu villan siemeniä lb/317 ff <sup>2</sup>	195	2,24 + 0,84	116,7
			1,68 + 0,84	134,4
			1,12 + 0,84	126,7
			0,84 + 0,84	132,2
			0,56 + 0,84	118,9
			0,28 + 0,84	113,3
			Käsittelemätön vertailu	100,0
10	Punajuurisen viherrevonhännän esto	40	2,24 + 0,84	100,0
			1,68 + 0,84	100,0
			1,12 + 0,84	100,0
			0,84 + 0,84	100,0
			0,56 + 0,84	100,0
			0,28 + 0,84	100,0
			Käsittelemätön vertailu	0
15		90	2,24 + 0,84	100,0
			1,68 + 0,84	100,0
			1,12 + 0,84	100,0
			0,84 + 0,84	100,0
			0,56 + 0,84	100,0
			0,28 + 0,84	100,0
			Käsittelemätön vertailu	0
20		181	2,24 + 0,84	100,0
			1,68 + 0,84	100,0
			1,12 + 0,84	100,0
			0,84 + 0,84	100,0
			0,56 + 0,84	100,0
			0,28 + 0,84	100,0
			Käsittelemätön vertailu	0
25	Tavallisen portulakan esto	40	2,24 + 0,84	100,0
			1,68 + 0,84	100,0
			1,12 + 0,84	100,0
			0,84 + 0,84	100,0
			0,56 + 0,84	98,3
			0,28 + 0,84	100,0
			Käsittelemätön vertailu	0
35				

Havainto	Päivää	Esim. 2 muk. yhdiste + trifluraliini levitys- jälkeen	määrä kg/ha	%
	90	2,24 + 0,84		100,0
5		1,68 + 0,84		100,0
		1,12 + 0,84		100,0
		0,84 + 0,84		100,0
		0,56 + 0,84		100,0
		0,28 + 0,84		93,3
		Käsittelemätön vertailu		0
10	Viherpanta- heinän esto	40	2,24 + 0,84	100,0
			1,68 + 0,84	99,3
			1,12 + 0,84	100,0
			0,84 + 0,84	100,0
			0,56 + 0,84	100,0
			0,28 + 0,84	100,0
15			Käsittelemätön vertailu	
	Malvan esto	40	2,24 + 0,84	33,3
			1,68 + 0,84	6,7
			1,12 + 0,84	0
			0,84 + 0,84	0
			0,56 + 0,84	0
20			0,28 + 0,84	0
			Käsittelemätön vertailu	
		90	2,24 + 0,84	60,0
			1,68 + 0,84	0
			1,12 + 0,84	0
			0,84 + 0,84	0
25			0,56 + 0,84	16,7
			0,28 + 0,84	0
			Käsittelemätön vertailu	
		181	2,24 + 0,84	75,0
			1,68 + 0,84	23,3
30			1,12 + 0,84	0
			0,84 + 0,84	10,0
			0,56 + 0,84	13,3
			0,28 + 0,84	0
			Käsittelemätön vertailu	

Havainto	Päivää	Esim. 2 muk. yhdiste + käsittelyn jälkeen	trifluraliini levitys- määrä kg/ha	%
5	Sappiruohon esto	40	2,24 + 0,84	93,3
			1,68 + 0,84	96,7
			1,12 + 0,84	90,0
			0,84 + 0,84	78,3
			0,56 + 0,84	53,3
			0,28 + 0,84	20,0
		Käsitlemätön vertailu	0	
10		90	2,24 + 0,84	100,0
			1,68 + 0,84	100,0
			1,12 + 0,84	100,0
			0,84 + 0,84	100,0
			0,56 + 0,84	96,7
			0,28 + 0,84	93,7
		Käsitlemätön vertailu	0	

#### Koe 7

Tehtiin kenttätutkimus Brasiliassa, jotta saataisiin selville herbisidinen vaikutus ja viljelyskasvien sietokyky esimerkin 2 mukaiselle yhdistelle yksinään sekä yhdessä joko ethalfluraliinin tai orytsaliinin kanssa: Esimerkin 2 mukainen yhdiste formuloitiin kummassakin kokeessa 50-%:seksi kostuvaksi jauheeksi.

