



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 52687

(13) C2

(51) 7 A01N43/38

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) РІДКА КОМПОЗИЦІЯ ЕТИЛ-(Z)-2-ХЛОР-3-[2-ХЛОР-5-(4,5,6,7-ТЕТРАГІДРО-1,3-ДІОКСОІЗОИНДОЛДІОН-2-ІЛ)ФЕНІЛ]АКРИЛАТУ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З НЕБАЖАНОЮ РОСЛИННІСТЮ

1

2

(21) 99031511
(22) 05 08 1997
(24) 15 01 2003
(86) PCT/EP97/04253, 05 08 1997
(31) 196 33 271 0
(32) 19 08 1996
(33) DE
(46) 15 01 2003, Бюл. № 1, 2003 р.
(72) Бергхаус Райнер, DE, Клойзер Дітер, DE, Братц Маттіас, DE, Парг Адольф, DE, Нуйкен Вессель, DE
(73) БАСФ АКЦІОНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE
(56) DE, A, 3 603 789, 13 08 1987
EP, A, 0 385 231, 05 09 1990
EP, A, 0 400 585, 05 12 1990
EP, A, 0 413 267, 20 02 1991
US, A, 3 442 818, 06 03 1969
(57) 1 Рідка композиція етил-(Z)-2-хлор-3-[2-хлор-5-(4,5,6,7-тетрагідро-1,3-діоксоізоіндолдіон-2-іл)феніл]акрилату, що містить в основному поряд з цією активною речовиною для захисту рослин а) іонний емульгатор,

б) неіонний емульгатор,
в) неліпофільний та неосновний ароматичний розчинник і
г) необов'язково ще одну активну речовину, що має гербіцидну дію для захисту рослин
2 Композиція за п. 1, що містить як іонний емульгатор соль алкілбензолсульфонові кислоти
3 Композиція за п. 1 або 2, що містить як неіонний емульгатор етоксифіковану чи пропоксифіковану карбонову кислоту, яка зустрічається в природі, або етоксифікований чи пропоксифікований спирт, який зустрічається в природі
4 Композиція за пп. 1-3, що містить як ще одну активну речовину, що має гербіцидну дію для захисту рослин, одну або декілька активних речовин з групи, яка включає арилоксипанканкарбонові кислоти, динітроаніліни, активні речовини циклогексенового типу
5 Спосіб боротьби з небажаною рослинністю, який відрізняється тим, що композицією за будь-яким з пп. 1-4 діють на культурні рослини, середовище їх зростання і/або на їхні насіння

Даний винахід відноситься до рідкої композиції етил-(Z)-2-хлор-3-[2-хлор-5-(4,5,6,7-тетрагідро-1,3-діоксоізоіндолдіон-2-іл)феніл]акрилату, що містить в основному поряд з цією активною речовиною із захисту рослин

а) іонний емульгатор,
б) неіонний емульгатор,
в) неліпофільний та неосновний ароматичний розчинник і
г) необов'язково ще одну маючу гербіцидну дію активну речовину із захисту рослин

Винахід відноситься далі до способу боротьби з небажаною рослинністю за допомогою цієї композиції

З європейської патентної заявки EP 240659 відома активна речовина етил-(Z)-2-хлор-3-[2-хлор-5-(4,5,6,7-тетрагідро-1,3-діоксоізоіндолдіон-2-іл)феніл]акрилат, для якої було запропоноване загальноприйняте найменування "цінідон-етил". У зазначеній публікації пояснюється далі, що ця ак-

тивна речовина в умовах теплиці виявляє ефективну дію проти цілого ряду дводольних бур'янів. Однак при застосуванні в умовах відкритого ґрунту ефективність відомих композицій цієї активної речовини не може бути визнана цілком задовільною.

З журналу Agric. Biol. Chem., 55(11), стор. 2677-2681 (1991) відомо, що активні речовини із захисту рослин з класу N-арил-3,4,5,6-тетрагідрофталімідів, такі, як згаданий вище цинідон-етил, можуть у рослині гідролізуватися.

