

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

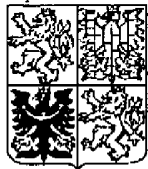
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2278-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10. 01. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.01.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19501986**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 10. 97**
(Věstník č. 10/97)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/00072**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/22692**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

A 01 N 57/20

// (A 01 N 57/20,
A 01 N 41:06, A 01 N 37:48,
A 01 N 33:22)

(71) Přihlášovatel:

HOECHST SCHERING AGREVO GMBH,
Berlin, DE;

(72) Původce:

Cremer Jürgen, Eppstein, DE;
Kocur Jean, Hofheim, DE;
Krug Georges, Frankfurt, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Synergické herbicidní prostředky na bázi
glufosinátu a nitrodifenyletherů a jejich
přípravky**

(57) Anotace:

Herbicidní prostředky s obsahem A) glufosinátu nebo jeho solí nebo analogické prostředky jako Bialaphos, B) nitrodifenyletherového herbicidu jako Oxyfluorfen a C) alkylpolyglykolethersulfátového tenzidu vykazují synergické herbicidní účinky. Je možné vyrábět přípravky složek A, B a C ve formě vodné emulze, která se vyznačuje obsahem 1-15 % A), 0,1 až 5 % B); 1-15 % C), 3 až 30 % organických rozpouštědel, 40-60 % vody, 2-10 % emulgátoru a 0 až 20 % obvyklých pomocných prostředků pro přípravky.

CZ 2278-97 A3

PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ
PŘÍL.

17. VII. 97
DOŠLO
05354

z.j.

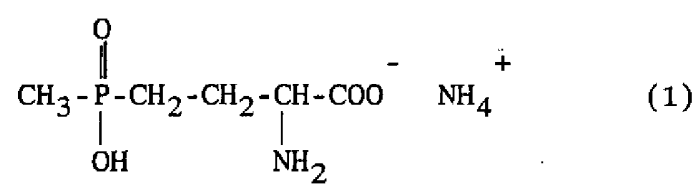
Synergické herbicidní prostředky na bázi glufosinátu a nitrodifenyletherů a jejich přípravky

Oblast techniky

Vynález se týká oblasti prostředků na ochranu rostlin, které se mohou používat proti nežádoucímu růstu rostlin, obzvláště kombinací herbicidů.

Dosavadní stav techniky

Glufosinát-amonium (Fosfinothricin-amonium) (1)



to znamená amonná sůl 4-[hydroxy(methyl)fosfinoyl]-DL-homoalaninu je známý herbicid, který je přijímán zelenými částmi rostlin (listový herbicid); viz "The Pesticide Manual" 9th Edition, British Crop Protection Council 1991, strana 458. Glufosinát-amonium se používá převážně v období po vzejití k potlačení plevelu a plevelných trav v plantážových kulturách a na neobdělávané půdě a pomocí speciálních aplikačních technik také k potlačení plevelů mezi řádky v zemědělských plošných kulturách jako kukuřice, bavlna a jiné. Sloučenina vzorce (1) obsahuje jeden asymetrický uhlíkový atom. Za biologicky aktivní isomer se považuje L-enantiomer.

- Dále je známo, že účinek glufosinát-amonia stejně jako účinek jeho L-enantiomeru se může výrazně zlepšit použitím

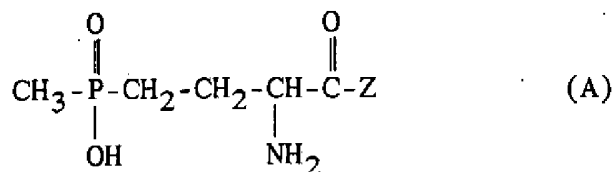
povrchově aktivních látek, s výhodou prostředky ze řady alkylpolyglykoethersulfátů, které se příkladně používají ve formě jejich alkalických nebo amoniových solí, ale také jako hořečnatá sůl, jako C₁₂/C₁₄-mastný alkohol-diglykoethersulfát-natrium (^RGenapol LRO, Hoechst); viz EP-A 0476555, EP-A 0048436, EP-A 0336151 nebo US-A 4 400 196 a rovněž Proc. EVRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227-232 (1988). Dále je známo, že alkylpolyglykoethersulfáty jsou také vhodné jako pomocné penetrační prostředky a zesilovače účinku pro řadu jiných herbicidů, mezi jiným také pro herbicidy difenyletherového typu; viz EP-A 0476555.

Podstata vynálezu

Překvapivě bylo nyní objeveno, že glufosinát-amonium nebo jemu příbuzné účinné látky se mohou výhodně kombinovat spolu s určitými herbicidy nitrodifenyletherového typu a anionickými tenzidy z řady alkylpolyglykoethersulfátů jako pomocnými penetračními prostředky a poskytovat tak synergické zvýšení účinku.

Předmětem vynálezu jsou herbicidní prostředky, vyznačující se účinným obsahem kombinace

A) jedné nebo několika sloučenin vzorce (A) nebo jejich solí



kde znamená

- Z zbytek vzorce $-OM$, $-NHCH(CH_3)CONHCH(CH_3)COOM$ nebo $-NHCH(CH_3)CONHCH[CH_2CH(CH_3)_2]COOM$, kde M je vždy vodík nebo anorganický nebo organický kation,
- B) jedné nebo několika sloučenin ze skupiny herbicidů nitrodifenyletherového typu a
- C) anionického tenzidu z řady alkylnpolyglykoether-sulfátů.

Vzorec (A) zahrnuje všechny stereoisomery a jejich směsi, obzvláště racemát a vždy biologicky účinný enantiomer.

Příklady účinných látek (A) jsou následující :

- a1) již jmenovaný glufosinát a jeho amoniová sůl v racemické formě,
- a2) L-enantiomer glufosinátu a jeho amoniová sůl,
- a3) Bialaphos (nebo Bilanafos), to znamená L-2-amino-4-[hydroxy(methyl)fosfinyl]-butanoyl-L-alanyl-L-alanin a jeho sodná sůl.

