

(19)



(10) **LT 3372 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3372**

(51) Int.Cl.⁵: **A01N 43/64**

(21) Paraiškos numeris: **IP711**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 06 25**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 01 31**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 08 25**

(60) SU duomenys: **PCT/EP 90/02020, 1990 11 26**

(31,32,33) Prioritetas: **39 39 503.0, 1989 10 30, DE**

(72) Išradėjas:

Wolfgang Roesch, DE
Erlich Sohn, DE
Klaus Bauer, DE
Hermann Bleringer, DE

(73) Patent savininkas:

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, D-65926 Frankfurt am Main, DE

(74) Patentinis patikėtinis:

Reda Žabolienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Priemonės, apsaugančios nuo herbicidų fitotoksinio šalutinio poveikio

(57) Referatas:

Priemonės, skirtos apsaugai nuo herbicidų fitotoksiško šalutinio poveikio, charakterizuojamos tuo, kad aktyvia medžiaga naudojami junginiai, kurių bendra formulė (I), o X, n, R¹, R² ir R³ reikšmės nurodytos aukščiau. Šie junginiai gali būti naudojami kaip antidotai kultūrinams augalams, neturintys įtakos herbicidų veikimui, nukreiptam prieš kenksmingus augalus. Junginiai, kurių bendra formulė (I), jų gavimo metodas, kovos su nepageidaujamais augalais metodas.

Išradimas skirtas priemonėms, apsaugančioms nuo herbicidų fitotoksiškumo šalutinio poveikio. Naudojant herbicidus, gali pasireikšti nepageidaujamas, neleistinas kultūrinių augalų sužalojimas. Ypač atveju, kai herbicidai panaudojami kultūriniais augalais subrendus, todėl būtina vengti galimos intoksikacijos pavojaus.

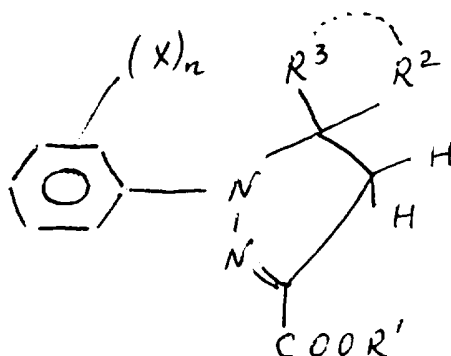
Tokie junginiai, kurie pasižymi savybe apsaugoti kultūrinius augalus nuo fitotoksiško herbicidinio sužalojimo, nedarydami įtakos herbicidiniam poveikiui, yra vadinami "antidotais" arba "priešnuodžiais".

Įvairūs junginiai, kurie gali būti panaudoti šiems tikslams, jau aprašyti (žr. Europos patentą Nr.152 006 bei Europos patentą Nr.0174562).

Vokietijos paraiškoje patentui Nr.38 08 896.7 antidotais siūloma naudoti 1-fenil- ir 1-(pirid-2-il) pirazolo darinius.

Vokietijos paraiškoje patentui Nr.39 23 649.8 (HOE 89/F 235) antidotais siūloma naudoti alkoksipirazolinus.

Šio išradimo objektas - kultūrinius augalus apsaugančios priemonės, kuriose aktyviu agentu yra 4,5-pirazolin-3-karboksilinės rūgšties esterių dariniai (I), kurių bendra formulė:



(1)

kurioje:

- X - nepriklausomai vienas nuo kito yra halogenas arba halogenalkilas,
- 5 n - sveikas skaičius nuo 1 iki 3,
- R' - vandenilis, alkilas, cikloalkilas, trialkilsililas, trialkilsililmetilas arba alkiloksi-
10 alkilas,
- R² ir R³ - nepriklausomai vienas nuo kito yra vandenilis, alkilas,
- 15 C₃-C₆ - cikloalkilas, alkenilas alkinilas, halogenalkilas, alkoksialkilas, oksialkilas, alkoksikarbonilas, alkilkarbonilas, alkilaminokarbonilas; esant reikalui - pakeistas fenilas; halogenas arba ciano grupė, be to,
20 R² ir R³ liekanos kartu su pirazolino žiedo 5 padėtyje esančiu C-atomu gali sudaryti žiedą.

Be to, (I) formulė vaizduoja visus galimus geometrinius bei stereoizomerus. (I) formulėje halogenu yra fluoras, 25 chloras, bromas arba jodas; alkilas reiškia linijinį, šakotą arba ciklinį alkilą; alkenilas reiškia linijinį arba šakotą alkenilą, be to, dviguba jungtis gali būti bet kurioje alkenilinės liekanos vietoje; alkinilas
30 reiškia linijinį arba šakotą alkinilą, be to, triguba jungtis čia taip pat gali būti lokalizuota alkinilinėje liekanoje bet kuriuo būdu; halogenalkilas yra vieną arba kelis halogeno pakaitus turintis alkilas; alkoksialkilas ir oksialkilas yra vieną arba kelis
35 alkoksilo arba hidroksilo pakaitus turintis alkilas. Alkilui nurodytos reikšmės galioja taip pat ir alkilo liekanoms, esančioms kombinacijose, tokiose kaip

alkiloksialkilas, alkiloksikarbonilas ir alkilamino-karbonatas.

Ypač įdomios yra šiame išradime siūlomos medžiagos (I)
5 junginių pagrindu, kuriose:

- X - nepriklausomai vienas nuo kito yra halogenas arba C_1-C_4 -halogenalkilas,
- 10 n - sveikas skaičius nuo 1 iki 3,
- R^1 - C_1-C_6 -alkilas, C_3-C_6 -cikloalkilas, tri- $(C_1-C_4$ -alkil)sililas, tri- $(C_1-C_4$ -alkil)silimetilas arba $(C_1-C_6$ -alkiloksi)- C_1-C_6 -alkilas,
- 15 R^2 ir R^3 - nepriklausomai vienas nuo kito yra vandenilis, C_1-C_6 -alkilas, C_2-C_6 -alkenilas, C_2-C_6 -alkinilas, C_3-C_6 -cikloalkilas, C_1-C_6 -halogenalkilas, mono- arba di- $(C_1-C_4$ -alkoksi)- C_1-C_4 -alkilas, C_1-C_6 -oksialkilas, $(C_1-C_6$ -alkil)karbonilas, mono- arba di- $(C_1-C_4$ -alkil)aminokarbonilas, cianas, halogenas, (C_1-C_{12}) alkiloksikarbonilas, fenilas arba vieną ar kelis pakaitus turintis fenilas, kurio
- 20 pakaituose yra halogenas, C_1-C_4 -alkilas, C_1-C_4 -alkoksi arba cianas.
- 25

Halogenalkilais dažniausiai būna trifluormetilas, 2-chloretilas, 1,1,2,2-tetrafluoretilas arba heksofluorpropilas; halogenu dažniausiai būna fluoras, chloras arba bromas.

30

Alkilu dažniausia būna metilas, etilas, n-propilas, izopropilas; butilo, pentilo ir heksilo izomerai; ciklopentilas ir cikloheksilas.

35

Alkenilu dažniausiai būna vinilas, 1-propen-1-ilas, 1-propen-2-ilas; butenilo, pentenilo ir heksenilo izomerai.

5 Junginiai (I) iš dalies yra žinomi iš WO Nr. 88/06583 kaip pradinė medžiaga insekticidams ir gali būti gaunami analogiškai ten aprašytam metodui. Antidotinis (I) formulės junginių poveikis nėra žinomas.