Yhdistettäessä esimerkin 2 mukaiseen yhdisteeseen orytsaliini formuloitiin vesisuspensioksi, joka sisälsi aktiivista aineosaa 480 g/l. Tässä kokeessa formulat sekoitettiin säiliössä, ja levitettiin maan pinnalle kylvön jälkeen. Ethalfluraliini formuloitiin emulgoituvaksi tiivisteeksi, joka sisälsi aktiivista aineosaa 360 g/l, yhdistettiin esimerkin 2 mukaiseen yhdisteeseen, ja laimennettiin vedellä säiliösekoitusvalmisteeiksi. Tämä valmiste sekoitettiin sitten maahan kasvien kylvön jälkeen taipuisan hammasharavan avulla. Havainnot tehtiin visuaalisesti vertaamalla käsiteltyjä ja käsitlemättömiä palstoja. Taulukossa IX on tulokset esimerkin 2 mukaisen yhdisteen ja ethalfluraliinin yhdistelmälle, kun taas taulukossa X on

tulokset esimerkin 2 mukaisen yhdisteen ja orytsaliinin yhdistelmälle.

Taulukko IX

5		Esimerkin 2 mukaisen yhdisteen ja ethalfluraliinin yhdistelmä		
Havainto	Päivää levityksen jälkeen	Käsittely	Määrä kg/ha	%
10	Riisin vahingoittuminen	Esim. 2 muk. yhdiste + ethalfluraliini	1,5 + 0,9	0
			1,0 + 0,9	0
			0,75+ 0,9	0
			0,5 + 0,9	1,3
		Esim. 2 muk. yhdiste	1,0	0
		Käsitlemätön vertailu		0
15	37	Esim. 2 muk. yhdiste + ethalfluraliini	1,5 + 0,9	0
			1,0 + 0,9	0
			0,75+ 0,9	2,5
			0,5 + 0,9	2,5
		Esim. 2 muk. yhdiste	1,0	0
		Käsitlemätön vertailu		0
20	Riisin juurien vahingoittuminen	Esim. 2 muk. yhdiste + ethalfluraliini	1,5 + 0,9	0
			1,0 + 0,9	0
			0,75+ 0,9	0
			0,5 + 0,9	0
		Esim. 2 muk. yhdiste	1,0	0
		Käsitlemätön vertailu		0
25	37	Esim. 2 muk. yhdiste + ethalfluraliini	1,5 + 0,9	0
			1,0 + 0,9	2,5
			0,75+ 0,9	0
			0,5 + 0,9	0
		Esim. 2 muk. yhdiste	1,0	0
		Käsitlemätön vertailu		0
30	Sormihirssin esto	Esim. 2 muk. yhdiste + ethalfluraliini	1,5 + 0,9	97,5
			1,0 + 0,9	97,5
			0,75+ 0,9	95,0
			0,5 + 0,9	95,0
		Esim. 2 muk. yhdiste	1,0	0
		Käsitlemätön vertailu		0
35				

Havainto	Päivää levityksen jälkeen	Käsittely	Määrä kg/ha	%
		Esim. 2 muk. yhdiste	1,0	0
5		Käsittelemätön vertailu		0
Päivänsinen esto	37	Esim. 2 muk. yhdiste + ethalfluraliini	1,5 + 0,9 1,0 + 0,9 0,75+ 0,9 0,5 + 0,9	75,0 82,5 77,5 66,3
10		Esim. 2 muk. yhdiste	1,0	0
		Käsittelemätön vertailu		0
Tavallisen portulakan esto	37	Esim. 2 muk. yhdiste + ethalfluraliini	1,5 + 0,9 1,0 + 0,9 0,75+ 0,9 0,5 + 0,9	97,5 100,0 100,0 100,0
15		Esim. 2 muk. yhdiste	1,0	100,0
		Käsittelemätön vertailu		0
Richardia brasiliensis, esto	37	Esim. 2 muk. yhdiste + ethalfluraliini	1,5 + 0,9 1,0 + 0,9 0,75+ 0,9 0,5 + 0,9	90,0 82,5 82,5 77,5
20		Esim. 2 muk. yhdiste	1,0	0
		Käsittelemätön vertailu		0