Racemát glufosinát-amonia se sám obvykle aplikuje v dávkách, které leží mezi 200 a 1000 ga.i./ha (= gram aktivní látky na hektar). Glufosinát-amonium je v těchto dávkách účinný především tehdy, jestliže je přijímán zelenými částmi rostlin. Protože se v půdě v průběhu několika málo dnů biologicky odbourá, nemá v půdě žádný trvalý účinek. Podobně to platí také pro příbuznou účinnou látku Bialaphos-natrium; viz "The Pesticide Manual" 9th Ed. British Crop Protection Council 1991, strana 75.

Příklady sloučenin (B) nitrodifenyletherového typu jsou

- b1) Oxyfluoren, to znamená 2-chlor-1-(3-ethoxy-4-nitro-fenoxy)-4-trifluormethylbenzen, jehož použití jako samostatné účinné látky o dávkách 100 - 1000 ga.i./ha před nebo po vegetačním období nebo na neobdělávané půdy je známé;
- b2) Lactofen, to znamená 1-(ethoxykarbonyl)-ethylester kyseliny 5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)-fenoxy]-2-nitro-benzoové; účinná látka se obvykle používá samotná v dávkách 50 - 500 ga.i./ha v před- nebo povegetačním období pro soju a obilí;
- b3) Bifenos, to znamená methylester kyseliny 5-(2,4-dichlorfenoxy)-2-nitrobenzoové; účinná látka se obvykle používá samotná v dávkách 50 - 1000 ga.i./ha v před- a povegetačním období pro obilí, rýži a kukuřici;
- b4) Fluoroglycofen-ethyl, to znamená ethoxykarbonyl-methylester kyseliny 5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)-fenoxy]-2-nitro-benzoové; známé je použití jako jediné účinné látky v množství 5 - 50 ga.i./ha v před- a povegetačním období pro soju a obilí;
- b5) Acifluorfen, to znamená kyselina 5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)-fenoxy]-2-nitro-benzoová a její soli jako sodná sůl; samotná účinná látka se obvykle používá v množství 100 - 500 ga.i./ha v před- a povegetačním období pro soju a obilí; a
- b6) Fomesafen, to znamená amid kyseliny N-methylsulfonyl-5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)-fenoxy]-2-nitrobenzoové; známé je použití jako jediné účinné látky v množství 5 - 1000 ga.i./ha v před- a povegetačním období pro soju nebo obilí.

Sloučeniny b1 až b6 se popisují příkladně v "The Pesticide Manual" 9th Edition, British Crop Protection Council 1991 a v literatuře tam citované a jsou známé jako herbicidy typu inhibitorů protoporfyrinogen-oxidázy.

Anionický tenzid (C) je příkladně smáčecí prostředek ze skupiny mastných alkohol-polyglykoethersulfátů a jejich solí, s výhodou C₁₀ - C₁₈-mastný alkohol-polyglykoethersulfát ve formě solí alkalických kovů, kovů alkalických zemin nebo amoniových solí nebo substituovaných amoniových solí; substituované amoniové soli jsou příkladně primární, sekundární, terciární a kvarterní amoniové soli se substituenty ze skupiny alkyl nebo hydroxyalkyl, s výhodou s 1 až 4 uhlíkovými atomy.

S výhodou se použije sodná sůl C₁₂/C₁₄-mastný alkohol-diethylenglykoethersulfátu (RGenapol LRO, Hoechst).

Z US-A 5 324 708 je již známá výroba přípravků s obsahem kombinace herbicidu glufosinát-amonia, a sice ve formě nehygroskopické soli, a Oxyfluorfenu. Kombinace těchto herbicidů s anionickými smáčedly zde nejsou popsány. Biologické příklady pro kombinace herbicidů chybí v US-A 5 324 708, stejně jako odkaz na synergické zvýšení účinku pro kombinace glufosinát-amonia a Oxyfluorfenu.

Z Research Disclosure 275 (1987), 154 je známo, že k doplnění spektra účinku se glufosinát-amonium kombinuje s jinými herbicidy. Mezi jiným se zmiňuje kombinace glufosinát-amonia a oxyfluorfenu pro použití v bavlně. Poukázání na synergické zlepšení účinku pro kombinace glufosinát-amonia a Oxyfluorfenu nebo kombinace s mastnými alkoholpolyglykoethersulfáty přitom chybí.

Překvapivě se ukázalo, že při společném použití herbicidu typu A s jednou nebo několika účinnými látkami ze skupiny B v přítomnosti tenzidu C dochází k efektu většímu,

než než by byl prostý součet (synergickému efektu). Účinek v kombinaci je přitom silnější než účinek použitých jednotlivých herbicidů v přítomnosti smáčecího prostředku C při samostatném použití. Tyto efekty umožňují snížení použitých množství, hubení širšího spektra plevelů a plevelných trav, rychlejší nástup herbicidního účinku, delší působení, lepší kontrola růstu nežádoucích rostlin pouze s jednou nebo několika málo aplikacemi a rozšíření období možného používání. Tyto vlastnosti se požadují při praktickém hubení plevelů, aby se tak zemědělské kultury zbavily nežádoucích konkurenčních rostlin a tím se zajistily a/nebo zvýšily kvalitativní a kvantitativní výtěžky. Technický standard se těmito novými kombinacemi z hlediska popsaných vlastností výrazně překračuje.

Optimální volba hmotnostních poměrů a aplikovaného množství je závislá příkladně na míchaných komponentách, na stadiu vývoje plevelů a plevelných trav, spektru plevelů, na faktorech životního prostředí a na klimatických podmínkách.

Hmotnostní poměry A : B kombinovaných herbicidů typu A a typu B se mohou měnit v širokých mezích a zpravidla leží mezi 100 : 1 a 1 : 5, s výhodou mezi 10 : 1 a 1 : 1. Pro kombinace herbicidů typu A, obzvláště glufosinát-amonia (racemický) jsou výhodné následující hmotnostní poměry A : B :

- s Oxyfluorfenem 10:1 až 2:1, obzvláště 8:1 až 3:1
- s Lactofenem 10:1 až 2:1, obzvláště 8:1 až 3:1
- s Bifenoxem 10:1 až 2:1, obzvláště 8:1 až 3:1
- s Fluoroglycofenem 100:1 až 10:1, obzvláště 50:1 až 10:1
- s Acifluorfenem 10:1 až 2:1, obzvláště 8:1 až 3:1
- s Fomesafenem 10:1 až 2:1, obzvláště 8:1 až 3:1

Aplikované množství takových herbicidů při kombinovaném použití leží výrazně pod aplikovaným množstvím při jednotli-

vé aplikaci každého herbicidu při stejném herbicidním účinku. Zpravidla jsou výhodná aplikovaná množství od 100 do 600 g a.i./ha herbicidu typu A, s výhodou glufosinát-amonia a 50 až 150 g a.i./ha nitrodifenyletheru jako Oxyfluorfen a Lactofen.