10

Išradimo objektu taip pat yra anksčiau neaprašyti (I) formulės junginiai, kuriuose:

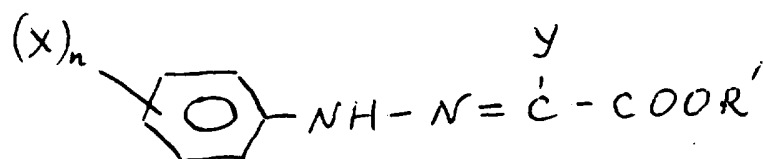
15 R' yra cikloalkilas, dažniausiai C₃-C₆-cikloalkilas, trialkilsililas, trialkilsililmetilais arba aliloksi-alkilas, dažniausiai (C₁-C₆-alkoksi)-C₁-C₆-alkilas,

ir (I) formulės junginiai, kuriuose:

20 (X)_n yra 2 arba 3 pakaitus turintys fenilai, dažniausiai du pakaitus 2,3- arba 2,4-padėtyse turintys fenilai, ypač 2,4-padėtyse. Pakaitų grupę sudaro halogenai ir halogenalkilai, tokie kaip, pavyzdžiui, C₁-C₄-halogenalkilai, dažniausiai: 2,4-Cl₂; 2,4-F₂;
25 2,4-Br₂; 2-Cl-4-F;

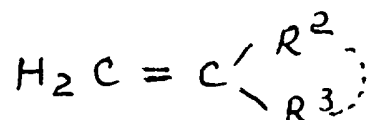
2-F-4-Cl; 2,4-(CF₃)₂; 2-CF₃-4-Cl; 2Cl-4-CF₃; 2-F-4-CF₃;
2-CF₃-4-F; 2-CF₃-4-Br; 2-Br-4-CF₃, ypač 2,4-Cl₂.

30 Aukščiau nurodytus I formulės junginius galima gauti, pavyzdžiui, reaguojant junginiams (II):



kuriuose Y - chloras arba bromas ir $(X)_n$ bei R' - anksčiau nurodytos reikšmės

su olefinais (III):



5 kuriuose R^2 ir R^3 - aukščiau nurodytos reikšmės.

Komponentai gali būti naudojami ekvimoliniais kiekiais, arba, esant (III) junginio pertekliui, tikslingiausia naudoti moliniu santykiu 1:1,05 + 1:20, geriausia
10 moliniu santykiu 1:1 + 1:5.

Junginiai (II) yra iš dalies jau žinomi arba gali būti susintetinti tradiciniais metodais. Juos gauna, pavyzdžiui, diazotinant atitinkamus anilinus ir
15 derinant su atitinkamais 2-chloracetoacto esteriais. Junginiai (III) taip pat yra gaunami tradiciniais metodais, pavyzdžiui, olefinizuojant pagal Vittigą atitinkamus ketonus arba aldehidus, kurių bendra formulė R^2COR^3 .

20 Junginių (II) ir (III) reakcija atliekama, kaip taisyklė, 0-150°C temperatūroje, geriausia 20-100°C temperatūroje, pridėdant, esant reikalui, organinių bazių, tokių kaip dideliais erdviniais pakaitais turintys
25 aminai, pavyzdžiui, trietilaminas arba piridinas, arba neorganinių bazių, tokių kaip, pavyzdžiui, kalio karbonatas, kalio hidroksidas arba natrio karbonatas, be organinių tirpiklių arba su organiniais tirpikliais, tokiais kaip, esant reikalui, halogeninti alifatiniai
30 ar aromatiniai angliavandeniliai arba eteriai, pavyzdžiui, toluenas, ksilenas, dichloretanas, dimetoksietanas, di- arba triglimai, cikloheksanas, petrolio eteris arba chlorbenzolas.

Bazės ir tirpikliai išvardinti tik kaip pavyzdys, neribojant metodo apsaugos.

- 5 Junginiai (I) pasižymi tuo, kad jie sumažina ar netgi visiškai neleidžia pasireikšti fitotoksiškam šalutiniam herbicidų poveikiui, naudojant juos naudingų augalų kultūroms. Junginiai (I) gali žymia dalimi ar netgi visiškai panaikinti kenksmingą šalutinį herbicidų poveikį, nesumažindami šių herbicidų efektyvumo kenksmingų augalų atžvilgiu. Pridedant antidotų - junginių (I) - galima stipriai išplėsti tradicinių herbicidų panaudojimo sritį.
- 10
- 15 Todėl šio išradimo objektu yra taip pat ir kultūrinių augalų apsaugos nuo fitotoksiško herbicidų šalutinio poveikio metodas, besiskiriantis tuo, kad augalai, augalų sėklos ar dirbami laukai apdorojami junginiais (I), po arba kartu su herbicidiniu apdorojimu.
- 20 Herbicidai, kurių fitotoksiškas šalutinis poveikis gali būti sumažinamas junginių (I) pagalba, yra, pavyzdžiui, karbamatai; tiokarbamatai; halogenacetanilidai; fenoksi-, naftoksi- ir fenoksifenoksikarboksilinių rūgščių substituti dariniai, o taip pat ir heteroariloksi-fenoksikarboksilinių rūgščių dariniai, tokie kaip chinoliloksi-, chinoksaliloksi-, piridiloksi-, benzoksazoliloksi, benzotiazoliloksifenoksikarboksilinių rūgščių esteriai ir, toliau, cikloheksandiono dariniai.
- 25 Geriausi iš jų yra fenoksifenoksi- ir heteroariloksifenoksikarboksilinių rūgščių esteriai bei jų struktūriniai analogai, tokie kaip benzilfenoksikarboksilinės rūgšties esteriai. Esteriais dažniausiai būna žemesnieji alkilo, alkenilo ir alkinilo esteriai.
- 30
- 35 Pavyzdžiui, neribojant išradimo apsaugos, galima paminėti šiuos herbicidus:

A) Heteroariloksifenoksikarboksilinių rūgščių (C_1-C_4)-alkilo, (C_2-C_4)-alkenilo arba (C_3-C_4)-alkinilo esterių tipo herbicidai, tokie kaip 2-/4-(2,4-dichlorfenoksi/propano rūgšties metilo esteris; 2-/4-(4-brom-2-chlorfenoksi)fenoksi/propano rūgšties metilo esteris; 2-/4-(4-trifluormetilfenoksi)fenoksi/propano rūgšties metilo esteris; 2-/4-(2-chlor-4-trifluormetilfenoksi)fenoksi/propano rūgšties metilo esteris; 2-/4-(2,4-dichlorbenzil)fenoksi/propano rūgšties metilo esteris; 2-izopropilidenaminooksietil (R)-2-/4-(6-chlorchinoksalin-2-il-oksi)fenoksi/propionatetilo alkoholio ir 4-/4-(4-trifluormetilfenoksi)fenoksi/pent-2-eno rūgšties esteris; 2-/4-(3,5-dichlorpiridil-2-oksi)fenoksi/propano rūgšties etilo esteris; 2-/4-(3,5-dichlorpiridil-2-oksi)fenoksi/propano rūgšties propargilo esteris; 2-/4-(6-chlorbenzenoksazol-2-il-oksi)fenoksi/propano rūgšties etilo esteris; 2-/4-(6-chlorbenzotiazol-2-il-oksi)fenoksi/propano rūgšties etilo esteris; 2-/4-(3-chlor-5-trifluormetil-2-piridiloksi)fenoksi/propano rūgšties metilo esteris; 2-/4-(5-trifluormetil-2-piridiloksi)fenoksi/propano rūgšties butilo esteris; 2-/4-(6-chlor-2-chinoksaliloksi)fenoksi/propano rūgšties etilo esteris; 2-/4-(6-fluor-2-chinoksaliloksi)fenoksi/propano rūgšties etilo esteris; 2-/4-(5-chlor-3-fluorpiridil-2-oksi)fenoksi/propano rūgšties propargilo esteris; 2-/4-(6-chlor-2-chinoliloksi)fenoksi/propano rūgšties etilo esteris; 2-/4-(3,5-dichlorpiridil-2-oksi)fenoksi/propano rūgšties trimetilsililmetilo esteris; 2-/4-(3-chlor-5-trifluormetoksi-2-piridiloksi)fenoksi/propano rūgšties etilo esteris;

B) Herbicidai chloracetanilido pagrindu, tokie kaip N-metoksi-metil-2,6-dietilchloracetanilidas; 2-chlor-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-(2-metoksi-1-metiletil)acetamid; N-(3-metil-1,2,4-oksidadiazol-5-il-metil) chloracto rūgšties 2,6-dimetilanilidas;

C) Cikloheksandiono dariniai, tokie kaip S-etil-N-dipropiltiokarbamatas arba S-etil-N,N-diizobutiltiokarbamatas.