З урахуванням вищевикладеного в основу даного винаходу було поставлено завдання одержати композицію на основі етил-[Z]-2-хлор-3-[2-хлор-5-(4,5,6,7-тетрагідро-1,3-діоксоізоіндолдіон-2-іл)феніл]акрилату, у якій ця активна речовина із захисту рослин мала б більш ефективну біологічну дію при високій тривалості.

Відповідно до цього завдання була отримана зазначена вище рідка композиція. Крім того, був розроблений спосіб боротьби з небажаною рос-

(13) C2

(11) 52687

(19) UA

линністю, у якому застосовують цю рідку композицію

При одержанні композиції за винаходом етил-(Z)-2-хлор-3-[2-хлор-5-(4,5,6,7-тетрагідро-1,3-діоксоізіндолдін-2-іл)феніл]акрилат застосовують звичайно зі ступенем чистоти 80-100%. Кількість цієї активної речовини із захисту рослин у рідкій композиції за винаходом складає звичайно від 5 до 50 мас %, насамперед від 10 до 30 мас %

Для використання як іонні емульгатори прийнятні в першу чергу аніонні тензиди (ПАВ), наприклад, солі лужних і лужно-земельних металів або амонієві солі жирних кислот, такі, як стеарат калію, алкілсульфати, сульфати алкілового ефіру, алкіл- або ізоалкілсульфонати, алкілбензолсульфонати, такі, як На-додецил бензол сульфонат і Са-додецилбензолсульфонат, алкілнафталінсульфонати, сульфонати алкілметилового ефіру, ацилглітамати, сульфонати алкілового ефіру бурштинової кислоти, саркозинати, такі, як натрійлаурілсаркозинат, і таурати. Прийнятні також суміші декількох іонних емульгаторів. До більш прийнятних іонних емульгаторів відносяться алкілбензолсульфонати та алкілсульфосукцинати. Особливо прийнятними іонними емульгаторами є солі алкілбензолсульфонових кислот, насамперед кальцієва сіль додецилбензолсульфонової кислоти і натрієва сіль діетилсульфосукцинату, насамперед кальцієва сіль додецилбензол-сульфонової кислоти. Частка іонних емульгаторів у рідкій композиції складає звичайно від 2 до 20 мас %

Як неіонні емульгатори придатні, наприклад, алкоксилвані жири та масла тваринного або рослинного походження, такі, як етоксилати кукурудзяної олії, етоксилати рицинової олії, етоксилати внутрішнього жиру, гліцеринові ефіри, такі, як моностеарат гліцерину, алкоксилати жирного спирту та алкоксилати оксоспиртів, алкоксилати жирних кислот, такі, як етоксилати олеїнової кислоти, алкілфенолалкоксилати, такі, як ізононіл-, ізооктил-, трибутил-, тристеарилфенопетококсилати, алкоксилати жирних амінів, амідалкоксилати жирних кислот, цукрові тензиди (ПАВ), такі, як ефіри жирних кислот і сорбітанів (сорбітанмоноолеат, сорбітантристеарат), ефіри жирних кислот і поліоксіетилен-сорбітанів, алкілполіглікозиди, N-алкілпілюконаміди, алкілметилсульфоксиди, алкілдіметилфосфіноксиди, такі, як тетрадецилдіметилфосфіноксид, а також суміші неіонних емульгаторів подібного типу. До більш прийнятних неіонних емульгаторів відносяться етоксильовані або пропоксильовані карбонові кислоти чи спирти, що зустрічаються у природі, насамперед етоксильовані олії, такі, як етоксилат рицинової олії з 36-50 етиленоксидними фрагментами. Частка неіонних емульгаторів у рідкій композиції складає звичайно від 2 до 20 мас %

Як неліпофільні та неосновні ароматичні розчинники можуть розглядатися циклогексанон, галогенбензоли, такі, як хлорбензол і рідкі дихлорбензоли, а також бромбензол, алкілароматичні вуглеводні, переважно алкілбензоли та алкілнафталіни, їхні C₁-C₂₀ алкілні групи, такі, як продукти марки Solvesso®, зокрема Solvesso® 100, Solvesso® 150 і Solvesso® 200 (фірми Exxon Chemical), а також їхні суміші та метилбензоли