Optimální použité množství anionického tenzidu typu C závisí vedle již zmíněných faktorů na použitém množství herbicidu a leží zpravidla mezi 100 a 2000 g tenzidu na hektar, vztaženo na smáčecí látku (VAS), s výhodou 500 až 1500 VAS/ha. Hmotnostní poměr herbicidu A k tenzidu C je podle toho s výhodou 1 : 1 až 1 : 10, obzvláště 1 : 2 až 1 : 5.

Prostředky podle vynálezu pokrývají široké spektrum plevelů. Jsou příkladně vhodné k hubení jednorokých a vytrvalých plevelů jako příkladně Agropyron, Paspalum, Cynodon, Imperata, Pennisetum, Convolvulus, Cirsium, Rumex a jiné.

Prostředky podle vynálezu se mohou používat k selektivnímu hubení jednorokých a vytrvalých škodlivých rostlin v plantážových kulturách jako jsou olejové palmy, kokosové palmy, gumovníky, citrusy, ananasy, bavlna, káva, kakao a jiné a dále při pěstování ovoce a vína. Kombinace podle vynálezu se mohou rovněž použít v zemědělství v tak zvaném "no till" případně "zero till" procesu. Mohou se ale také používat neselektivně na cestách, náměstích, průmyslových plochách a tak dále, aby se tak tyto plochy ochránily před nežádoucím růstem rostlin.

Herbicidní prostředky podle vynálezu se vyznačují rychle nastupujícím a dlouho trvajícím herbicidním účinkem. Odolnost účinných látek v kombinacích podle vynálezu proti dešti je příznivá. Jako zvláštní výhoda platí, že dávky sloučenin vzorce (A) a (B), používané v kombinacích, jsou tak malé, že jejich účinek na půdu je značně redukován. Tím

je nejenom poprvé umožněno jejich použití v citlivých kul-
rách, ale prakticky se také zamezí znečištění podzemních
vod. Kombinace účinných látek a zesítujících prostředků
podle vynálezu umožňuje významnou redukci potřebného
aplikovaného množství účinné látky.

Předmětem předloženého vynálezu je také způsob boje
proti nežádoucímu růstu rostlin, vyznačující se tím, že se
jeden nebo několik herbicidů typu A s jedním nebo několika
herbicidy typu B a anionickým tenzidem C aplikuje na škodli-
rostliny, části škodlivých rostlin nebo na pěstební plochy.

Kombinace účinných látek podle vynálezu mohou sestávat
jak ze směsných formulací tří složek, případně s dalšími
obvyklými pomocnými přípravky pro formulace, které se potom
obvyklým způsobem zředí vodou k použití, nebo se vyrábí tak
zvané tankové směsi společným ředěním odděleně formulovaných
nebo částečně odděleně formulovaných složek vodou.

Sloučeniny typu A a typu B nebo jejich kombinace, pří-
dně spolu s tenzidem C se mohou formulovat různým způsobem,
podle toho, jaké biologické a/nebo chemicko-fyzikální para-
try jsou předem dány. Jako obecné možnosti formulace
přichází například v úvahu postřikový prášek (WP), vodné
roztoky (SL), emulgovatelné koncentráty (EC), emulze (EW),
jako jsou emulze typu voda v oleji a olej ve vodě, stříka-
telné roztoky nebo emulze, disperse na bázi oleje nebo vody,
suspenní emulze, popraše (DP), mořidla, granuláty pro
rozmetací nebo půdní aplikaci nebo ve vodě dispergovatelné
granuláty (WG), ULV-formulace, mikrokapsle nebo vosky.

Tyto jednotlivé typy formulací jsou v principu známé
a jsou příkladně popsány v publikacích Winnacker-Küchler,
"Chemische Technologie", díl 7, C. Hauser Verlag München,
4. vyd. 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations",
Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying"

Handbook, 3. vydání 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Nutné pomocné prostředky pro uvedené formulace, jako jsou inertní materiály, tenzidy, rozpouštědla a další přísady, jsou rovněž známé a jsou popsány například v publikacích : Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluent and Carriers", 2. vydání, Darland Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2. vydání, J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2. vydání, Interscience, N.Y. 1950 ; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976 ; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", svazek 7, C. Hauser Verlag München, 4. vyd. 1986.

Na bázi těchto formulací je možné vyrobit také kombinace s jinými pesticidně účinnými látkami, jako jsou jiné herbicidy, fungicidy nebo insekticidy a dále ochranné látky, hnojiva a/nebo růstové regulátory, příkladně ve formě hotových přípravků nebo tankových směsí.

Postřikové prášky (smáčivé prášky) jsou ve vodě rovnoměrně dispergovatelné preparáty, které vedle účinné látky obsahují kromě zředovací nebo inertní látky ještě tenzidy ionogenního a/nebo neionogenního typu (smáčedla, dispergační činidla), například polyoxyethylované alkylfenoly, polyoxyethylované mastné alkoholy, polyoxyethylované mastné aminy, alkansulfonáty nebo alkylbenzensulfonáty, sodné soli ligninových kyselin, sodná sůl 2,2'-dinaftylmethan-6,6'-disulfonové kyseliny, sodná sůl kyseliny dibutylnaftalensulfonové nebo také sodná sůl kyseliny oleylmethyltaurové.

