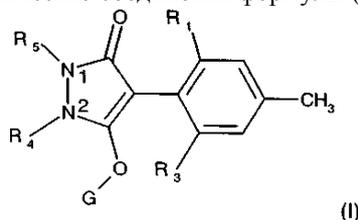


Настоящее изобретение относится к новой гербицидной композиции для борьбы с травами и сорными растениями в культурах полезных растений, прежде всего в посевах кукурузы и зерновых, причем композиции включают тетрагидропиразолодионовый гербицид, описанный, например, в WO 99/47525, и согербицид.

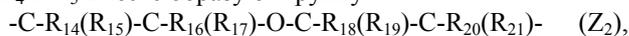
Настоящее изобретение относится к гербицидной композиции, которая кроме того включает стандартные инертные технологические вспомогательные вещества, такие как носители, растворители и смазывающие агенты, и включает в качестве активного ингредиента смесь следующих компонентов:

а) гербицидно эффективное количество соединения формулы (I)



где R_1 и R_3 , каждый независимо, означают этил, галогенэтил, этинил, C_1 - C_2 алкокси или C_1 - C_2 галогеналкокси;

R_4 и R_5 вместе образуют группу



здесь R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} означают водород;

G означает водород, $-C(X_1)-R_{30}$, $-C(X_2)-X_3-R_{31}-C(X_4)-N(R_{32})-R_{33}$, $-SO_2-R_{34}$, катион щелочного металла, щелочно-земельного металла, сульфония или аммония или $-P(X_5)-(R_{35})-R_{36}$ или $CH_2-X_6-R_{37}$;

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 и X_6 , каждый независимо, означают кислород или серу,

R_{30} , R_{31} , R_{32} и R_{33} , каждый независимо, означают водород, C_1 - C_8 алкил, C_1 - C_8 галогеналкил, C_2 - C_5 алкенил, C_2 - C_5 галогеналкенил, C_3 - C_8 циклоалкил, C_3 - C_7 циклоалкил(C_1 - C_2)алкил, C_2 - C_4 алкоксиалкил, фенил, гетероарил, фенил(C_1 - C_2)алкил, гетероарил(C_1 - C_2)алкил, фенокси(C_1 - C_2)алкил или гетероарилокси(C_1 - C_2)алкил,

R_{34} , R_{35} и R_{36} , каждый независимо, означают водород, C_1 - C_8 алкил, C_1 - C_8 галогеналкил, C_2 - C_5 алкенил, C_2 - C_5 галогеналкенил, C_3 - C_8 циклоалкил, C_3 - C_7 циклоалкил(C_1 - C_2)алкил, C_2 - C_4 алкоксиалкил, фенил, гетероарил, фенил(C_1 - C_2)алкил, гетероарил(C_1 - C_2)алкил, фенокси(C_1 - C_2)алкил, гетероарилокси(C_1 - C_2)алкил, C_1 - C_6 алкокси, C_1 - C_3 алкиламино или ди(C_1 - C_3 алкил)амино, и

R_{37} означает C_1 - C_8 алкил, C_1 - C_8 галогеналкил, C_2 - C_5 алкенил, C_2 - C_5 галогеналкенил, C_3 - C_8 циклоалкил, C_3 - C_7 циклоалкил(C_1 - C_2)алкил, C_2 - C_4 алкоксиалкил, фенил, гетероарил, фенил(C_1 - C_2)алкил, гетероарил(C_1 - C_2)алкил, фенокси(C_1 - C_2)алкил, гетероарилокси(C_1 - C_2)алкил, C_1 - C_6 алкокси, C_1 - C_3 алкиламино, ди(C_1 - C_3 алкил)амино или C_1 - C_8 алкилкарбонил и

б) эффективное количество флуфенацета, оказывающее синергетическое действие.