толуол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол, етилбензол, ізопропілбензол, трет-бутилбензол. Придатні для використання також суміші вищезгаданих розчинників. До більш прийнятних неліпофільних та неосновних ароматичних розчинників відносяться продукти марки Shellsol® (фірми Deutsche Shell Chemie GmbH) або продукти марки Solvesso® Solvesso® 100, Solvesso® 150, Solvesso® 200, насамперед Solvesso® 200. Кількість розчинника у рідкій композиції обирають, як правило, таким чином, щоб сума всіх компонентів складала 100 мас %

Рідкі композиції за винаходом можуть містити у своєму складі ще й інші активні речовини, застосовувані звичайно для захисту рослин, наприклад, такі, що мають гербіцидну, фунгіцидну, інсектицидну або регулюючу зростання дію. Придатними як такі, що додатково застосовуються звичайно для захисту рослин, активними речовинами з гербіцидною дією є серед інших обрані з наступної групи етиловий ефір 2-хлор-3-[2-хлор-4-фтор-5-(4-дифторметил-4,5-дигідро-3-метил-5-оксо-1-Н-1,2,4-триазол-1-іл)феніл]пропіонової кислоти (F8426), дифлуфензопір, диметенамід, флампроп-метил, пропаніл, арилоксипан-карбонові кислоти та їхні ефіри, такі, як 2,4-Д, 2,4-ДВ, дихлорпроп, дихлорпроп-Р (2,4-DP-Р), MCPA, MCPB, мекопроп-Р та [(4-аміно-3,5-дихлор-6-фтор-2-пиридил)окси]оцтова кислота (флуороксибір), бензойні кислоти, такі, як хлорамбен, дикамба, бензотіадазинони, такі, як бентазон, вибілювачі, такі, як кломазон (диметазон), дифлуфенікан, фторхлоридон, флупоксам, флуридон, піразолат, сулкотріон (хлормезулон), карбамати, такі, як карбенамід, хлорбуфам, хлорпрофам, десмедифам, фенмедифам, вернопат, хінолінові кислоти, такі, як хінлорак, хінмерак, динітроаніліни, такі, як бутралін, флухлоралін, ізопропалін, нітралін, оризалін, пендиметалін, продіамін, профлуралін, трифлуралін, динітрофеноли, такі, як бромфеноксим, диносеб, диносеб-ацетат, динотерб, ДНОК, мінітербацетат, прості дифенілові ефіри, такі, як ацифлуорфен-натрій, аклоніфен, біфенокс, хлорнітрофен (CNP), дифеноксурон, етоксифен, фтордифен, фторглікофен-етил, фомезафен, фурилоксифен, лактофен, нітрофен, нітрофлуорфен, оксифлуорфен, феноли, такі, як бромоксиніл, юксиніл, ефіри феноксифеноксипропіонової кислоти, такі, як клодинафол, цигалофол-бутил, диклофол-метил, феноксапроп-етил, феноксапроп-п-етил, фентіапроп-етил, флуазіафол-бутил, флузіфол-п-бутил, галоксифолетокси-етил, галоксифол-метил, гапоксифол-п-метил, ізоксапірифол, пропахізафол, хізафол-етил, хізафол-п-етил, хізафол-тефурил, піридазини, такі, як хлоридазон, малеїновий гідрозид, норфлуразон, піридат, піридинкарбонові кислоти, такі, як клопіралід, дитіопір, піклорам, тіазопір, урацили, такі, як бромацил, ленацил, тербацил, а також активні речовини із захисту рослин циклогексенового типу, такі, як сетоксидим, циклоксидим, клетодим, тралоксидим, бутроксидим, 2-(1-(3-хлоралілокси)імінопропіл)-5-(тетрагідропіран-4-іл)-3-гідрокси-циклогекс-2-енон та 2-(1-(2-п-хлорфеноксипропілокси)імінобутил)-5-(тетрагідротіопіран-3-іл)-3-гідроксициклогекс-2-енон