5

D) Cikloheksandiono dariniai, tokie kaip 2-(N-etoksibutirimidoil)-5-(2-etiltiopropil)-3-oksi-2-cikloheksen-1-onas,

10

2-(N-etoksibutirimidoil)-5-(2-feniltiopropil)-3-oksi-

2-cikloheksen-1-onas arba

2-(1-aliloksiiminobutil)-4-metoksikarbonil-5,5-dimetil-3-oksocikloheksenolis;

15

2-/N-etoksipropionamidoil/-5-mezitil-3-oksi-2-cikloheksen-1-onas, kuris dar yra vadinamas 5-(2,4,6-trimetilfenil-3-oksi-2-/1-/etoksiimino/propil/cikloheks-2-en-1-onas;

2-/N-etoksibutirimidoil/-3-oksi-5-/tian-3-il/-2-cikloheksen-1-onas;

20

2-/N-/etoksiimino/-butil/-3-oksi-5-/2H-tetrahidrotiopiran-3-2-cikloheksen-1-onas (BASF 517); (±)-2-/E-3-chloraliloksiiminopropil/-5-/2-etiltiopropil/-3-oksicikloheks-2-enonas (Clethodim).

25

Iš herbicidų, kuriuos galima panaudoti, remiantis šiuo išradimu, įvairioms kombinacijoms su junginiais (I), pirmiausia reikia paminėti punkte A) išvardintus junginius, ypač 2-/4-(6-chlorbenzoksazol-2-il-oksi)fenoksi/propano rūgšties etilo esterį; 2-/4-(6-chlorbenztiazol-2-il-oksi)fenoksi/propano rūgšties etilo esterį ir 2-/4-(5-chlor-3-fluorpiridil-2-oksi)fenoksi/propano rūgšties propargilo esterį. Iš punkte D) išvardintų junginių, ypač reikšmingas yra 2-N-etoksi-propionamidoil-5-mezitil-3-oksi-2-cikloheksen-1-onas.

35

Svorių santykis antidotas/junginiai (I)/: herbicidas gali svyruoti plačiose ribose, palankiausias santykis yra srityje 1:10 $\pm$ 10:1, ypač 2:1 $\pm$ 1:10.

5 Optimalūs pagal aplinkybes, herbicido ir antidoto kiekiai priklauso nuo panaudojamo herbicido ar antidoto tipo, o taip pat ir nuo apdorojamų augalų rūšies ir gali būti kartas nuo karto nustatomi atitinkamais bandymais.

10

Svarbiausios antidotų panaudojimų sritys, tai pirmiausia grūdinės kultūros (kviečiai, rugiai, miežiai, avižos), ryžiai, kukurūzai, sorgos, o taip pat medvilnė, cukriniai runkeliai, cukrašvendrės bei soja.

15

Antidodus, priklausomai nuo jų savybių, galima panaudoti pirminiam kultūrinių augalų sėklų apdorojimui (sėklų beicavimui) arba, prieš pradedant sėją, galima apdoroti jais sėjai skirtą dirvą ir naudoti prieš, po arba kartu su herbicidais prieš arba po augalų išdygimo. Apdorojimą iki daigų pasirodymo sudaro: sėjai skirtas lauko apdorojimas prieš sėją, o taip pat ir apdorojimas apsėto, tačiau dar nesudygusio ploto.

20

25 Tačiau geriausia, vis dėlto, naudoti antidotą kartu su herbicidu Tank-mišinių arba paruošto formulotės formoje.

30

Junginius (I) arba jų kombinacijas su vienu ar keliais iš nurodytų herbicidų arba, atitinkamai, iš herbicidų grupių, galima formuluoti įvairiai, priklausomai nuo to, kokie biologiniai ir/arba cheminiai-fiziniai parametrai yra užduoti. Formulavimo galimybės gali būti, pavyzdžiui, tokios: emulguojami koncentratai (EC), emulsijos (EW), suspenduoti koncentratai (SC), kapsulinės suspensijos (CS), vandenyje tirpūs koncentratai (SL), vandenyje tirpūs milteliai (SP),

35

vandenyje tirpūs granuliatai (SG), vandenyje disperguojami milteliai (drėkinami milteliai) (WP); vandenyje disperguojami granuliatai (WG); alyva drėkinami tirpalai (OL); preparatai purškimui (DP); granuliatai (GK) šiose formose: mikrogranuliatai, granuliatai dulkiklių pavidale, ekstraktų ir adsorbcijos; ultramažos apimties formuluotės, mikrokapsulės ir vašakai.

10 Šie atskiri formuluočių tipai iš principo yra žinomi ir aprašyti, pavyzdžiui: Winnacker-Kuehler, "Chemische Technologie", 7 tomas, C. Hauser Verlag, Miunchenas, 4-tas leidimas, 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 2-as leidimas, 15 1972-73; K. Martens "Spray Drying Handbook", 3-as leidimas, 1979, G. Goodwin Ltd., London.

Formulavimui būtinos pagalbinės priemonės, tokios kaip inertinės medžiagos, paviršiaus aktyvios medžiagos, 20 tirpikliai bei kiti priedai taip pat yra žinomi ir aprašyti, pavyzdžiui: Watkins "Handbook of Insecticide Dusts. Diluente and Carriere", 2-as leidimas, Darland Books, Coldewell, N.Y., H.V. Olphen "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2-as leidimas, J. Wiley and 25 Sons, N.Y., 1950; McCutcheas Detergents and Emulsifiers Annual", McPubl Corp., Ridgewood, N.Y., Sisley and Wood "Encyclopedia of Surface active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y., 1964; Schoenfeldt "Grenzflaechenaktive Alkylenoxyaddukts", wiss. Verlagsgesellschaft, Stutt- 30 gart, 1976; Winnacker-Kuehler, "Chemische Technologie", 7 tomas, C. Hauser Verlag, Miunchenas, 4-tas leidimas, 1986.

Šių formuluočių pagrindu galima gauti taip pat ir 35 kombinacijas su kitomis pesticidiniais efektyvumu pasižyminčiomis medžiagomis, trąšomis ir/arba augalų augimo reguliatoriais, pavyzdžiui, paruoštos formu-

luotės formoje arba Tank-mišinio pavidale. Drėkinami milteliai savo esme yra tolygiai disperguojami vandenyje preparatai, kurių sudėtyje yra ne tik biologiškai aktyvi medžiaga, bet dar ir (šalia 5 tirpiklio bei inertinės medžiagos) drėkintojai, pavyzdžiui, polioksietilinti alkinfenoliai, polioksietilinti riebieji alkoholiai bei riebieji aminoriebiųjų alkilbenzolsulfonatai, o taip pat ir dispergatoriai, pavyzdžiui, natrio ligninsulfonatas, 10 natrio 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonatas, natrio dibutilnaftalinsulfonatas, o taip pat ir natrio oleilmetiltauratas.

Emulguojamus koncentratų ruošia tirpinant biologiškai 15 aktyvią medžiagą organiniame tirpiklyje, pavyzdžiui, butanole, cikloheksanone, dimetilformamide, ksilene, o taip pat ir aromatiniuose angliavandeniliuose su aukštesne virimo temperatūra arba angliavandeniliuose pridedant į juos vieną ar kelis emulgatorius. Emulgo- 20 riaais galima naudoti, pavyzdžiui: kalcio alikilarilsulfonatus, tokius kaip kalcio dodecilbenzolsulfonatas; arba nejoninius emulgatorius, tokius kaip riebiųjų rūgščių poliglikoliniai esteriai, alkilarilpoliglikoliniai eteriai, riebiųjų alkoholių poliglikoliniai 25 eteriai, propileno oksido kondensacijos su etilo oksidu produktai, sorbitanriebiųjų rūgščių alkiliniai polieteriai ir esteriai, polioksietilensorbitanriebiųjų rūgščių esteriai arba polioksietilensorbitiniai esteriai.