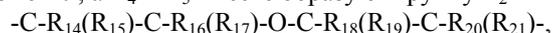
Термин «галоген», использованный в данном контексте, означает фтор, хлор, бром или йод, предпочтительно фтор, хлор или бром. Примеры алкильных групп в качестве заместителей включают метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил, изобутил или трет-бутил и изомеры пентильной и гексильной групп. Пригодные циклоалкильные заместители содержат от 3 до 6 атомов углерода и включают, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил или циклогексил. Указанные группы могут содержать один или более заместителей, таких как галоген, предпочтительно фтор, хлор или бром. Алкенил, например, включает винил, аллил, метилаллил, 1-метилвинил или бут-2-ен-1-ил. Алкинил, например, включает этинил, пропаргил, бут-2-ин-1-ил, 2-метилбутин-2-ил или бут-3-ин-2-ил. Галогеналкил предпочтительно содержит от 1 до 4 атомов углерода. Галогеналкил, например, включает фторметил, дифторметил, трифторметил, хлорметил, дихлорметил, трихлорметил, 2,2,2-трифторэтил, 2-фторэтил, 2-хлорэтил, пентафторэтил, 1,1-дифтор-2,2,2-трихлорэтил, 2,2,3,3-тетрафторэтил или 2,2,2-трихлорэтил, предпочтительно трихлорметил, дифторхлорметил, дифторметил, трифторметил или дихлорфторметил. Пригодные галогеналкенильные радикалы включают алкенильные группы, замещенные одной или более группами галоген, который означает фтор, хлор, бром или йод, прежде всего фтор или хлор, например, 2,2-дифтор-1-метилвинил, 3-фторпропенил, 3-хлорпропенил, 3-бромпропенил, 2,3,3-трифторпропенил, 2,3,3-трихлорпропенил и 4,4,4-трифторбут-2-ен-1-ил. Предпочтительными являются C_2 - C_6 алкенильные группы, замещенные одним, двумя или тремя атомами галогена и содержащие от 3 до 5 атомов углерода. Предпочтительные алкоксигруппы содержат от 1 до 6 атомов углерода. Примеры алкоксигрупп включают метокси, этокси, пропокси, изопропокси, н-бутокси, изобутокси, втор-бутокси или трет-бутокси или изомеры пентилокси или гексиллокси, предпочтительно метокси или этокси. Предпочтительный алкилкарбонил включает ацетил или пропионил. Примеры алкоксикарбонильной группы включают метоксикарбонил, этоксикарбонил, пропоксикарбонил, изопропоксикарбонил, н-бутоксикарбонил, изобутоксикарбонил, втор-бутоксикарбонил или трет-бутоксикарбонил, предпочтительно метоксикарбонил или этоксикарбонил. Алкилтиогруппы предпочтительно содержат от 1 до 4 атомов углерода. Примеры алкилтио включают метилтио, этилтио, пропилтио, изопропилтио, н-бутилтио, изобутилтио,

втор-бутилтио или трет-бутилтио, предпочтительно метилтио или этилтио. Примеры алкилсульфинильной группы включают метилсульфинил, этилсульфинил, пропилсульфинил, изопропилсульфинил, н-бутилсульфинил, изобутилсульфинил, втор-бутилсульфинил или трет-бутилсульфинил, предпочтительно метилсульфинил или этилсульфинил. Примеры алкилсульфонильной группы включают метилсульфонил, этилсульфонил, пропилсульфонил, изопропилсульфонил, н-бутилсульфонил, изобутилсульфонил, втор-бутилсульфонил или трет-бутилсульфонил, предпочтительно метилсульфонил или этилсульфонил. Примеры алкиламино включают метиламино, этиламино, н-пропиламино, изопрониламино или изомеры бутиламина. Примеры диалкиламино включают диметиламино, метилэтиламино, диэтиламино, н-пропилметиламино, дибутиламино или диизопрониламино. Алкоксиалкильные группы предпочтительно включают от 2 до 6 атомов углерода. Примеры алкоксиалкильных групп включают метоксиметил, метоксиэтил, этоксиметил, этоксиэтил, н-пропоксиметил, н-пропоксиэтил, изопророксиметил или изопророксиэтил. Примеры алкилтиоалкильных групп включают метилтиометил, метилтиоэтил, этилтиометил, этилтиоэтил, н-пропилтиометил, изопронилтиоэтил, изопронилтиометил, изопронилтиоэтил, бутилтиометил, бутилтиоэтил или бутилтиобутил. Фенил является замещенным, причем заместители находятся в орто-, мета- и/или пара-положении. Предпочтительные заместители расположены в орто- и пара-положениях кольца. Гетероарильные группы обычно означают ароматические гетероциклы, предпочтительно содержащие от 1 до 3 гетероатомов, выбранных из азота, кислорода и серы. Примеры пригодных гетероциклических и гетероароматических соединений включают пирролидин, пиперидин, пирран, диоксан, азетидин, оксетан, пиридин, пиримидин, триазин, тиазол, тиадиазол, имидазол, оксазол, изоксазол и пиразин, фуран, морфолин, пиперазин, пиразол, бензоксазол, бензотиазол, хиноксалин и хинолин. Указанные гетероциклические и гетероароматические соединения замещены, например, следующими группами галоген, алкил, алкокси, галогеналкил, галогеналкокси, нитро, циано, тиоалкил, алкиламино или фенил. C₂-C₁₀-акенил или алкинил в составе R₃₄ являются моно- или полиненасыщенными и содержат от 2 до 12 атомов углерода, прежде всего от 2 до 6 атомов углерода.