До особливо прийнятних як такі, що додатково застосовуються звичайно для захисту рослин, активних речовин з гербіцидною дією відносяться обрані з наступної групи етиповий ефір 2-хлор-3-[2-хлор-4-фтор-5-(4-дифторметил-4,5-дигідро-3-метил-5-оксо-1H-1,2,4-триазол-1-іл)феніл]пропіонової кислоти (F8426), диметенамід, динітроаніліни, такі, як пендиметалін, активні речовини із захисту рослин циклогексенонового типу, такі, як сетоксидим, циклоксидим, клетодим, тралоксидим, бутроксидим, 2-(1-(3-хлоралілокси)імінопропіл)-5-(тетрагідропіран-4-іл)-3-гідроксициклогекс-2-енон, 2-(1-(2-п-хлорфенокси-пропілокси)імінобутил)-5-(тетрагідротіопіран-3-іл)-3-гідроксициклогекс-2-енон, далі арипоксіалканкарбонові кислоти, такі, як 2,4-Д, 2,4-DB, CMPP, CMPP-P, дихлорпроп, дихлорпроп-P, MCPA, MCPB, ефіри цих сполук, насамперед ізопропілові, бутилові та ізооктилові ефіри і в першу чергу 2-етилгексипові ефіри, а також [(4-аміно-3,5-дихлор-6-фтор-2-придил)окси]оцтова кислота (флуороксипір)

Найбільш прийнятними із співкомпонентів є і) F8426, диметенамін, пендиметалін, ізооктиловий ефір сполуки 2,4-Д і флуороксипір. Частка цих додаткових активних речовин у композиції складає звичайно від 0 до 80 і переважно від 10 до 70мас % у перерахунку на масу готової композиції.

Рідкі композиції відповідно до винаходу можуть містити у своєму складі, крім того, також звичайні добавки, такі, як антиспіювачі та співрозчинники. Як антиспіювачі придатні, наприклад, аліфатичні або ароматичні моноспирти з 4-14, переважно з 6-10 атомами вуглецю, такі, як н-октанол або н-деканол чи силіконові тензиди. Частка антиспіювачів у композиції складає звичайно 0-10 і насамперед 0,01-1мас %.

Як придатні співрозчинники можна назвати насамперед олії, що зустрічаються у природі, такі, як ріпакова олія, соєва олія, і метилові ефіри перебуваючих в основі цих олій карбонових кислот, такі, як метилолеат і метиловий ефір ріпакової олії, ефіри жирних кислот і насамперед такі з C₁-C₄ алканолами.

Одержання запропонованої відповідно до винаходу композиції здійснюють за відомою технологією змішуванням компонентів, необов'язково при перемішуванні і/або нагріванні. Отримані таким шляхом продукти являють собою звичайно гомогенні емульсійні концентрати. Як тара для композицій можуть служити в принципі будь-які використовувані звичайно для зберігання і транспортування засобів захисту рослин ємності, насамперед бутлі, канистри і пакети, виготовлені із синтетичних матеріалів, тривких до хімікалій. Особливо прийнятно використовувати із зазначеною метою водорозчинні ємності і серед них насамперед водорозчинні пакети з фольги, у першу чергу на основі полівінлового спирту.

Обробку такими розчинами для обприскування, призначеними для боротьби з небажаною рослинністю, здійснюють звичайним чином, діючи на культурні рослини, середовище їх зростання і/або на їхнє насіння, ця методика спеціалісту в даній галузі техніки відома досить добре і тому немає потреби у будь-яких подальших поясненнях.

Було встановлено, що стійкість цинідон-етили в рідких композиціях за винаходом істотно підвищується, якщо відсутні основні речовини.

Приклади

Приклад по одержанню 1

200г цинідон-етили, 40г кальцієвої солі додецилбензолсульфонату (наприклад, Wettol[®] EM 1, фірми BASF AG), 60г етоксилату рицинової олії, підданого взаємодії з 48 молями етиленоксиду (наприклад, Wettol[®] EM 31, фірми BASF AG), змішували при перемішуванні з приблизно 740мл Solvesso[®] 200 (фірми Exxon Chemical), отримавши в результаті емульсійний концентрат з 200г/л активної речовини. Далі визначали, до якого значення (у %) знижувався вміст цинідон-етили в отриманій описаним шляхом композиції по закінченні 1 року, відповідно 2 років зберігання при різному температурному режимі. В таблиці 1 вказані середні значення, отримані на підставі відповідно 24 проведених дослідів по зберіганню.