30 Purškimui skirtas preparatas gaunamas malant biologiškai aktyvią medžiagą su gerai susmulkintomis kietomis medžiagomis, pavyzdžiui, talku, gamtiniais moliais, tokiais kaip kaolinas, bentonitas ir pirofilitas arba 35 diatomitu. Granuliatų galima gauti purškiant biologiškai aktyvią medžiagą per tūtą ant adsorbuoti galinčios granuliuotos inertinės medžiagos arba

užnešant biologiškai aktyvios medžiagos koncentratų
 klijų pagalba, pavyzdžiui, polivinilo alkoholio, natrio
 poliakrilato, o taip pat ir mineralinių tepalų pagalba
 ant nešėjų - tokių kaip smėlis, kaolinitai arba
 5 granuluota inertinė medžiaga - paviršiaus. Tinkamas
 biologiškai aktyvias medžiagas galima granuliuoti taip
 pat ir įprastu trąšų granulių gamyboje būdu - jeigu
 yra pageidavimas, tai netgi mišinyje su trąšomis.

10 Siūlomose, remiantis šiuo išradimu, formuluotėse yra,
 kaip taisyklė, 1-95 svoro %, geriausia 2-90 svoro %
 biologiškai aktyvios medžiagos, t.y. biologiškai
 aktyvaus (I) junginio arba biologiškai aktyvaus
 junginio kombinacijos, t.y. biologiškai aktyvaus
 15 junginio (I) arba biologiškai aktyvaus (I) junginio
 kombinacijos su augalus apsaugančia priemone
 (herbicidu).

Biologiškai aktyvios medžiagos koncentracija drėkina-
 20 muose milteliuose yra, pavyzdžiui, 10-90 svoro %, o
 liekaną iki 100 svoro % sudaro formuluotėms įprastos
 sudėtinės dalys. Emulguojamų koncentratų atveju,
 biologiškai aktyvios medžiagos koncentracija gali būti
 maždaug 1-85 svoro %, geriausia 5-80 svoro %. Dulkes
 25 primanančiose formuluotėse dažniausiai yra 1-25 svoro
 %, geriausia 5-20 svoro %, biologiškai aktyvios
 medžiagos; purškimui skirtuose tirpaluose - maždaug
 0,2-25 svoro %, geriausia 2-20 svoro % biologiškai
 aktyvios medžiagos. Granulių atveju biologiškai
 30 aktyvios medžiagos kiekis iš dalies priklauso nuo to,
 kietas ar skystas yra aktyvusis junginys ir kokios yra
 naudojamos pagalbinės granuliavimo priemonės, užpildai
 ir t.t.

35 Be to, nurodytose biologiškai aktyvių medžiagų
 formuluotėse dar yra, priklausomai nuo aplinkybių,
 įprastų klijuojančių medžiagų, drėkintojų, disperga-

torių, emulgatorių, kurie skatina penetraciją, tirpiklių, užpildų arba nešėjų.

5 Tam, kad panaudoti pardavime esančius koncentratų, pavyzdžiui, drėkinamus miltelius, emulguojamus koncentratų, dispersijas, o taip pat ir, iš dalies, mikrogranuliatų, šiuos koncentratų, reikalui esant, paprasčiausiai praskiedžia vandeniu. Dulkių pavidalo bei granuliuotos kompozicijos, o taip pat ir purškimui
10 skirti tirpalai prieš naudojimą, kaip taisyklė, daugiau neskiedžiami jokiais inertinėmis medžiagomis.

Būtina (I) junginių sunaudojimo norma keičiasi priklausomai nuo išorinių sąlygų, tokių kaip temperatūra, drėgmė, panaudojamo herbicido tipas ir t.t. Ši norma
15 gali svyruoti plačiose ribose, pavyzdžiui, nuo 0,005 iki 10,0 kg ar netgi daugiau aktyvios medžiagos hektarui, tačiau dažniausiai yra 0,01-5 kg/ha.

20 Toliau pateikiami pavyzdžiai iliustruoja šį išradimą:

A. Formulavimo pavyzdžiai

a) Dulkinimui skirtą preparatą gauna taip: sumaišo
25 10 svorio dalių (I) junginio su 90 svorio dalių talko arba kitos inertinės medžiagos ir smulkina smūginiame malūne.

b) lengvai disperguojamus vandenyje, drėkinamus miltelius gauna taip: sumaišo 25 svorio dalis (I)
30 junginio, 64 svorio dalis inertinės medžiagos - kaolino turinčio kvarco, 10 svorio dalių kalio ligninsulfonato ir 1 svorio dalį drėkintojo ir dispergatoriaus - natrio oleoilmetiltaurato ir sumala strypiniame malūne.

35 c) Lengvai disperguojamą vandenyje koncentratą gauna taip: sumaišo 20 svorio dalių junginio (I), 6 svorio

5 dalis alkilfenolpoliglikolio eterio TRITON® x 207),
3 svorio dalis izotridekanolpoliglikolio eterio (8 EO =
etilenoksido grandžių) ir 71 svorio dalį mineralinės
parafininės alyvos (virimo temperatūra, pavyzdžiui,
maždaug 255-277°C ir daugiau) ir sumala rutuliniame
malūne taip, kad dalelių dydis būtų mažesnis už
5 mikronus.

10 d) Emulguojamas koncentratas gaunamas iš 15 svorio
dalių junginio (I), 75 svorio dalių tirpiklio -
cikloheksanono ir 10 svorio dalių emulgatoriaus -
oksietilinto nonilfenolio.

15 e) Lengvai emulguojamas vandenyje koncentratas, kuri
sudaro fenoksikarboksilinės rūgšties esteris ir
antidotas (10:1), gaunamas iš:

12 svorio % 2-/4-(6-chlorbenzoksazol-2-il-oksi)fenoksi/
propano rūgšties etilo esterio,

20

1,20 svorio % junginio (I),

69,00 svorio % ksileno,

25

7,80 svorio % kalcio dodecilbenzosulfonato,

6,00 svorio % etoksilinto nonilfenolio (10 EO) ir

4,00 svorio % etoksilinto ricinos aliejaus (40 EO).

30

Paruošiama taip, kaip buvo nurodyta pavyzdyje a).

35 f) Lengvai emulguojamas vandenyje koncentratas, kuri
sudaro fenoksikarboninės rūgšties esteris ir antidotas
(1:10), gaunamas iš:

4,0 svorio % 2-/4-(6-chlorbenzoksazol-2-il-oksi)fenoksi/propiono rūgšties esterio,

5 40,0 svorio % junginio (I),

30,0 svorio % ksileno,

20,0 svorio % cikloheksanono,

10 4,0 svorio % kalcio dodecilbenzolsulfonato ir

2,0 svorio % etoksilinto ricinos aliejaus (EO 40).

15 g) Disperguojamas vandenyje granuliatas gaunamas taip: sumaišo 75 svorio dalis junginio (I),

10 svorio dalių kalcio ligninsulfonato,

20 5 svorio dalis natrio laurilsulfato,

3 svorio dalis polivinilo alkoholio ir

7 svorio dalis kaolino

25 ir sumala strypiniame malūne, o gautus miltelius granuliuoja pseudoskystame sluoksnyje, panaudojant vandenį kaip granuliavimui skirtą skystį.