25

Taulukko X

Esimerkin 2 mukaisen yhdisteen ja orytsaliinin yhdis-  
yhdistelmä

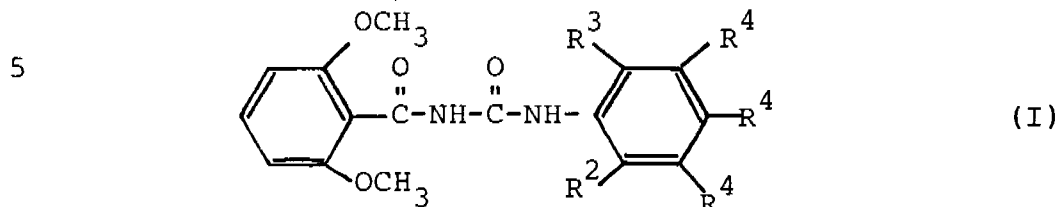
Havainto	Päivää levityksen jälkeen	Käsittely	Määrä kg/ha	%
30		Esim. 2 muk. yhdiste + orytsaliini	1,5 + 1,5 1,0 + 1,5 0,75+ 1,5	0 0 0
		Esim. 2 muk. yhdiste	1,0	0
35		Käsittelemätön vertailu		0

Havainto	Päivää levityksen jälkeen	Käsittely	Määrä kg/ha	%
5	31	Esim. 2 muk. yhdiste + orytsaliini	1,5 + 1,5	7,5
			1,0 + 1,5	0
			0,75+ 1,5	0
			Esim. 2 muk. yhdiste	1,0
		Käsittelemätön vertailu		0
10	31	Esim. 2 muk. yhdiste + orytsaliini	1,5 + 1,5	82,7
			1,0 + 1,5	75,6
			0,75+ 1,5	96,6
			Esim. 2 muk. yhdiste	1,0
		Käsittelemätön vertailu		100,0
15	17	Esim. 2 muk. yhdiste + orytsaliini	1,5 + 1,5	0
			1,0 + 1,5	0
			0,75+ 1,5	0
			Esim. 2 muk. yhdiste	1,0
		Käsittelemätön vertailu		0
20	31	Esim. 2 muk. yhdiste + orytsaliini	1,5 + 1,5	10,0
			1,0 + 1,5	7,5
			0,75+ 1,5	10,0
			Esim. 2 muk. yhdiste	1,0
		Käsittelemätön vertailu		0
25	31	Esim. 2 muk. yhdiste + orytsaliini	1,5 + 1,5	98,2
			1,0 + 1,5	95,0
			0,75+ 1,5	96,3
			Esim. 2 muk. yhdiste	
		Käsittelemätön vertailu		0
30	31	Esim. 2 muk. yhdiste + orytsaliini	1,5 + 1,5	100,0
			1,0 + 1,5	100,0
			0,75+ 1,5	100,0
			Esim. 2 muk. yhdiste	1,0
		Käsittelemätön vertailu		0
35				

	Havainto	Päivää levityksen jälkeen	Käsittely	Määrä kg/ha	%
5	Päivänsinen esto	31	Esim. 2 muk. yhdiste + orytsaliini	1,5 + 1,5	92,0
				1,0 + 1,5	90,0
				0,75+ 1,5	85,0
				Esim. 2 muk. yhdiste	1,0
		Käsittelemätön vertailu		0	
10	Tav. portu- lakan esto	31	Esim. 2 muk. yhdiste + orytsaliini	1,5 + 1,5	100,0
				1,0 + 1,5	100,0
				0,75+ 1,5	100,0
				Esim. 2 muk. yhdiste	1,0
		Käsittelemätön vertailu		0	
15	Malvalajien esto	31	Esim. 2 muk. yhdiste + orytsaliini	1,5 + 1,5	97,5
				1,0 + 1,5	96,3
				0,75+ 1,5	100,0
				Esim. 2 muk. yhdiste	1,0
		Käsittelemätön vertailu		0	
20					
25					
30					
35					

## Patenttivaatimukset

1. Yhdiste, jonka kaava on (I)



10 jossa ryhmien  $R^2$  ja  $R^3$  tarkoittaessa metoksia tai klooria kaikki ryhmät  $R^4$  tarkoittavat vetyä; tai ryhmien  $R^2$  ja  $R^3$  tarkoittaessa fluoria, jokainen ryhmä  $R^4$  on toisistaan riippumatta fluori tai vety.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdiste, t u n n e t t u siitä, että  $R^2$  ja  $R^3$  tarkoittavat fluoria.