Emulgovatelné koncentráty se vyrobí rozpuštěním účinné

látky v organickém rozpouštědle, jako je například butylalkohol, cyklohexanon, dimethylformamid, xylén, nebo také výševroucí aromáty nebo uhlovodíky za přídavku jednoho nebo více tenzidů ionogenního nebo neionogenního typu (emulgátory). Jako emulgátory se mohou například použít vápenaté soli alkylarylsulfonových kyselin, jako je dodecylbenzen-sulfonát vápenatý, nebo neionogenní emulgátory, jako jsou polyglykolestery mastných kyselin, alkylarylpolyglykol-ethery, polyglykoethery mastných alkoholů, kondenzační produkty propylenoxidu a ethylenoxidu, alkylpolyethery, estery mastných kyselin a sorbitolu, estery mastných kyselin a polyoxyethylensorbitolu nebo polyoxyethylensorbitanestery.

Popraše se získají rozemletím účinné látky s jemně rozmělněnými pevnými látkami, jako je příkladně mastek, přírodní zeminy, jako je kaolin, bentonit nebo pyrofylit, nebo také křemelina.

Granuláty se mohou vyrobit buď rozstříkáním účinné látky na adsorpce schopný, granulovaný inertní materiál, nebo nanášením koncentráту účinné látky pomocí lepidel, příkladně polyvinylalkoholu, polyakrylátu sodného nebo také minerálních olejů, na povrch nosných látek, jako je písek, kaolinit nebo granulovaný inertní materiál. Také se mohou vhodné účinné látky granulovat způsobem obvyklým pro výrobu granulovaných hnojiv, v případě potřeby ve směsi s hnojivou.

Ve vodě dispergovatelné granuláty se zpravidla vyrábějí pomocí obvyklých způsobů, jako je sprejové sušení, granulace ve vířivém loži, talířová granulace, mísení ve vysokorychlostních mísičích a extruze bez pevného inertního materiálu.

Agrochemické přípravky obsahují zpravidla 0,1 až 95 % hmotnostních, obzvláště 2 až 95 % hmotnostních účinné látky typu A a/nebo B, přičemž podle druhu přípravku jsou obvyklé

následující koncentrace :

V postřikových prášcích činí koncentrace účinné látky příkladně asi 10 až 95 % hmotnostních, zbytek do 100 % hmotnostních sestává z obvyklých součástí přípravků. V případě emulgovatelných koncentrátů může koncentrace účinné látky činit příkladně 5 až 80 % hmotnostních. Práškovité formulace obsahují většinou 5 až 20 % hmotnostních, postřikové roztoky asi 0,2 až 25 % hmotnostních účinné látky. U granulátů jako jsou dispergovatelné granuláty, závisí obsah účinné látky částečně na tom, zda se účinná sloučenina vyskytuje v kapalném nebo pevném stavu a jaké pomocné prostředky pro granulaci a plniva se použijí. V případě granulátů, dispergovatelných ve vodě je zpravidla obsah účinné látky mezi 10 až 90 % hmotnostních.

Vedle toho obsahují formulace účinných látek popřípadě odpovídající obvyklé látky zprostředkující přilnavost, smáčedla, dispergační činidla, emulgátory, konzervační a protimrazové prostředky, rozpouštědla, plnidla, nosiče a barviva, odpeňovadla, látky potlačující odpařování a látky ovlivňující hodnotu pH nebo viskozity.

K použití se přípravky v obvyklé obchodní formě případně zředí obvyklým způsobem vodou, příkladně u stříkacích prášků, emulgovatelných koncentrátů, disperzí a vodou dispergovatelných granulátů pomocí vody. Práškovité přípravky, granuláty do půdy a k rozmetání a postřikové roztoky se před použitím obvykle již neředí další inertní látkou.

Účinné látky se mohou nanášet na rostliny, části rostlin, semena rostlin nebo na pěstební plochy (obdělávanou půdu), s výhodou na zelené rostliny a části rostlin a případně navíc na obdělávanou půdu.

Jednou z možností použití je společné nanášení účinných látek ve formě tankových směsí, přičemž optimálně sestavené koncentrované přípravky jednotlivých účinných látek se společně smísí v tanku s vodou a získaná postřiková břečka se nanáší.

Společné herbicidní přípravky kombinací účinných látek A a B a tenzidu C podle vynálezu mají výhodu snažší použitelnosti, protože množství složek je již vzájemně nastaveno ve správném poměru. Kromě toho lze optimálně vzájemně sladit pomocné prostředky v přípravcích, protože v případě tankových směsí rozdílných přípravků by mohlo dojít k nežádoucí kombinaci pomocných prostředků. Většina typů přípravků není ovšem pro rozdílné fyzikální vlastnosti složek A, B a C vhodná pro společnou přípravu. Účinné látky typu A a tenzid C jsou hydrofilní a obvykle se formulují jako vodné roztoky se značným obsahem solí. Účinné látky B jsou oproti tomu ve vodě velmi nerozpustné a obvykle se formulují jako emulgovatelné koncentráty nebo granuláty. Společné formulace podle typu jmenovaných jednotlivých formulací nejsou bez dalšího možné. Také pokusy připravit společné formulace z emulgovatelných suspenzí, disperzí nebo emulzí většinou nevedly k úspěchu a ztroskotaly na úzkých hranicích z hlediska stability a uživatelských vlastností.

Předmětem vynálezu je proto také speciální směsný přípravek, který nemá výše uvedené nevýhody, a jeho použití. Směsný přípravek je emulze olej ve vodě (EW), vyznačující se obsahem

- a) 1 až 15 % hmot. účinné látky jmenovaného typu A
(glufosinát-amonium případně analogická účinná látka)
- b) 0,1 až 5 % hmot. účinné látky jmenovaného typu C
(nitrodifenylether)
- c) 1 až 15 % hmot. anionického tenzidu se skupiny

- d) 3 až 30 % hmot. mastný alkohol-polyglykoethersulfát s výhodou 3-20 % hmot., obzvláště 3-15 % hmot. organického rozpouštědla
- e) 40 až 60 % hmot. vody,
- f) 2 až 10 % hmot. emulgátoru nebo směsi emulgátorů a
- g) 0 až 20 % hmot. obvyklých pomocných prostředků pro přípravky.

Jako rozpouštědla jsou vhodná příkladně nepolární rozpouštědla, polární protická nebo aprotická dipolární rozpouštědla a jejich směsi, přičemž organická rozpouštědla tvoří s nitrodifenyletherovým herbicidem emulgovanou organickou fází vedle vodné fáze, která obsahuje herbicid typu A.