30 h) Disperguojamas vandenyje granuliatas gaunamas taip pat:

25 svorio dalis junginio (I),

35 5 svorio dalis natrio 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonato,

2 svorio dalis natrio oleoilmetiltaurato,

1 svorio dalis natrio polivinilo alkoholio,

17 svorio dalių kalcio karbonato ir

5

50 svorio dalių vandens

10 homogenizuoja ir iš anksto susmulkina koloidiniame malūne, po to mala rutuliniame malūne ir gautą tokiu būdu suspensiją dulkina ir džiovina dulkinimo-džiovinimo bokšte, panaudojant monokomponentį žiklerį.

i) Paruoštą įprastu būdu granuliata sudaro, pavyzdžiui:

15 2-15 svorio dalių biologiškai aktyvaus junginio (I) ir
98-85 svorio dalys inertinės granuliuotos medžiagos, tokios kaip atapulgitas, pemza ar kvarcinis smėlis.

20 B. GAVIMO PAVYZDŽIAI

1 Pavyzdys

25 1-(2,4-Dichlorfenil)-5-metil-5-dodecilokskarbonilpirazo lin-3-karboksilinės rūgšties etilo esteris.

30 31,8 g metakrilo rūgšties dodecilo esterio ir 37,6 g trietilamino mišinį pakaitina iki 70°C. Į šį mišinį 30 min. bėgyje sulašina 14,8 g 2-chlorglioksalio rūgšties etilo esterio 2,4-dichlorfenilhidrazono (II), kur $X^1=X^2=Y=Cl, R^1=C_2H_5$ (IIa), ištirpinto 50 ml tolueno. Po to maišo 4 val. 80°C temperatūroje, atšaldo, filtruoja, o filtratą atsargiai koncentruoja vakuume. Liekaną leidžia per chromatografinę kolonėlę, užpildytą silikageliu (eliuentas-n-heptanas/etilacetatas 1:1).
35 Gauna 19,0 g aukščiau paminėto pirazolino. Tai alyva, kurios lūžio rodiklis $n_D^{20}=1,5198$.

2 Pavyzdys

5 1-(2,3-Dichlorfenil)-5-ciano-5-metilpirazolin-3-karboks
ilinės rūgšties metilo esteris

19,0 g metakrilnitrilo ir 7,6 g trietilamino mišinį pakaitina iki 70°C. Į šį mišinį 30 min. bėgyje sulašina 14,8 g 2-chlorglioksolio rūgšties etilo esterio
10 2,3-dichlorfenilhidrazono (IIb), ištirpinto 50 ml dimetoksietano. Po to maišo 4 val. 80°C temperatūroje, atšaldo, nufiltruoja, o filtratą atsargiai koncentruoja vakuume. Iš gautos liekanos išsiskiria 9,2 g bespalvių kristalų, kurių lyd.t. 66-67°C.

15

3 Pavyzdys

20 1-(2,4-Dichlorfenil)-5-metil-5-etoksikarbonilpirazolin-
3-karboksilinės rūgšties etilo esteris

22,8 g metakrilo rūgšties etilo esterio ir 14,5 g junginio IIa (žr. 1 pavyzdį) mišinį pakaitina iki 50-60°C. Į šį mišinį 30 min. bėgyje sulašina 7,6 g trietilamino. Po to maišo 2 val. 70°C temperatūroje,
25 atšaldo, nufiltruoja, o filtratą atsargiai koncentruoja vakuume. Gauna 18,1 g šviesiai gelsvos alyvos; lūžio rodiklis $n_D^{20}=1,5651$.

4 Pavyzdys

30

1-(2,4-Dichlorfenil)-5-metil-5-fenilpirazolin-3-karboks
ilinės rūgšties etilo esteris

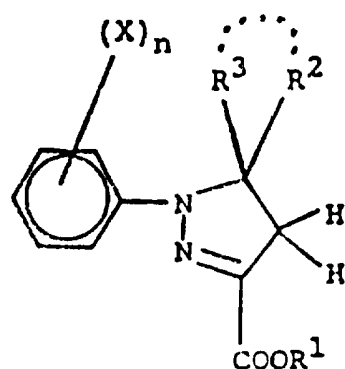
23,7 g 2-Metilstireno, 14,8 g junginio IIa (žr. 1 pavyzdį) ir 50 ml natrio karbonato sotaus vandeninio tirpalo mišinį kaitina 4 val. 80°C temperatūroje. Po to vandeninį sluoksnį atskiria, o organinį sluoksnį

35

džiovinama natrio sulfatu ir koncentruojama vakuumu. Praleidžia per chromatografinę kolonėlę, užpildytą silikageliu (eliuentas-n-heptanas/etilacetatas 1:1), gauna 6,9 g aukščiau paminėto pirazolino. Tai bespalvė

5 kieta medžiaga, lyd.t. 87-89°C.

1 Lentelėje pateikti kiti junginiai, kurių bendra formulė I, gaunami analogiškai, 1-4 pavyzdžiuose aprašytu būdu.



(I)

10 **1 Lentelė:** Pirazolinai, kurių bendra formulė (I)

Pvz. Nr.	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n _D ²⁰ (lyd.t.)
5	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	1,5243
6	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
7	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₃ H ₇	
8	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	
9	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇	
10	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	t-C ₄ H ₉	
11	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ -t-C ₄ H ₉	
12	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₂ Cl	1,5325

1 Lentelės tęsinys:

Pvz. Nr.	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n _D ²⁰ (lyd.t.)
13	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CH=CH ₂	
14	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	
15	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	
16	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₅	1,5394
17	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH(OCH ₃) ₂	
18	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH(OC ₂ H ₅) ₂	
19	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₄ Cl	
20	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH ₂ OC ₂ H ₅	
21	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CH ₂ O-n-C ₄ H ₉	
22	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	t-C ₄ H ₉	
23	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	
24	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	
25	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
26	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	
27	2-Cl,4-CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	
28	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	
29	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CN	
30	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CN	
31	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CN	
32	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	

1 Lentelės tęsinys:

Pvz. Nr.	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n _D ²⁰ (lyd.t.)
33	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₂ Cl	Cl	
34	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	
35	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	
36	2-CF ₃ , 4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	
37	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ nC ₄ H ₉	
38	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ iC ₄ H ₉	1,5503
39	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	
40	2,4-Cl ₂	(CH ₂) ₂ OCH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	
41	2,3-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	
42	2-Cl, 4-CF ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	
43	2-CF ₃ , 4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	1,5420
44	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	
45	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	
46	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO ₂ nC ₄ H ₉	
47	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO ₂ nC ₁₂ H ₂₅	1,5198
48	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO ₂ CH ₂ Cl	
49	2,4-Cl ₂	H	H	COOH	[147-150 ⁰ C]
50	2,4-Cl ₂	H	CH ₃	CO ₂ H	[178-179 ⁰ C]
51	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₂ CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	[82-84 ⁰ C]
52	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	COCH ₃	

1 Lentelės tęsinys:

Pvz. Nr.	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n _D ²⁰ (lyd.t.)
53	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	COCH ₃	
54	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CON(CH ₃) ₂	[149-151 ⁰ C]
55	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CON(CH ₃) ₂	[162-163 ⁰ C]
56	2,4-Br ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ -n-C ₄ H ₉	
57	2-CF ₃ , 4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	
58	2-CF ₃ , 4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	
59	2,4-Br ₂	"	"	CO ₂ -i-C ₄ H ₉	
60	2-Cl, 4-CF ₃	"	"	"	
61	2,4-Br ₂	"	H	CH(OC ₂ H ₅) ₂	
62	2,4-Cl ₂	"	-(CH ₂) ₄ -		
63	"	"	-(CH ₂) ₅ -		
64	"	CH ₃	H	CH ₃	
65	"	n-C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	
66	"	n-C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	F	
67	"	CH ₃	H	ciklo-C ₆ H ₁₁	
68	"	"	"	ciklobutil	
69	"	"	"	ciklopropil	
70	"	"	"	cikloheptil	
71	"	Cyclohexyl	CH ₃	CH ₃	
72	"	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	H	C≡CH	

