



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

221819

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

A 01 N 37/48

(22) Přihlášeno 29 01 81

(21) (PV 652-81)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 01 02 80
(117732) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 15 09 82

(45) Vydáno 15 07 85

(72) Autor vynálezu

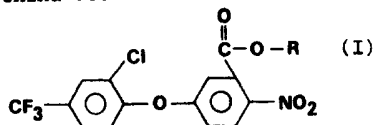
THEISSEN ROBERT JAMES, BRIDGEWATER, NEW JERSEY (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

RHONE-POULENC INC., NEW YORK N. Y. (Sp. st. a.)

(54) Herbicidní prostředek

Vynález se týká herbicidního prostředku obsahujícího jako účinnou složku sloučeninu obecného vzorce I



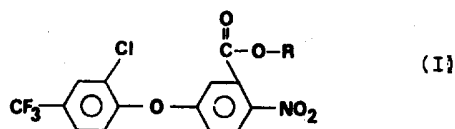
kde

R představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou kyano-, acetyl-, fenyl-, fenoxifenyl-, fenoxyl-, akryl-, oyl-, methakryloyl-, nitro-, methylthio-, methylsulfonyl-, methylsulfinyl-, methoxy- nebo ethoxyskupinou.

Vynález se týká herbicidních prostředků obsahujících jako účinnou složku určité substituované C_2 až C_4 alkylestery 2-nitro-5-(substituovaný fenoxi)benzoové kyseliny, které jsou popsány dále.

Patenty US č. 3 652 645, 3 784 635, 3 873 302, 3 983 168 a 3 907 866 se týkají určitých derivátů fenoxibenzoové kyseliny, které jsou užitečné jako herbicidy. V souvislosti s vynálezem byly nyní nalezeny další deriváty fenoxibenzoové kyseliny, které jsou užitečné jako herbicidy.

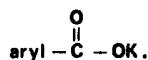
Předmětem vynálezu je herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



kde

R představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou kyano-, acetyl-, fenyl-, fenoxifenyl-, fenoxi, akryloyl-, methakryloyl-, nitro-, methylthio-, methylsulfonyl-, methylsulfinyl, methoxy- nebo ethoxyskupinou.

Sloučeniny obecného vzorce I lze připravovat různými způsoby. Jeden způsob přípravy těchto sloučenin spočívá v aplikaci Ullmanovy syntézy etherů reakcí alkalické (například sodné nebo draselné) soli vhodně substituovaného fenolu, například m-hydroxybenzaldehydu nebo m-kresolu s reaktivní halogensubstituovanou aromatickou sloučeninou, například 3,4-dichlorbenzotrifluoridem. Meziprodukt, který se získá, se může nitrovat a dále o sobě známým způsobem převádět na příslušné benzoylderiváty. Když se jako výchozí látka použije m-kresolu, může se získaný produkt oxidovat a pak nitrovat před tím než se převádí na příslušné deriváty. Alternativně lze tyto sloučeniny získat odštěpením reaktivního halogenu (například v halogenalkylu X) pomocí soli kyseliny, například soli obecného vzorce



Byly připraveny tyto substituované C_1 až C_4 alkylestery charakterizované obecným vzorcem I:

Sloučenina číslo	Substituovaná alkylskupina	Teplota tání °C
1	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	olej
2	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}$	olej
3	$-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	83 až 85
4	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	olej
5	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	olej
6	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$	olej
7	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	olej
8	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	olej

T a b u l k a - pokračování

Sloučenina číslo	Substituovaná alkylskupina	Teplota tání °C
9	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ 	86 až 88
10	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 	112 až 113
11	$\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-NO}_2$	olejovitá polopevná látko, I. Č. C = 0 1 740 cm^{-1}
12	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SCH}_3$	olej
13	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_2\text{CH}_3$	97 až 99

Jako jiné sloučeniny z této třídy lze uvést tyto látky:

$\text{-CH}_2\text{CN}$	olej, I. Č. C = 0, 1 725 cm^{-1}
$\text{-CH}_2\text{-C}(\text{OCH}_3)_2\text{-CH}_3$	73 až 74
$\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-NO}_2$	olej, I. Č. C = 0, 1 740 cm^{-1}
$\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1 740 cm^{-1}
$\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$	115 až 118 I. Č. C = 0, 1 745 cm^{-1}
$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO-CH}_3$	113 až 115, I. Č. C = 0, 1 745 cm^{-1}
$\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$	olej, I. Č. C = 0, 1 740 cm^{-1}