Příklady vhodných rozpouštědel jsou

- alifatické a aromatické uhlovodíky, jako příkladně minerální oleje případně toluen, xylen a deriváty naftalenu;
- halogenované alifatické a aromatické uhlovodíky, jako methylenchlorid případně chlorbenzen;
- ethery, jako diethylether, tetrahydrofuran (THF), dioxan, alkylenglykolmonoalkylethery a alkylenglykoldialkylethery jako příkladně propylenglykolmonomethylether, propylenglykolmonoethylether ethylenglykolmonomethylether nebo ethylenglykolmonoethylether, diglym a tetraglym;
- amidy, jako dimethylformamid (DMF), dimethylacetamid a N-mythylpyrolidon;
- ketony, jako aceton a cyklohexanon;
- nitrily, jako acetonitril, propionitril, butyronitril a benzonitril;
- sulfoxidy a sulfony jako dimethylsulfoxid (DMSO) a sulfolan;

- oleje, jako příkladně na rostlinné bázi jako kukuřičný olej a řepkový olej.

Především v kombinaci rozpouštědel je možné použít často také alkoholy, jako alkanoly methanol, ethanol, n- a i-propanol, n-, i-, t- a 2-butanol. Výhodnými organickými rozpouštědly jsou aromatické uhlovodíky, jako příkladně toluen, xylen a deriváty naftalenu.

Jako emulgátory jsou vhodné ionické tenzidy a neionické tenzidy, příkladně jako ionické emulgátory : vápenaté soli kyselin alkylarylsulfonových jako dodecylbenzensulfonát vápenatý, fosfátované kondenzační produkty propylenoxid-ethylenoxid jako fosfátované PO-EO-blokové polymery nebo fosfátované tristyrylphenolpolyglykoethery; a příkladně jako neionické emulgátory : polyglykolestery mastných kyselin, alkylarylpolyglykoethery, mastný alkohol-polyglykoethery, kondenzační produkty propylenoxid-ethylenoxid jako PO-EO-blokové polymery, alkylpolyethery, polyoly jako polyvinylalkohol, estery sorbitolu a mastných kyselin, estery mastných kyselin a polyoxyethylensorbitolu nebo polyoxyethylensorbitanestery.

S výhodou se použijí směsi emulgátorů z modifikovaného polyvinylalkoholu (příkladně R_{Mowiol} 3/83, R_{Mowiol} 4/88; Hoechst), fosfátované PO-EO-blokové polymery (příkladně Hoe. S 3618, Hoechst), dodecylbenzensulfonát vápenatý a mastný alkohol-polyglykoethery.

Obvyklé pomocné prostředky pro přípravky (g) jsou příkladně již výše obecně zmíněné obvyklé pomocné prostředky pro přípravky; výhodné pomocné prostředky jsou

- protimrazové prostředky a látky potlačující odpařování, jako glycerin, příkladně v množství 2 až 10 % hmotnost-

ních,

- konzervační látky jako příkladně ^RMergal K9N (Riedel) nebo ^RCobate C, v obvyklých používaných koncentracích vždy pro daný speciální prostředek,
- odpěňovací látky jako příkladně silikonová odpěňovadla jako protipěnová emulze Antischaumemulsion SRE, v obvyklých používaných koncentracích.

Výhodnými směsnými přípravky jsou přípravky typu EW (emulze olej ve vodě), vyznačující se obsahem :

- a) 5 až 12 % hmot. glufosinát-amonium
- b) 1 až 4 % hmot. nitrodifenylether
- c) 5 až 12 % hmot. mastný alkohol-polyglykoethersulfát
- d) 3 až 20 % hmot. s výhodou 3-15 % hmot., obzvláště 5-10 % hmot. organického rozpouštědla
- e) 45 až 55 % hmot. vody,
- f) 4 až 8 % hmot. emulgátoru nebo směsi smulgátorů a
- g) 0 až 10 % hmot. obvyklých pomocných prostředků pro přípravky.

Přitom jsou výhodné směsné přípravky, které obsahují 6 až 18 % hmotnostních kombinace herbicidů z glufosinát-amonia (racemický) a Oxyfluorfeny nebo Lactofeny ve hmotnostním poměru A : B 10 : 1 až 2 : 1 a 5 až 12 % hmotnostních sodné soli C₁₂/C₁₄-mastný alkohol-diethylen-glykoethersulfátu jako anionického tenzidu C ve hmotnostním poměru herbicid A : smáčedlo C 1 : 1 až 1 : 10.

Směsné přípravky EW se vyznačují dobrou fyzikální a chemickou stabilitou při skladování. Zacházení s přípravky je oproti tankovým směsím zjednodušeno. Při použití směsných přípravků se získají biologické výsledky, které nejsou pozadu za výsledky tandových směsí z jednotlivě formulovaných složek, nýbrž je zpravidla ještě překonají.

Příklady provedení vynálezu

- A. Příklady přípravků obecného druhu :
- a) poprašovací prostředek se připraví tak, že se 10 dílů hmotnostních kombinace účinných látek podle vynálezu smísí s 90 díly hmotnostních mastku jako inertní látkou a semele se v kladivovém mlýnu.
 - b) Smáčivý prášek, lehce dispergovatelný ve vodě se získá smísením 25 dílů hmotnostních účinných látek A a B, 64 dílů hmotnostních křemene obsahujícího kaolin jako inertní látku, 10 dílů hmotnostních draselné soli ligninsulfonové kyseliny a 1 díl hmotnostní sodné soli kyseliny oleylmethyltaurové jako smáčecího a dispergačního prostředku a semele se v tyčovém mlýnu.
 - c) Disperzní koncentrát, lehce dispergovatelný ve vodě se získá smísením 20 dílů hmotnostních účinných látek A a B se 6 díly hmotnostními alkylnolpolyglykol-etheru (^RTriton X 207), 3 díly hmotnostními isotridekanolpolyglykoetheru (8 EO) a 71 dílů hmotnostních parafinického minerálního oleje (rozmezí teploty varu příkladně 255 až 277 °C) a semele se v kulovém třecím mlýnu na jemnost pod 5 mikronu.
 - d) Emulgovatelný koncentrát se získá z 15 dílů hmotnostních cyklohexanonu jako rozpouštědla a 10 dílů hmotnostních oxethylovaného nonylfenolu jako emulgátoru.
 - e) Ve vodě emulgovatelný granulát se získá tak, že se smísí

75 dílů hmotnostních účinných látek A a B,
10 dílů hmotnostních vápenné soli kyseliny

ligninsulfonové,
5 dílů hmotnostních sodné soli kyseliny
laurylsulfonové,
3 díly hmotnostní polyvinylalkoholu a
7 dílů hmotnostních kaolinu, semele se v tyčovém mlýnu
a prášek se granuluje ve vířivém loži postřikováním
vodou jako granulační kapalinou.