15 3. Yhdiste, t u n n e t t u siitä, että se on jokin seuraavista:

1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,6-difluorifenyyli)urea,

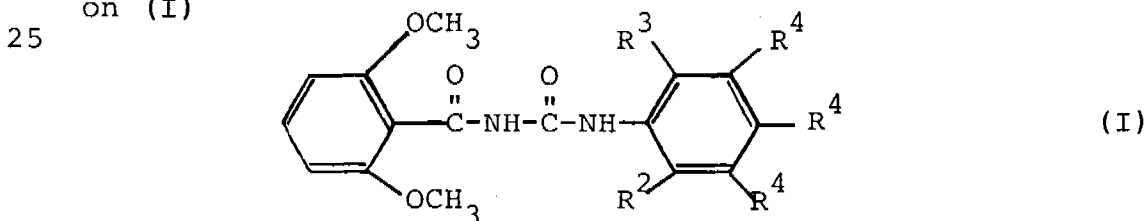
1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,6-dikloorifenyyli)urea,

1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,6-dimetoksifenyyli)urea,

20 1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,4,6-trifluorifenyyli)urea ja

1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-(2,3,5,6-tetrafluorifenyyli)-urea.

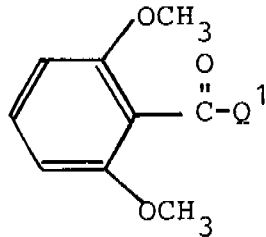
4. Menetelmä yhdisteen valmistamiseksi, jonka kaava on (I)



30 jossa  $R^2$ :n ja  $R^3$ :n tarkoittaessa metoksia tai klooria kaikki ryhmät  $R^4$  tarkoittavat vetyä; tai ryhmien  $R^2$  ja  $R^3$  tarkoittaessa fluoria jokainen ryhmä  $R^4$  on toisista riippu-

matta fluori tai vety, t u n n e t t u siitä, että  
2,6-dialkoksibentsoyyliyhdiste, jonka kaavan on (II)

5

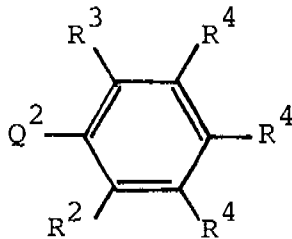


(II)

10

saatetaan reagoimaan substituoidun bentseenin kanssa jonka  
kaava on (III)

15



(III)

20 jossa  $R^2$ ,  $R^3$  ja  $R^4$  tarkoittavat samaa kuin edellä, ja  
toinen ryhmistä  $Q^1$  ja  $Q^2$  on  $-NH_2$  ja toinen on isosyanaatti.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen  
1-(2,6-dialkoksibentsoyyli)-3-(substituoitu fenyyli)urea-  
johdannainen, jonka kaava on (I), t u n n e t t u siitä,  
25 että sitä käytetään herbisidinä.

30

35

5 6. Herbisidinen valmiste, t u n n e t t u siitä,  
että se sisältää aktiivisena aineosana minkä tahansa  
patenttivaatimuksen 1 - 3 mukaista 1-(2,6-dialkoksibentsoyy-  
li)-3-(substituoitu fenyyli)-ureajohdannaista, jonka kaava  
on (I), yhdistettynä yhteen tai useampaan maanviljelyksessä  
hyväksyttävään kanto- tai laimennusaineeseen.

10 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen herbisidinen  
valmiste, t u n n e t t u siitä, että se on vesisuspensio  
tai kostuva jauhe.

15 8. Herbisidinen yhdistelmävalmiste, t u n n e t t u  
siitä, että se sisältää minkä tahansa patenttivaatimuksen  
1 - 3 mukaista yhdistettä, jonka kaava on (I), ja toista  
herbisidiä yhdistettyinä yhteen tai useampaan maanvilje-  
lyksessä hyväksyttävään kanto- tai laimennusaineeseen.

20 9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen herbisidinen  
yhdistelmävalmiste, t u n n e t t u siitä, että toinen  
herbisidi on dinitroaniliini.

25 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen herbisidinen  
yhdistelmävalmiste, t u n n e t t u siitä, että käytettä-  
vä dinitroaniliini on trifluraliini, benefiini, klornidiini,  
dinitramiini, ethalfluraliini, flukloraliini, isopropaliini,  
nitriliini, orytsaliini, pendimetalini, prodiamiini, pro-  
fluraliini tai prosulfaliini.

30 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen herbisidinen  
yhdistelmävalmiste, t u n n e t t u siitä, että käy-  
tettävä dinitroaniliini on trifluraliini.

35 12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen herbisidinen  
yhdistelmävalmiste, t u n n e t t u siitä, että kaavan  
(I) mukainen yhdiste on 1-(2,6-dimetoksibentsoyyli)-3-  
(2,6-difluorifenyyli)urea.

40 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen herbisidinen  
yhdistelmävalmiste, t u n n e t t u siitä, että toinen  
herbisidi on trifluraliini.