Таблиця 1

Тривалість зберігання	20°C	30°C	40°C	50°C
1 рік	99,6	99,2	98,9	98,2
2 роки	98,7	98,1	97,5	95,4

Приклад по одержанню 2 (порівняльний приклад)

50мас % цинідон-етили, 10мас % конденсату фенілсульфофосфатної кислоти і формальдегіду (наприклад, Wettol[®] DI, фірми BASF AG), 3мас % продукту конденсації фенолу, формальдегіду і сульфату натрію (наприклад, Wettol[®] SSP, фірми BASF AG), 5мас % натрієвої солі діалкілнафталінсульфофосфатної кислоти (наприклад, Wettol[®] NT 1, фірми BASF AG), 10 мас % високодисперсної кремнієвої кислоти (наприклад, Siperna[®] 22, фірми Degussa) і 22мас % каоліну ретельно змішували, двічі розмелювали за допомогою штифтового млина і удруге перемішували. В результаті одержали порошок для обприскування з добрими змочувальними властивостями та досить високою стійкістю суспензії.

Приклад по одержанню 3

50г/л цинідон-етили, 420г/л ізооктилового ефіру сполуки 2,4-Д, 50г/л Wettol[®] EM 1 і 50г/л Wettol[®] EM 31 ретельно перемішували у Solvesso[®] 200 (фірми Exxon Chemical) з одержанням в результаті гомогенного емульсійного концентрату.

Приклад по застосуванню

При весняній обробці в посівах зернових культур порівнювали ефективність дві композиції за винаходом з прикладу по одержанню 1 і порівняльної композиції з прикладу по одержанню 2 з цією метою в досліді на невеличких польових ділянках (площа кожної ділянки дорівнювала 10м²) на стадії розвитку культурних рослин 21-29 днів проводили обробку зазначеною кількістю гербіциду за допомогою тракторного обприскувача при нормі витрати води 250л/га.

У нижченаведеній таблиці 2 подані результати по знищенню різноманітних бур'янів, отримані при нормі витрати цинідон-етили 50г/га. Відповідні показники вказані у процентному вираженні.

Таблиця 2

Бур'ян	Композиція відповідно до прикладу по одержанню 1	Композиція відповідно до прикладу по одержанню 2
<i>Galium aparine</i>	100	13
<i>Papaver rhoeas</i>	47	0
<i>Veronica hederifolia</i>	76	0
<i>Stellaria media</i>	47	0

У таблиці 3 подані показники, досягнуті при нормі витрати цинідон-етилу 100г/га

Таблиця 3

Бур'ян	Композиція відповідно до прикладу по одержанню 1	Композиція відповідно до прикладу по одержанню 2
<i>Galium aparine</i>	96	76
<i>Papaver rhoeas</i>	71	38
<i>Veronica hederifolia</i>	81	47
<i>Stellaria media</i>	72	37

Як показують результати поданих у таблицях дослідів, рідка композиція за винаходом відповідно до прикладу по одержанню 1 має істотно більш високу активність стосовно небажаної рослинності в порівнянні з порошком для обприскування відповідно до прикладу по одержанню 2

Дослідження тривкості

До композиції з 200г/л цинідон-етилу і 100г/л

суміші емульгаторів (з 40г/л Wettol® EM 1 і 60г/л Wettol EM 31) у Solvesso® 200 додавали різні кількості N-пропіламіну, відповідно оцтової кислоти і потім по закінченні 6, відповідно 30 днів визначали вміст активної речовини із захисту рослин (початковий вміст приймався за 100%) Результати подані в таблиці 4 ("н п в" означає "нижче порога виявлення")

Таблиця 4

Добавка	pH	Вміст активної речовини [%] по закінченні	
		6 днів	30 днів
20г/л N-пропіламін	7,5	37	н п в
5г/л N-пропіламін	7,2	85	н п в
0,3г/л N-пропіламін	6,6	100	100
без добавки	5,2	100	100
20г/л оцтова кислота	4,4	100	100

Цілком очевидно, що наявність навіть малих кількостей такої основи, як N-пропіламін, знижує тривкість цинідон-етилу, тоді як при наявності кис-

лот, таких, як оцтова кислота, подібний негативний ефект відсутній