1 Lentelės tęsinys:

Pvz. Nr.	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n _D ²⁰ (lyd.t.)
73	"	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	
74	"	C ₂ H ₅	"	CN ₂ C≡CH	
75	2,4-F ₂	CH ₃	"	CN	
76	"	C ₂ H ₅	"	CO ₂ CH ₃	
77	"	CH ₃	"	CF ₃	
78	2,5-Cl ₂	C ₂ H ₅	"	CH ₂ Cl	
79	"	"	"	CH ₂ OH	
80	"	"	"	CH ₂ CN	
81	3,5-Cl ₂	"	"	CH ₃	
82	3,4-(CF ₃) ₂	CH ₃	H	CF ₃	
83	3,4-F ₂	"	"	CH ₂ OH	
84	3-F,4-Cl	"	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
85	3,4-Cl ₂	"	"	CH ₂ CN	
86	3-CF ₃ ,4-F	"	"	CO ₂ CH ₃	
87	2,4,6-(Cl) ₃	C ₃ H ₇	H	CH ₃	
88	2,4,6-F ₃	C ₂ H ₅	"	"	
89	2-Cl,4-CF ₃ ,6-Cl	CH ₃	"	C ₆ H ₅	
90	2,4,5-Cl ₃	"	CH ₃	CO ₂ CH ₃	
91	4-Cl	"	"	CH ₃	
92	"	Si(CH ₃) ₃	"	"	

1 Lentelės tęsinys:

Pvz. Nr.	(X) _n	R ¹	R ²	R ³	n _D ²⁰ (lyd.t.)
93	"	Si (C ₂ H ₅) ₃	"	C ₂ H ₅	
94	2,4-Cl ₂	Si (CH ₃) ₃	"	"	
95	"	CH ₂ Si (CH ₃) ₂	"	"	
96	"	"	"	CO ₂ CH ₃	
97	2,3-Cl	Si (CH) ₃	"	C ₂ H ₅	
98	"	"	"	CON (CH ₃) ₂	
99	"	"	"	1,1,2,2-C ₂ F ₄ H	
100	2,4-Cl ₂	Si (C ₂ H ₅) ₃	"	CFHCF ₂ CF ₃	
101	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO-OC ₂ H ₅	alyva
102	2,4-Cl ₂	C ₂ H ₅	H	CO-O-t-C ₄ H ₉	alyva

1 PAVYZDYS

5

Kviečius ir miežius augina šiltamyje, plastmasiniuose puoduose, iki pat 3-4 lapo stadijos, po to apdoroja šiame išradime pasiūlytais antidotais bei herbicidais poželmeniniu metodu. Herbicidai ir junginiai (I) šiuo atveju naudojami vandeninių suspensijų ar emulsijų pavidale, esant sunaudojimo normai (remiantis perskaičiavimu) 800 l/ha. Praėjus 3-4 savaitėms po apdorojimo, augalai įvertinami vizualiai, atsižvelgiant į kiekvieną sužalojimų tipą, atsiradusį dėl herbicidų panaudojimo, be to, ypatingai atsižvelgiama į ilgalaikio augimo slopinimo dydį. Sužalojimo laipsnis, atitinkamai, antidotinis junginių (I) veikimas -

10

15

atskirų junginių ar jų kombinacijų su herbicidais -
įvertinamas sužalojimo procentais.

- 5 Rezultatai (žr. 2 lentelę) rodo, kad šiame išradime
pasiūlyti junginiai gali efektyviai sumažinti herbicidų
sukeltus stiprius kultūrinių augalų sužalojimus.

- 10 Net ir tuo atveju, kai herbicido, tokio kaip
Fenoksapropetil, kiekis žymiai viršija leistiną dozę,
aiškiai sumažėja pasireiškiantys stiprūs kultūrinių
augalų sužalojimai ir visiškai išnyksta nedideli
sužalojimai yra labai tinkami selektyviai kovai su
kultūrinių augalų piktžolėmis.

- 15 **2 Lentelė:** Bandymų metu nustatytas apsauginis veikimas

Junginiai	Dozė	Sužalojimas procentais, esant:	
Herbicidas + pavyzdžio Nr.	kg a.i./ha	TRAE	HOVU
H	2,0	70	-
	0,2	-	80
H + 2	2,0+1,25	30	-
	0,2+1,25	-	50
H + 6	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	20
H + 7	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	30
H + 8	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	35

2 Lentelės tęsinys:

Junginiai	Dozė	Sužalojimas procentais, esant:	
Herbicidas † pavyzdžio Nr.	kg a.i./ha	TRAE	HOVU
H + 13	2,0+1,25	20	-
	0,2+1,25	-	30
H + 16	2,0+1,25	10	-
	0,2+1,25	-	10
H + 17	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	35
H + 25	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	20
H + 29	2,0+1,25	40	-
	0,2+1,25	-	40
H + 30	2,0+1,25	40	-
	0,2+1,25	-	30
H + 45	2,0+1,25	20	-
	0,2+1,25	-	27
H + 27	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	27
H + 49	2,0+1,25	20	-
	0,2+1,25	-	45

2 Lentelės tęsinys:

Junginiai	Dozė	Sužalojimas procentais, esant:	
Herbicidas † pavyzdžio Nr.	kg a.i./ha	TRAE	HOVU
H + 52	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	17
H + 62	2,0+1,25	-	-
	0,2+1,25	-	30

SUTRUMPINIMAI:

5

Pavyzdžio Nr. = dalies B pavyzdžio gavimo numeris
(žr. 1-4 pavyzdžius ir 1 lentelę)

10

H = Fenoksaprop-etil

TRAE = *Triticum aestivum* (kviečiai)

HOVU = *Hordeum vulgare* (miežiai)

15

a.i. = aktyvi medžiaga; skaičiuojant grynai
biologiškai aktyviai medžiagai

2 PAVYZDYS

20

Atliekant seriją bandymų, analogiškų aprašytiems 1-me pavyzdyje, tačiau su didesniu skaičiumi kartojamų bandymų, buvo gauti 3 lentelėje pateikti rezultatai. Nedidelį absoliučių aktyvių reikšmių išsibarstymą galima paaiškinti klimato poveikiu, kuris nebuvo absoliučiai vienodas abiejų bandymų serijų atveju.

25

3 Lentelė: Išradime pasiūlytų junginių antidotinis veikimas kviečių (TRAE) ir miežių (HOVU) atveju

Herbicidas f antidotas (pavyzdžio Nr.)	Dozė (kg a.i./ha)	Herbicidinis veikimas procentais	
		TRAE	HOVU
H	2,0	70	-
	0,2	-	85
H+1	2,0+1,0	20	-
	2,0+0,25	8	-
	0,2+1,0	-	40
	0,2+0,25	-	42
H+2	2,0+1,0	30	-
	2,0+0,25	20	-
	0,2+1,0	-	15
	0,2+0,25	-	25
H+3	2,0+1,0	18	-
	2,0+0,25	10	-
	0,2+1,0	-	15
	0,2+0,25	-	18
H+6	2,0+1,0	5	-
	2,0+0,25	10	-
	0,2+1,0	-	12
	0,2+0,25	-	15

3 Lentelės tęsinys:

Herbicidas † antidotas (pavyzdžio Nr.)	Dozė (kg a.i./ha)	Herbicidinio veikimas procentais	
		TRAE	HOVU
H+7	2,0+1,0	20	-
	2,0+0,25	22	-
	0,2+1,0	-	20
	0,2+0,25	-	22
H+8	2,0+1,0	20	-
	2,0+0,25	25	-
	0,2+1,0	-	25
	0,2+0,25	-	27
H+11	2,0+1,0	48	-
	2,0+0,25	50	-
	0,2+1,0	-	32
	0,2+0,25	-	40
H+13	2,0+1,0	10	-
	2,0+0,25	12	-
	0,2+1,0	-	35
	0,2+0,25	-	35
H+15	2,0+1,0	2	-
	2,0+0,25	5	-
	0,2+1,0	-	32