- f) Ve vodě dispergovatelný granulát se také získá tak, že
se
25 dílů hmotnostních účinných látek A a B,
5 dílů hmotnostních sodné soli 2,2'-dinaftyl-
methan-6,6'-disulfonové kyseliny,
2 díly hmotnostní sodné soli kyseliny
oleylmethyltaurové,
1 díl hmotnostní polyvinylalkoholu,
17 dílů hmotnostních uhličitanu sodného a
50 dílů hmotnostních vody homogenizuje a předemele
v koloidním mlýnu, následně se mele na perlovém mlýnu
a takto získaná suspenze se rozpráší a vysuší pomocí
jednosložkové trysky v sušicí věži.

B. Příklady přípravků pro emulze typu (EW)

- B1. Přípravek EW s 10 % glufosinát-amonia, 3,3 %
Oxyfluorfeny a 10 % mastný
alkohol-polyglykolethersulfátu

K vodnému roztoku sestávajícímu z

10,00 % hmotnostních	glufosinát-amonia,
14,29 % hmotnostních	^R Genapol LRO-Paste (70 % = 10 % VAS),
0,75 % hmotnostních	^R Mowiol 3/83,
1,00 % hmotnostních	^R Mowiol 4/88,
0,20 % hmotnostních	^R Mergal K9N,
1,50 % hmotnostních	propylenglykolmonomethylether,

5,50 % hmotnostních glycerinu a
50,86 % hmotnostních vody

se nechá za míchání při teplotě 20 °C pomalu přitéci
roztok 3,47 % hmotnostních Oxyfluorfen 95 %-ní (= 3,3
% a.i.)

1,00 % hmotnostních Hoe S 3618,
2,00 % hmotnostních fenylsulfonát CA,
1,30 % hmotnostních protipěnové emulze SRE,
0,25 % hmotnostních ^RArlypon F,
7,88 % hmotnostních ^RSolvesso 200

a potom se domíchává jednu hodinu. Vzniklá emulze je
při teplotách mezi - 10 a + 50 °C fyzikálně a chemicky
stabilní.

B2. Přípravek EW s 9,5 % glufosinát-amonia, 1,95 %
Oxyfluorfenu a 10 % mastný alkohol-polyglykol-
ethersulfátu

K vodnému roztoku sestávajícímu z

9,50 % hmotnostních glufosinát-amonia,
14,29 % hmotnostních ^RGenapol LRO-Paste (70 % =
10 % WAS),
0,20 % hmotnostních ^RMergal K9N,
1,50 % hmotnostních propylenglykolmonomethylether,
5,50 % hmotnostních glycerinu a
53,44 % hmotnostních vody

se nechá za míchání při teplotě 20 °C pomalu přitéci
roztok

2,00 % hmotnostních Oxyfluorfen 95 %-ní
(= 1,95 % a.i.)

1,00 % hmotnostních Hoe S 3618,
2,00 % hmotnostních fenylsulfonát CA,
1,30 % hmotnostních protipěnové emulze SRE,
0,25 % hmotnostních ^RArlypon F,

9,02 % hmotnostních ^RSolvesso 200
a potom se domíchává jednu hodinu. Vzniklá emulze je
při teplotách mezi - 10 a + 40 °C fyzikálně
a chemicky stabilní.

- B3. Přípravek EW s 10 % glufosinát-amonia, 2 %
Oxyfluorfen a 10 % mastný alkohol-polyglykoether-
sulfátu

K vodnému roztoku sestávajícímu z

10,00 % hmotnostních glufosinát-amonia,
34,50 % hmotnostních ^RGenapol LRO-Paste (28 % =
9,66 % WAS),
0,20 % hmotnostních ^RMergal K9N,
4,00 % hmotnostních glycerinu,
4,88 % hmotnostních Hoe S 3618 sodná sůl (20,8 %),
1,21 % hmotnostních protipěnová emulze SRE,
24,91 % hmotnostních vody

se nechá za míchání při teplotě 20 °C pomalu přitéci
roztok

2,05 % hmotnostních Oxyfluorfen 94 %-ní
(= 2,0 % a.i.)

16 00 % hmotnostních ^RSolvesso 200,
2,00 % hmotnostních fenylsulfonát CA,
0,25 % hmotnostních ^RArlypon F,

a potom se domíchává jednu hodinu. Vzniklá emulze je
při teplotách mezi - 10 a + 50 °C fyzikálně a chemicky
stabilní.

- B4. Přípravek EW s 10 % glufosinát-amonia, 2 % Oxyfluor-
fenu a 10 % mastný alkohol-polyglykoethersulfátu

K vodnému roztoku sestávajícímu z

10,00 % hmotnostních glufosinát-amonia,
34,50 % hmotnostních ^RGenapol LRO-Paste (28 % =
9,66 % WAS),

0,20 % hmotnostních ^RMergal K9N,
4,00 % hmotnostních glycerinu,
4,88 % hmotnostních Hoe S 3618 sodná sůl (20,8 %),
1,21 % hmotnostních protipěnové emulze SRE a
24,91 % hmotnostních vody

se nechá za míchání při teplotě 20 °C pomalu přitéci roztok

2,05 % hmotnostních Oxyfluorfen 94 %-ní
(= 2,0 % a.i.)

10,00 % hmotnostních ^RSolvesso 200,

6,00 % hmotnostních cyklohexanonu,

2,00 % hmotnostních fenylsulfonát CA,

0,25 % hmotnostních ^RArlypon F,

a potom se domíchává jednu hodinu. Vzniklá emulze je při teplotách mezi - 10 a + 40 °C fyzikálně a chemicky stabilní.