Substituovaná alkylskupina	Název sloučeniny
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH} - \text{CCH}_3 \end{array}$	1-acetylethyl-5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)fenoxy]-2-nitrobenzoát
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$	3-acetylpropyl-5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)fenoxy]-2-nitrobenzoát
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$	2-(methylsulfinyl)ethyl-5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)fenoxy]-2-nitrobenzoát

Pro dosažení herbicidního účinku se mohou sloučeniny podle vynálezu aplikovat různými způsoby. Mohou se aplikovat jako takové ve formě pevných látek nebo par, ale přednostně se jich používá jako toxických složek v herbicidních prostředcích obsahujících tyto sloučeniny a nosič. Tyto prostředky se přednostně aplikují přímo na půdu a často se s ní mísí. Prostředky mohou mít formu granulátů, poprasků, kapalných postřiků, aerosolových postřiků a mohou obsahovat kromě nosiče přísady, jako jsou emulgátory, pojiva, plyny stlačené do kapalného stavu, odoranty, stabilizátory apod.

Může se používat celé řady kapalných a pevných nosičů. Jako neomezuující příklady pevných nosičů lze uvést mastek, bentonit, křemelinu, pyroflyt, valchářskou hlinku, sádrovec, moučku ze semen bavlníku a z ořechových skořápek a různé přírodní a syntetické jílly, které nemají pH vyšší než asi 9,5. Jako neomezuující příklady kapalných nosičů lze

uvést vodu, organická rozpouštědla, jako alkoholy, ketony, amidy a estery, minerální oleje, jako petrolej, lehké oleje a střední oleje a rostlinné oleje, jako je olej z bavlníkových semen.

V praxi se aplikované množství herbicidu vyjadřuje v počtu kg herbicidu aplikovaném na 1 ha. Sloučeniny podle vynálezu jsou účinnými herbicidy, když se aplikují v množství od asi 0,2 do asi 10 kg/ha.

Pesticidní prostředky obsahující účinnou složku a nosič se mohou dodávat buď jako hotové prostředky nebo jako koncentráty. Koncentráty obvykle obsahují vyšší podíl účinné složky než prostředky pro okamžité použití, a proto vyžadují před použitím zředění. Jak hotové prostředky, tak koncentráty mohou být v kapalně nebo pevně formě, tj. účinná složka může být smísená jak s kapalným, tak s pevným nosičem.

Množství účinné složky v prostředku závisí především na tom, zda prostředek je koncentrát nebo hotový prostředek pro okamžité použití. Koncentráty obvykle obsahují 5 až 95 %, přednostně 10 až 80 % hmotnostních účinné složky. Koncentrace účinné složky v prostředcích připravených k okamžitému použití závisí na způsobu aplikace konkrétního prostředku a na požadovaném stupni ošetření. Prostředky pro okamžité použití obvykle obsahují 0,001 až 1, přednostně 0,01 až 0,1 % hmotnostního účinné složky. Obecně tedy mohou prostředky obsahovat 0,001 až 95 % hmotnostních účinné složky, přičemž skutečné množství závisí na druhu prostředku a na metodě, jakou se má aplikovat.

Koncentráty mohou být buď kapalně nebo pevně a lze je obvykle ředit vodou za vzniku emulzí nebo suspenzí obsahujících menší množství účinné složky. Alternativně lze kapalně nebo pevně koncentráty nastavovat kapalnými nebo pevnými nosiči za vzniku prostředků pro bezprostřední použití. Kapalně koncentráty přednostně obsahují účinnou složku a emulgátor, který je rozpuštěn v kapalném rozpouštědle, například organickém rozpouštědle shora uvedeného typu. Emulgátor je účelně aniontový, kationtový nebo neiontový emulgátor, například dodecylbenzensulfonát sodný nebo adukt ethylenoxidu na alkylfenol, merkaptan, amin nebo karboxylovou kyselinu. Kapalně koncentráty s výhodou obsahují 10 až 30 % hmotnostních, například 25 % hmotnostních účinné složky, například 1 kg účinné složky na 4 kg koncentrátu.