3 Lentelės tęsinys:

Herbicidas † antidotas (pavyzdžio Nr.)	Dozė (kg a.i./ha)	Herbicidinio veikimas procentais	
		TRAE	HOVU
	0,2+0,25	-	40
H+16	2,0+1,0	10	-
	2,0+0,25	12	-
	0,2+1,0	-	28
	0,2+0,25	-	37
H+17	2,0+1,0	22	-
	2,0+0,25	25	-
	0,2+1,0	-	30
	0,2+0,25	-	35
H+18	2,0+1,0	20	-
	2,0+0,25	13	-
	0,2+1,0	-	30
	0,2+0,25	-	27
H+20	2,0+1,0	15	-
	2,0+0,25	10	-
	0,2+1,0	-	38
	0,2+0,25	-	45
H+21	2,0+1,0	20	-
	2,0+0,25	25	-

3 Lentelės tęsinys:

Herbicidas † antidotas (pavyzdžio Nr.)	Dozė (kg a.i./ha)	Herbicidinio veikimas procentais	
		TRAЕ	HOVU
H+25	0,2+1,0	-	30
	0,2+0,25	-	35
	2,0+1,0	10	-
	2,0+0,25	12	-
	0,2+1,0	-	10
	0,2+0,25	-	15
H+29	2,0+1,0	-	-
	2,0+0,25	-	-
	0,2+1,0	-	30
	0,2+0,25	-	40
H+30	2,0+1,0	30	-
	2,0+0,25	20	-
	0,2+1,0	-	12
	0,2+0,25	-	25
H+31	2,0+1,0	10	-
	2,0+0,25	15	-
	0,2+1,0	-	30
	0,2+0,25	-	38

3 Lentelės tęsinys:

Herbicidas † antidotas (pavyzdžio Nr.)	Dozė (kg a.i./ha)	Herbicidinio veikimas procentais	
		TRAE	HOVU
H+35	2,0+1,0	22	-
	2,0+0,25	25	-
	0,2+1,0	-	20
	0,2+0,25	-	35
H+36	2,0+1,0	18	-
	2,0+0,25	25	-
	0,2+1,0	-	20
	0,2+0,25	-	35
H+37	2,0+1,0	35	-
	2,0+0,25	38	-
	0,2+1,0	-	20
	0,2+0,25	-	28
H+38	2,0+1,0	5	-
	2,0+0,25	8	-
	0,2+1,0	-	35
	0,2+0,25	-	38
H+39	2,0+1,0	15	-
	2,0+0,25	23	-
	0,2+1,0	-	30

3 Lentelės tęsinys:

Herbicidas † antidotas (pavyzdžio Nr.)	Dozė (kg a.i./ha)	Herbicidinio veikimas procentais	
		TRAE	HOVU
	0,2+0,25	-	23
H+40	2,0+1,0	18	-
	2,0+0,25	23	-
	0,2+1,0	-	10
	0,2+0,25	-	13
H+43	2,0+1,0	23	-
	2,0+0,25	10	-
	0,2+1,0	-	20
	0,2+0,25	-	35
H+44	2,0+1,0	15	-
	2,0+0,25	13	-
	0,2+1,0	-	25
	0,2+0,25	-	25
H+45	2,0+1,0	5	-
	2,0+0,25	10	-
	0,2+1,0	-	15
	0,2+0,25	-	25
H+47	2,0+1,0	3	-
	2,0+0,25	5	-
	0,2+1,0	-	38

3 Lentelės tęsinys:

Herbicidas † antidotas (pavyzdžio Nr.)	Dozė (kg a.i./ha)	Herbicidinis veikimas procentais	
		TRAE	HOVU
H+48	0,2+0,25	-	40
	2,0+1,0	28	-
	2,0+0,25	10	-
	0,2+1,0	-	30
	0,2+0,25	-	40
H+49	2,0+1,0	10	-
	2,0+0,25	20	-
	0,2+1,0	-	45
	0,2+0,25	-	50
H+50	2,0+1,0	20	-
	2,0+0,25	25	-
	0,2+1,0	-	35
	0,2+0,25	-	37
H+51	2,0+1,0	25	-
	2,0+0,25	23	-
	0,2+1,0	-	33
	0,2+0,25	-	48
H+52	2,0+1,0	22	-
	2,0+0,25	28	-

3 Lentelės tęsinys:

Herbicidas † antidotas (pavyzdžio Nr.)	Dozė (kg a.i./ha)	Herbicidinio veikimas procentais	
		TRAЕ	HOVU
H+56	0,2+1,0	-	25
	0,2+0,25	-	30
	2,0+1,0	10	-
	2,0+0,25	28	-
	0,2+1,0	-	30
	0,2+0,25	-	30
	2,0+1,0	13	-
	2,0+0,25	10	-
H+57	0,2+1,0	-	20
	0,2+0,25	-	18
	2,0+1,0	10	-
	2,0+0,25	8	-
	0,2+1,0	-	48
	0,2+0,25	-	50
	2,0+1,0	0	-
	2,0+0,25	0	-
H+60	0,2+1,0	-	20
	0,2+0,25	-	25
	2,0+1,0	0	-
	2,0+0,25	0	-
H+61	0,2+1,0	-	20
	0,2+0,25	-	25
	2,0+1,0	0	-
	2,0+0,25	0	-

3 Lentelės tęsinys:

Herbicidas † antidotas (pavyzdžio Nr.)	Dozė (kg a.i./ha)	Herbicidinio veikimas procentais	
		TRAE	HOVU
H+62	2,0+1,0	22	-
	2,0+0,25	25	-
	0,2+1,0	-	35
	0,2+0,25	-	40
H+101	2,0+1,0	10	-
	2,0+0,25	12	-
	0,2+1,0	-	12
	0,2+0,25	-	20
H+102	2,0+1,0	25	-
	2,0+0,25	30	-
	0,2+1,0	-	20
	0,2+0,25	-	28

SUTRUMPINIMAI:

5

Pavyzdžio Nr. = dalies B pavyzdžio gavimo numeris
(žr. pavyzdžius 1-4 ir 1 lentelę)

10

H = Fenoksaprop-etil

TRAE = *Triticum aestivum* (kviečiai)

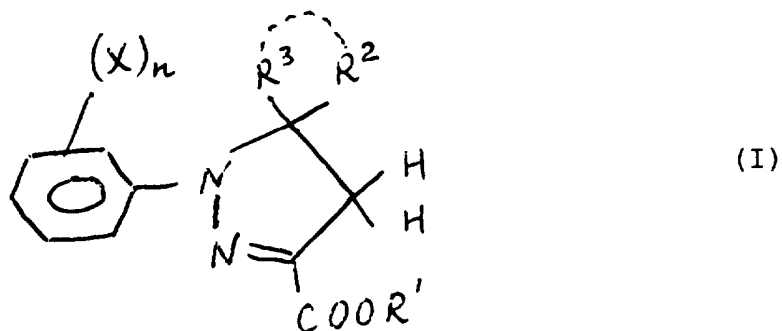
HOVU = *Hordeum vulgare* (miežiai)

15

a.i. = aktyvi medžiaga; skaičiuojant grynai
biologiškai aktyviai medžiagai

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Kultūrinių augalų apsaugos nuo herbicidų fitotoksiško šalutinio poveikio priemonės aktyvios medžiagos ir priedų pagrindu, b e s i s k i r i a n -
 5 č i o s tuo, kad į jų sudėtį kaip aktyvus ingredientas įeina junginiai, kurių bendra formulė (I):



kurioje

- 10 X - nepriklausomai vienas nuo kito yra halogenas arba halogenalkilas,
- n - sveikas skaičius 1-3,
- 15 R¹ - vandenilis, alkilas, cikloalkilas, trialkilsililas, trialkilsililmetilas arba alkiloksi-alkilas,
- 20 R² ir R³ - nepriklausomai vienas nuo kito yra vandenilis, alkilas, C₃-C₆-cikloalkilas, alkenilas, alkinilas, halogenalkilas, alkoksialkilas, oksialkilas, alkoksikarbonilas, alkilamino-karbonilas; esant reikalui pakeistas fenilas; halogenas arba cianogrupė,
- 25 be to, R² ir R³ liekanos gali sudaryti ciklą su pirazolino žiedo 5-C-atonu, o taip pat ir

įprastos augalų apsaugoje formulavimui naudojamos pagalbinės priemonės.