B5. Přípravek EV se 14 % glufosinát-amonia, 2,8 % Oxyfluorfenu a 10 % mastný alkohol-polyglykolether-sulfátu

K vodnému roztoku sestávajícímu z

14,00 % hmotnostních glufosinát-amonia,

34,50 % hmotnostních ^RGenapol LRO-Paste (28 % =
9,66 % WAS),

0,20 % hmotnostních ^RMergal K9N,

4,00 % hmotnostních glycerinu,

9,76 % hmotnostních Hoe S 3618 sodná sůl (20,8 %),

1,21 % hmotnostních protipěnové emulze SRE a

16,14 % hmotnostních vody

se nechá za míchání při teplotě 20 °C pomalu přitéci roztok

2,89 % hmotnostních Oxyfluorfen 94 %-ní
(= 2,0 % a.i.)

15,00 % hmotnostních ^RSolvesso 200,

6,00 % hmotnostních cyklohexanonu,

2,00 % hmotnostních fenylsulfonát CA,
0,25 % hmotnostních ^RArlypon F,
a potom se domíchává jednu hodinu. Vzniklá emulze je
při teplotách mezi - 10 a + 40 °C fyzikálně a chemicky
stabilní.

Vysvětlivky/zkratky k příkladům B1 a B5 :

^RGenapol LRO (Hoechst)

sodná sůl mastný alkohol C₁₂-C₁₄-diethylenglykol-
ethersulfátu

^RMowiol 3/83 (Hoechst)

Polyvinylalkohol vyrobený částečným zmýdelněním
polyvinylacetátu o viskozitě 3 cP, měřeno ve 4% vodném
roztoku při teplotě 20 °C a stupněm hydrolyzy 83 %
molových

^RMowiol 4/88 (Hoechst)

Polyvinylalkohol vyrobený částečným zmýdelněním
polyvinylacetátu o viskozitě 4 cP, měřeno ve 4% vodném
roztoku při teplotě 20 °C a stupněm hydrolyzy 88 %
molových

Hoe S 3618 (Hoechst)

Bis-ester kyseliny monofosforečné s blokovým polymerem
PO/EO

Fenylsulfonát CA (Hoechst)

C₁₂-alkyl-benzensulfonát vápenatý

^RMèrgal K9N (Riedel de Haen)

Směs isothiazolinů

^RArlypon F (Hoechst)

C₁₂-C₁₄-mastný alkohol-ethoxylát (2,5 EO)

^RSolvesso 200 (Esso)

aromatické rozpouštědlo

Protipěnové emulze SRE (Wacker)

Protipěnová emulze na bázi silikonového oleje

Biologické příklady

Byly vyšetřovány různé hospodářsky významné plevely a plevelné trávy za přirozených podmínek ve volné přírodě. Po dosažení určitého vývojového stadia (vyjádřeno počtem rozvitých listů případně výškou vzrůstu) se aplikovala tanková směs daného herbicidu s tenzidem C případně tanková směs směsi herbicidů a tenzidu C za standardních podmínek, to znamená polním postřikovačem při vynaloženém množství vody 300-400 litrů na hektar. V období 1 až 3 týdny po aplikaci se vizuálně hodnotí herbicidní účinnost účinných látek případně směsi účinných látek na základě srovnání ošetřených pozemků s neošetřenými kontrolními pozemky. Přitom se posuzuje poškození a vývoj všech nadzemních částí rostlin.

Ve většině případů je synergické zvýšení účinku tak vysoké, že účinek kombinace výrazně převyšuje formální (číselný) součet účinků jednotlivých látek. Tak vysoké stoupnutí účinku nebylo na základě známých účinků jednotlivých látek možné očekávat. Je třeba poukázat zvláště na to, že při posuzování synergie u zde použitých látek je nutno zohlednit značně rozdílná vynaložená množství jednotlivých účinných látek. Není proto účelné srovnávat účinky kombinací účinných látek a jednotlivých účinných látek vždy při stejných vynaložených množstvích. Ušetřená

množství účinných látek podle vynálezu se rozpoznají pouze nadaditivním stoupanutím účinku při použití kombinovaných vynaložených množství nebo snížením vynaložených množství obou jednotlivých látek v kombinaci ve srovnání s jednotlivými účinnými látkami při vždy stejném účinku. Další výhoda kombinace účinných látek vyplývá z rychlejšího použití nebo déle trvajícího účinku pro širokou paletu hospodářsky významných škodlivých rostlin. Biologické výsledky uvádí Tabulky 1 až 3.

Tabulka 1 : Herbicidní účinek (zkratky viz pod tabulkou 3)

	Dávka [g/a.i./ ha od.g WAS/ha]	Herbicidní účinek v % po		Škodlivá rostlina
		14dnech	28 dnech	
A1+C1	450+450	76,0	45,5	Mix
B1+C1	90+450	15,0	3,7	"
A1+B1+C1	450+90+450	86,8	55,0	"
A1+C1	450+450	60,0	10,0	GERSP
B1+C1	90+450	12,5	22,5	"
A1+B1+C1	450+90+450	72,5	55,0	"
A1+C1	450+450	60,0	10,0	GERSP
B2+C1	90+450	40,0	7,5	"
A1+B2+C1	450+90+450	90,0	42,5	"

Tabulka 2 : Herbicidní účinek (zkratky viz pod tabulkou 3)

M	Dávka [g/a.i./ ha od.g VAS/ha]	Herbicidní účinek v % po		Škodlivá rostlina
		7 dnech	28 dnech	
A1+C1 B1+C1 A1+B1+C1	450+450 90+450 450+90+450	50 15 85	6 4 40	SONAS " "
A1+C1 B2+C1 A1+B2+C1	450+450 90+450 450+90+450	50 6 85	6 5 20	SONAS " "
A1+C1 B1+C1 A1+B1+C1	450+450 90+450 450+90+450	48 56 97	18 4 28	CONAR ERISP "

a) ...
VAS ... čistý tenzid ...