Smáčitelné prášky jsou jinou přednostní formou koncentrátu a tyto koncentráty účelně obsahují účinnou složku, jemně rozdělený pevný nosič a alespoň jednu povrchově aktivní látku, která dodává koncentrátu smáčitelnost a dispergovatelnost. Pevné nosiče vhodné pro přípravu smáčitelných prášků mohou být buď organické nebo anorganické. Vhodnými organickými nosiči jsou sojová mouka, moučka ze skořápek ořechů nebo dřevná moučka a tabákový prach a vhodnými anorganickými nosiči jsou bentonit, kaolinit nebo valchářské hlíny, oxidy křemičité, jako je křemelina, silikáty, jako je mastek, pyrofylit nebo křemičitanové kovy alkalických zemin, dále uhličitany vápníku a hořčíku.

Nosič může být jedna látka nebo se může jednat o směs jemně rozmělněných pevných látek. Povrchově aktivní látka nebo jejich směs je obvykle přítomna v množství od 1 do 10 % hmotnostních, vztaženo na smáčitelný prášek. Vhodnými dispergátory jsou formaldehydnafthalensulfonát sodný nebo ligninsulfonát sodný. Jako smáčedla lze uvést vyšší alkylarylsulfonáty (kde "vyšší alkyl" znamená alkyl obsahující alespoň 8 atomů uhlíku), jako je dodecylbenzensulfonát vápenatý, sulfáty alkoholů, alkylfenoxyethoxyethoxysulfonáty sodné, dioktylsulfosukcinát sodný, ethylenoxidové adukty s mastnými alkoholy, mastnými kyselinami nebo s vyššími alkylfenoly, jako je oktylfenoxypolyethoxyethanol.

Dále mohou tyto prostředky obsahovat látky zlepšující ulpívání a rozliv, jako je glycerolmannitanlaurát nebo kondenzát polyglycerolu a olejové kyseliny modifikovaný ftalanhydridem. Obsah účinné složky ve smáčitelném prášku může být v rozmezí od 20 do 80 % hmotnostních, předností rozmezí koncentrace je však 50 až 80 % hmotnostních.

Popraše se mohou připravit tak, že se účinná složka smísí s pevným nosičem, jako je jemně rozdělený jíl, mastek, oxid křemičitý a syntetické křemičitany, uhličitany kovů alkalických zemin a železisty přírodního původu, jako je tabákový prach nebo moučka z ořechových skořápek. Granuláty lze vyrobit za použití pevných nosičů podobného typu pouze s tím rozdílem, že se používá nosičů s většími částicemi v rozmezí od asi 246 do 1 080 μm . Do těchto pevných prostředků se může přidat menší množství dispergačního činidla. Koncentrace účinné složky v těchto popraších nebo granulátech může být v rozmezí od 1 do 20 % hmotnostních. Pevné nosiče používané v těchto prostředcích mohou být v podstatě inertní nebo mohou být zčásti nebo úplně tvořeny hnojivy, jako je síran amonný nebo jiné amonné soli, močovina, fosforečnan vápenatý, chlorid draselný nebo sušená krev.

Jednou obzvlášť vhodnou metodou výroby pevných prostředků je zpracovat pevný nosič s účinnými složkami rozpouštěnými v rozpouštědle a nechat rozpouštědlo odpařit. Tak se získá nosič, obvykle ve formě jemně rozdělených částic, které jsou napuštěny účinnými složkami. Jinou metodou je aplikovat směs účinných složek v roztaveném stavu nebo postřikem.

Koncentrace účinné složky v konečném prostředku určeném pro bezprostřední použití nezávisí jen na požadovaném stupni aplikace (obvykle v rozmezí 0,2 až 10 kg/ha, jak je shora uvedeno) ale též na způsobu aplikace, kterého se má použít. Smáčitelné prášky a kapalná koncentráty se obvykle aplikují jako vodné prostředky, přičemž stupeň aplikace kolísá od asi 10 do 1 500 l/ha. Při použití pozemního postřikového zařízení bývá stupeň aplikace obvykle v rozmezí od 100 do 500 l/ha, zatímco při leteckém postřiku se obvykle používá množství 15 až 80 l/ha.

Zkoušky herbicidní účinnosti

Způsob pěstování zkušebních rostlin

Plodiny a plevelné rostliny se vysejí do fíbových misek pro jedno použití o rozměrech 20,3 x 25,4 cm obsahujících půdu pro přesazování. V každé misce se vytvoří 10 cm řádka se všemi zkušebními rostlinami. Jako plodinu se používá kukuřice (KU), rosičky krvavé (crabgrass) (RK), bavlník (BA) a soji (SO). Plevelné druhy zahrnují bér vlašský (BV), bér (BE), abutilon (AB), řepa (RE), hořčice sareptskou (HS) a laskavec ohnutý (pigweed) (LO).