2. Priemonės pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n -
 5 č i o s tuo, kad: junginio I formulėje X,
 nepriklausomai vienas nuo kito, yra halogenas arba
 C_1-C_4 -halogenalkilas,

10 n = sveikas skaičius 1-3,

R^1 = C_1-C_6 -alkilas, C_3-C_6 -cikloalkilas, tri- $(C_1-C_4$ -
 alkil)sililas, tri- $(C_1-C_4$ -alkil)sililmetilas
 arba $(C_1-C_6$ -alkiloksi)- C_1-C_6 -alkilas,

15 R^2 ir R^3 = nepriklausomai vienas nuo kito yra vande-
 nilis, C_1-C_6 -alkilas, C_2-C_6 -alkenilas, C_2-C_6 -
 alkinilas, C_3-C_6 -cikloalkilas, C_1-C_6 -halogen-
 alkilas, mono- arba di- $(C_1-C_4$ -alkoksi)-
 20 C_1-C_4 -alkilas, C_1-C_6 -oksialkilas, $(C_1-C_6$ -al-
 kil)-karbonilas, mono- arba di- $(C_1-C_4$ -alkil)
 aminokarbonilas, cianas, halogenas, $(C_1-C_{12}$ -
 alkil)oksikarbonilas, fenilas arba fenilas,
 turintis vieną ar kelis pakaitus iš grupės, į
 kurią įeina halogenas, C_1-C_4 -alkilas,
 25 C_1-C_4 -alkoksilas arba cianas.

3. Priemonės pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i -
 r i a n č i o s tuo, kad: junginyje, kurio bendra
 formulė (I)

30 X = nepriklausomai vienas nuo kito yra fluoras,
 chloras, bromas arba trifluormetilas,

n = 2 arba 3,

35 R^1 = C_1-C_4 -alkilas arba $(C_1-C_4$ -alkoksi)- C_1-C_4 -alkilas,

$R^2 =$ vandenilis, C_1-C_4 -alkilas, C_2-C_4 -alkenilas,

5 $R^3 =$ C_1-C_4 -alkilas, C_3-C_4 -alkenilas, C_2-C_4 -alkinilas, C_1-C_4 -halogenalkilas, mono- arba di-
(C_1-C_4 -alkoksi)- C_1-C_4 -alkilas, C_1-C_4 -oksialkilas, mono- arba di-(C_1-C_4 -alkil)aminokarbonilas, cianas, (C_1-C_{12} -alkiloksi)karbonilas, fenilas arba fenilas, turintis vieną arba kelis halogeno pakaitus.

10

4. Priemonės pagal vieną iš 1-3 punktų, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad: junginyje, kurio bendra formulė (I)

15 $X =$ nepriklausomai vienas nuo kito yra fluoras, chloras, bromas arba trifluormetilas,

$n =$ 2 arba 3,

20 $R^2 =$ vandenilis, C_1-C_4 -alkilas, C_2-C_4 -alkenilas arba C_2-C_4 -alkinilas,

$R^3 =$ neturintis pakaitų arba turintis vieną ar kelis halogeno pakaitus C_1-C_4 -alkilas, (C_1-C_{12} -alkil)oksikarbonilas arba cianas.

25

5. Priemonės pagal bet kurią iš 1-4 punktų, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad į jų sudėtį papildomai įeina herbicidas.

30 6. Priemonės pagal bet kurią iš 1-5 punktų, b e s i s k i r i a n č i o s tuo, kad jų sudėtyje yra 1-95 svorio % junginio (I) pagal bet kurią iš 1-3 punktų arba 1-95 svorio % kombinacijos iš junginio (I) ir herbicido.

35

7. Junginiai, kurių bendra formulė yra (I), nurodyti viename ar keliuose 1-4 punktuose, b e s i s k i r i a n t y s t u o, k a d:

5 $R^1 =$ cikloalkilas, trialkilsililas, trimetilsililmetilas arba alkoksialkilas ir

$X, n, R^2, R^3 =$ nurodytos reikšmės arba

10 $n =$ 2 arba 3 ir

X, R^1, R^2 ir $R^3 =$ nurodytos reikšmės.

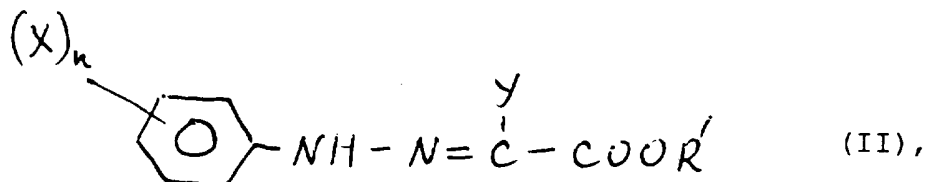
8. Junginiai, kurių bendra formulė yra (I) pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t y s t u o, k a d:

$(X)_n =$ dvi liekanos iš grupių, į kurių sudėtį įeina halogenas ir C_1-C_4 -halogenalkilas.

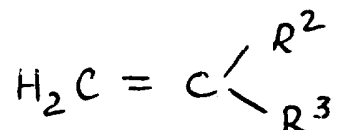
20 9. Junginiai, kurių bendra formulė yra (I) pagal 7 ir 8 punktus, b e s i s k i r i a n t y s t u o, k a d $(X)_n$ yra 2,4- Cl_2 ; 2,4- F_2 ; 2,4- Br_2 ; 2- Cl -4- F ; 2- F -4- Cl ; 2,4- $(CF_3)_2$; 2- CF_3 -4- Cl ; 2- Cl -4- CF_3 ; 2- F -4- CF_3 ; 2- CF_3 -4- F ; 2- CF_3 -4- Br arba 2- Br -4- CF_3 .

25

10. Junginio (I), nurodyto 7 punkte, gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s t u o, k a d (II) formulės junginį



kurioje X yra chloras arba bromas, o $(X)_n$ ir R^1 -
 aukščiau nurodytos reikšmės, veikia olefinais,
 turinčiais (III) formulę
 (III),



5 kurioje R^2 ir R^3 , nepriklausomai vienas nuo kito, yra
 vandenilis, alkilas, C_3 - C_6 -cikloalkilas, alkenilas,
 alkinilas, halogenalkilas, alkoksialkilas, oksialkilas,
 alkoksikarbonilas, alkilkarbonilas, alkilaminokarbonilas;
 esant reikalui - pakeistas fenilas; halogenas arba
 cianas,

10

be to, R^2 ir R^3 liekanos gali sudaryti ciklą su olefino
 2-C-atomu.

11. Kovos su nepageidaujamais augalais, esančiais
 15 naudingų augalų kultūrose, būdas, b e s i s k i -
 r i a n t i s tuo, kad augalai, augalų sėklos ar sėjai
 skirti plotai apdorojami herbicidu kartu su
 1-4 punktuose nurodytomis priemonėmis junginių,
 turinčių formulę (I), pagrindu.

20

12. Kovos su nepageidaujamais augalais, esančiais
 naudingų augalų kultūrose, būdas, b e s i s k i -
 r i a n t i s tuo, kad augalai, augalų sėklos ar sėjai
 skirti plotai apdorojami herbicidu kartu su
 25 7-9 punktuose nurodytomis priemonėmis junginių,
 turinčių formulę (I), pagrindu.

13. Junginių, turinčių formulę (I), nurodytų bet
 kuriame iš 1-4 punktų, panaudojimas apsaugai nuo
 30 herbicidų fitotoksiško šalutinio poveikio.