Tabulka 3 : Herbicidní účinek

	Dávka [g/a.i./ ha od.g VAS/ha]	Herbicidní účinek v % po		Škodlivá rostlina
		7 dnech	14 dnech	
A1+C1 B2+C1 A1+B2+C1	450+450 90+450 450+90+450	49 6 93	51 26 80	CONAR " "
A1+C1 B2+C1 A1+B2+C1	450+450 90+450 450+90+450	13 3 75	88 29 93	ERISP " "
A1+C1 B2+C1 A1+B2+C1	450+450 90+450 450+90+450	13 1 75	88 21 95	ERISP " "
A1+C1 B2+C1 A1+B2+C1	450+450 90+450 450+90+450	48 56 97	18 4 28	CONAR " "

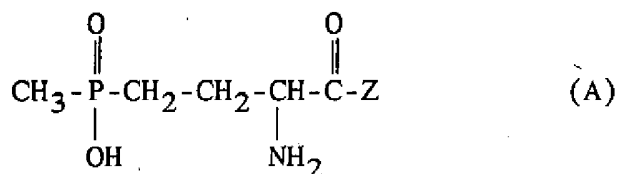
Zkratky v tabulkách 1 až 3 :

A1	= glufosinát-amonium (racemát)
B1	= Oxyfluorfen
B2	= Lactofen
C1	= sodná sůl mastný alkohol C ₁₂ -C ₁₄ -diethylen- glykolethersulfátu (^R Genapol LRO)
CONAR	= Convolvulus arvensis
ERISP	= Erigeron sp.
GERSP	= Geranium sp.
SONAS	= Sonchus asper
Mix	= směs škodlivých rostlin CONAR, ERISP, GERSP, SONAS
a. i.	= vztaženo na čistou herbicidní účinnou látku
VAS	= vztaženo na čistý tenzid (= povrchově aktivní látku)
-	= netestováno

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Herbicidní prostředky,
v y z n a č u j í c í s e účinným obsahem kombinace

A) jedné nebo několika sloučenin vzorce (A) nebo jejich
solí



kde znamená

Z zbytek vzorce -OM, -NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)COOM nebo
-NHCH(CH₃)CONHCH[CH₂CH(CH₃)₂]COOM, kde M je vždy
vodík nebo anorganický nebo organický kation,

B) jedné nebo několika sloučenin ze skupiny herbicidů
nitrodifenyletherového typu a

C) anionického tenzidu z řady alkylpolyglykoether-
sulfátů.

2. Herbicidní prostředky podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují

A) herbicid ze skupiny D,L-glufosinát, D,L-glufosinát-
amonium, L-glufosinát, L-glufosinát-amonium, Bialaphos
a Bialaphosnatrium,

B) nitrodifenyletherový herbicid ze skupiny Oxyfluorfen,
Lactofen, Bifenox, Fluoroglycofen-ethyl, Acifluorfen

a Fomesafen a

C) anionické smáčedlo ze skupiny C₁₀ - C₁₈-mastných alkohol-polyglykolethersulfát ve formě solí alkalických kovů, kovů alkalických zemin nebo amoniových solí nebo substituovaných amoniových solí.

3. Herbicidní prostředky podle nároků 1 nebo 2, vyznačující se tím, že hmotnostní poměry A : B kombinovaných herbicidů typu A a typu B leží mezi 100 : 1 a 1 : 5.

4. Herbicidní prostředky podle některého z nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že obsahují

A) glufosinát-amonium (racemický) a

B) Oxyxfluorfen nebo Lactofen ve hmotnostním poměru A : B 10 : 1 až 2 : 1.

5. Herbicidní prostředky podle nároku 4, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr A : B je 8 : 1 až 3 : 1.

6. Herbicidní prostředky podle některého z nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr herbicidu A ke smáčedlu C činí 1 : 1 až 1 : 10.

7. Způsob boje proti nežádoucímu růstu rostlin, vyznačující se tím, že se jeden nebo několik herbicidů typu A s jedním nebo několika herbicidy typu B a anionickým smáčedlem typu C aplikuje na škodlivé rostliny, části škodlivých rostlin nebo na pěstební plochy, přičemž typy A, B a C jsou definovány v některém z nároků 1 až 6.

8. Použití kombinace sestávající z

- a) jednoho nebo několika herbicidů typu A,
- b) jednoho nebo několika herbicidů typu B,
- c) jednoho anionického smáčedla typu C

jako herbicidního prostředku k boji proti nežádoucímu růstu rostlin, přičemž typy A, B a C jsou definovány v některém z nároků 1 až 6.

9. Herbicidní prostředky na bázi vodných emulzí,
v y z n a č u j í c í s e obsahem

- a) 1 až 15 % hmot. herbicidní účinné látky typu A,
- b) 0,1 až 5 % hmot. herbicidní účinné látky typu C,
- c) 1 až 15 % hmot. anionického tenzidu typu C,
- d) 3 až 30 % hmot. organického rozpouštědla,
- e) 40 až 60 % hmot. vody,
- f) 2 až 10 % hmot. emulgátoru nebo směsi emulgátorů a
- g) 0 až 20 % hmot. obvyklých pomocných prostředků pro přípravky,

přičemž typy A), B) případně C) ve složkách a), b) a c) jsou definovány jako v nároku 1.

10. Herbicidní přípravky podle nároku 9,
v y z n a č u j í c í s e obsahem

- a) 5 až 12 % hmot. glufosinát-amonium

- b) 1 až 4 % hmot. nitrodifenylether
- c) 5 až 12 % hmot. mastný alkohol-polyglykoethersulfát
- d) 3 až 20 % hmot. organického rozpouštědla
- e) 45 až 55 % hmot. vody,
- f) 4 až 8 % hmot. emulgátoru nebo směsi emulgátorů a
- g) 0 až 10 % hmot. obvyklých pomocných prostředků pro přípravky.

11. Herbicidní přípravky podle nároku 9 nebo 10,
v y z n a č u j í c í s e obsahem

6 až 18 % hmotnostních

kombinace herbicidů z glufosinát-amonia (racemický)
a Oxyfluorfeny nebo Lactofeny ve hmotnostním poměru
A : B 10 : 1 až 2 : 1 a

5 až 12 % hmotnostních

sodné soli C₁₂/C₁₄-mastný alkohol-diethylenglykol-
ethersulfátu jako anionického tenzidu C ve hmotnostním
poměru herbicid A : smáčedlo C 1 : 1 až 1 : 10.