Bavlník, kukuřice, soja a řepa se vysévají v počtu 4 až 5 semen na řádku v závislosti na druhu. Druhy s menšími semeny (abutilon, hořčice sareptská, laskavec ohnutý, bér vlašský a bér) se vysévají tak, že se počet semen nepočítá, ale zaseje se dostatečný počet semen pro získání solidní řádky semenáčků.

Rostliny pro preemergentní i postemergentní zkoušky se vysévají stejným způsobem. První závlaha po vzejití se aplikuje shora. Postemergentní fáze pěstování se pak provádí tak, aby se v době ošetřování získaly rostliny ve vhodném stadiu vývoje. Vzorky pro preemergentní fázi se připravují nejdříve jeden den před ošetřením.

Požadovaný stav vývoje v době postemergentního ošetření je u širokolistých druhů (BA, SO, RK, AB, HS a LO) stadium jednoho pravého listu nebo prvního trojlaločnatého listu. Požadovaný stav vývoje u kukuřice je výška 7,6 až 10,2, zatímco u travin je to výška 5,1 cm.

Způsob ošetření

Aplikace účinných látek se provádí postřikem ruční rozstřikovací pistolí aspiračního typu současně na jednu misku se vzrostlými rostlinami (postemergentní fáze) a jednu nově osetou misku (preemergentní fáze). Stupeň ošetření 11,2 kg/ha je představován rovnoměrnou aplikací 116 mg zkušební sloučeniny na plochu obou misek dohromady (1 030 cm^2). Na postřik se používá roztok účinné látky ve směsi rozpouštědel obsahující 40 ml acetonu a 40 ml vody doplněné 0,1 % smáčedla.

Po postřiku se misky vrátí do skleníku. Do misek pro postemergentní zkoušku se uvádí voda pouze zespodu. Do misek pro preemergentní fázi se přivádí voda kropením svrchu, dokud po ošetření nevzejdou rostliny. Další zavodňování se provádí zespodu.

Poškození a potlačení rostlin jak v případě preemergentních, tak v případě postemergentních zkoušek se hodnotí dva týdny po ošetření. Používá se stupnice 0 až 100 %. Do stupně poškození a potlačení se současně zahrnují též speciální fyziologické účinky.

Hodnoty herbicidní účinnosti pro sloučeniny 1 až 13 se získají při aplikaci 11,2 až 0,28 kg účinné sloučeniny na 1 ha. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1 (preemergentní zkoušky) a tabulce 2 (postemergentní zkoušky).

T a b u l k a I
Zkoušky preemergentní účinnosti

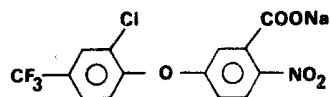
Sloučenina číslo	Dávkování kg/ha	RK	BV	BE	AB	ŘE	HS	LO	BA	KU	SO
1	2,24	-	90	90	80	0	100	100	10	0	0
	0,56	-	70	50	40	0	90	100	0	0	0
	0,28	-	50	10	0	0	70	10	0	0	0
2	2,24	-	90	90	90	20	100	100	50	10	20
	0,56	-	90	90	20	0	100	100	10	0	0
	0,28	-	60	20	0	-	50	80	10	0	0
3	2,24	-	100	100	40	10	100	100	0	0	20
	0,56	-	100	90	0	0	100	90	10	0	0
	0,28	-	10	40	60	0	90	90	0	0	0
4	0,56	10	60	-	30	-	90	90	-	-	-
	0,28	10	40	-	10	-	10	-	-	-	-
5	2,24	-	60	50	10	0	80	90	30	20	0
	0,56	-	10	0	10	0	10	50	0	0	0
	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	2,24	-	90	70	0	0	100	100	10	0	10
	0,56	-	90	90	0	0	90	80	0	0	10
	0,28	-	30	10	0	0	10	0	0	0	0
7	2,24	-	100	90	50	0	90	90	10	10	40
	0,56	-	80	10	0	0	20	10	0	0	0
	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	2,24	-	100	100	10	30	90	90	30	10	0
	0,56	-	20	20	20	10	80	20	0	0	0
	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	2,24	-	50	20	40	-	20	90	10	20	30
	0,56	-	0	0	0	-	20	50	10	10	10
	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	2,24	-	60	60	0	-	80	20	0	0	0
	0,56	-	0	0	0	-	0	0	0	0	0
	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	2,24	-	100	90	50	10	100	100	60	0	0
	0,56	-	90	50	0	0	50	40	0	0	0
	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	2,24	-	90	90	70	20	100	100	10	20	0
	0,56	-	90	70	10	10	100	100	0	0	0
13	2,24	-	100	90	90	0	100	100	10	10	0
	0,56	-	90	70	20	0	100	90	10	0	0

Tabulka II

Zkoušky postemergentní účinnosti

Sloučenina číslo	Dávkování kg/ha	RK	BV	BE	AB	RE	HS	LO	BA	KU	SO
1	2,24	-	100	100	100	100	100	100	90	70	90
	0,56	-	100	100	100	90	100	100	90	60	60
	0,28	-	70	60	90	70	100	60	90	50	80
2	2,24	-	100	90	100	100	100	100	100	90	90
	0,56	-	90	90	90	90	100	100	90	90	60
	0,28	-	90	90	90	80	100	100	100	70	80
3	2,24	-	100	100	100	90	100	100	100	60	90
	0,56	-	90	90	100	80	100	100	90	10	80
	0,28	-	90	90	100	70	100	100	90	50	80
4	0,56	20	100	-	-	-	100	100	90	80	60
	0,28	90	90	-	70	100	100	100	90	20	40
5	2,24	-	90	90	100	90	100	100	90	90	60
	0,56	-	90	90	100	70	90	100	90	60	30
	0,28	-	80	80	100	60	80	100	80	30	70
6	2,24	-	100	100	100	90	100	100	100	40	80
	0,56	-	100	100	100	80	100	100	100	20	80
	0,28	-	30	20	100	90	90	90	70	60	40
7	2,24	-	100	100	100	90	100	100	100	70	80
	0,56	-	90	90	100	70	100	100	100	70	80
	0,28	-	80	70	90	90	100	100	70	10	40
8	2,24	-	70	70	100	90	100	100	90	60	60
	0,56	-	60	60	100	90	100	100	80	40	40
	0,28	-	90	70	90	90	100	100	50	20	50
9	2,24	-	100	90	90	80	100	100	90	90	50
	0,56	-	90	90	90	30	90	100	90	70	60
	0,28	-	20	30	90	-	90	90	90	40	10
10	2,24	-	90	90	80	0	90	90	90	80	70
	0,56	-	90	90	90	-	90	90	90	40	40
	0,28	-	10	10	70	-	80	70	50	10	50
11	2,24	-	90	90	100	90	100	100	90	50	60
	0,56	-	90	90	100	90	100	100	60	10	50
	0,28	-	30	20	90	80	100	100	70	10	10
12	2,24	-	90	90	100	100	100	100	100	60	90
	0,56	-	90	90	90	90	100	100	100	40	70
13	2,24	-	100	100	100	100	100	100	100	90	90
	0,56	-	90	90	100	90	100	100	100	30	70

Jako referenční produkt lze pro sloučeniny obecného vzorce I uvést sodnou sůl acifluor-fenu obecného vzorce

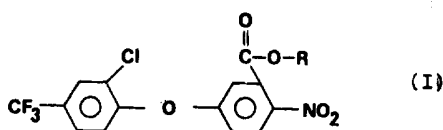


kteřá je rovněž známá pod označením Tackle. Obecně vzato Tackle se vždy používá jako postemergentního herbicidu a jeho preemergentní aktivita je nízká. Při dávkování, ve kterém se Tackle používá (0,25 až 1 kg/ha) má tato látka horší aktivitu než sloučeniny podle vynálezu (40% potlačení). Má-li se dosáhnout potlačení alespoň 80 %, má se dávkování zvýšit na 1,2 až 2 kg/ha.

Sloučeniny, které jsou účinnou složkou prostředků podle vynálezu jsou naproti tomu aktivní z více než 80 % na velký počet plevelů při preemergentní aplikaci v běžně používaných dávkách, tj. 0,25 až 0,8 kg/ha. V zemědělské praxi se dává přednost preemergentním prostředkům před postemergentními prostředky, poněvadž preemergentní prostředky zaručují, že plevelné rostliny vůbec nevzejdou.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Herbicidní prostředek, vyznačující se tím, že jako účinnou složku obsahuje sloučeninu obecného vzorce I



kde

R představuje alkylskupinu s 1 až 4 atomy uhlíku substituovanou kyano-, acetyl-, fenyl-, fenoxifenyl-, fenoxi, akryloyl-, methakryloyl-, nitro-, methylthio, methylsulfonyl-, methylsulfinyl-, methoxy- nebo ethoxyskupinou.