Катионы щелочного металла, щелочно-земельного металла или аммония в составе заместителя G включают, например, катионы натрия, калия, магния, кальция и аммония. Предпочтительными катионами сульфония являются прежде всего катионы триалкилсульфония, в котором каждый алкил предпочтительно содержит от 1 до 4 атомов углерода.

Флуфенацет описан в учебнике Pesticide Manual, 12-е изд. (BCPC), entry № 362 (2000).

Группа наиболее предпочтительных композиций включает в качестве гербицидов соединение формулы (I), где R₁ и R₃ означают этил, а R₄ и R₅ вместе образуют группу Z₂



где R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀ и R₂₁ означают водород и G означает водород или радикал формулы -C(X₁)-R₃₀, где X₁ означает кислород, а R₃₀ означает водород или C₁-C₈алкил, прежде всего C₄алкил, предпочтительно трет-бутил.

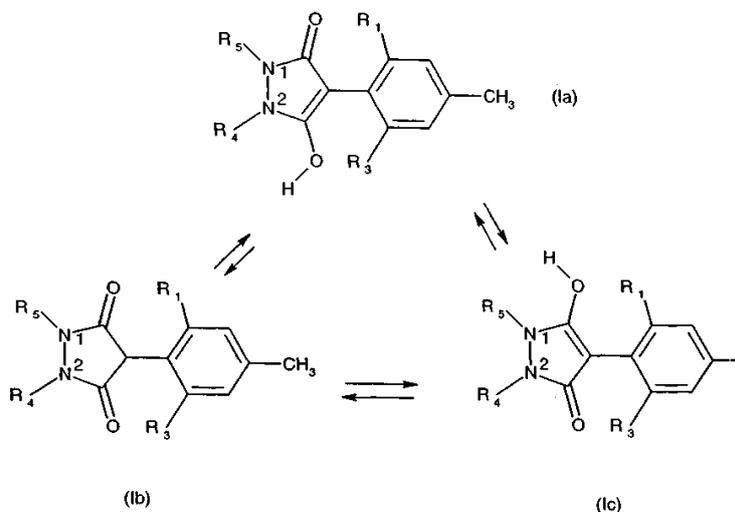
Соединения по изобретению могут образовывать соли, например, соединения формулы (I) образуют соли кислот. Пригодные кислоты для образования кислотно-аддитивных солей включают органические и неорганические кислоты. Примеры таких кислот включают хлористо-водородную, бромисто-водородную, азотную, фосфорную, серную, уксусную, пропионовую, масляную, валериановую, щавелевую, малоновую, фумаровую, органические сульфоновые, молочную, винную, лимонную и салициловую кислоты. Соединения формулы (I), содержащие кислотный атом водорода, образуют также соли щелочных металлов, например соли натрия и калия, соли щелочно-земельных металлов, например, соли кальция и магния, соли аммония, т.е. соли незамещенного аммония и моно- или полизамещенного аммония, или соли других органических оснований, содержащих атом азота. Пригодными солеобразующими веществами являются гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, прежде всего гидроксиды лития, натрия, калия, магния или кальция, причем наиболее предпочтительными являются гидроксиды натрия или калия.

Примеры пригодных аминов для получения аммониевых солей включают аммиак, а также первичные, вторичные и третичные C₁-C₁₈алкиламины, C₁-C₄гидроксиалкиламины и C₂-C₄алкоксиалкиламины, например метиламин, этиламин, н-пропиламин, изопрониламин, четыре изомера бутиламина, н-амиламин, изоамиламин, гексиламин, гептиламин, октиламин, нониламин, дециламин, пентадециламин, гексадециламин, гептадециламин, октадециламин, метилэтиламин, метилизопрониламин, метилгексиламин, метилнониламин, метилпентадециламин, метилоктадециламин, этилбутиламин, этилгептиламин, этилоктиламин, гексилгептиламин, гексилноктиламин, диметиламин, диэтиламин, ди-н-пропиламин, диизопрониламин, ди-н-бутиламин, ди-н-амиламин, диизоамиламин, дигексиламин, дигептиламин, диоктиламин, этаноламин, н-пропаноламин, изопраноламин, N,N-диэтанолламин, N-этилпропаноламин, N-бутилэтанолламин, аллиламин, н-бутил-2-амин, н-пентен-2-амин, 2,3-диметилбутенил-2-амин, дибутенил-2-амин, н-гексенил-2-амин, пропилендиамин, триметиламин, триэтиламин, три-н-пропиламин, триизопрониламин, три-н-бутиламин, триизобутиламин, три-втор-бутиламин, три-н-амиламин, метоксиэтиламин и этоксиэтиламин; гетероциклические амины, например, пиридин, хинолин, изохинолин, морфолин, N-метилморфолин, тиоморфолин, пиперидин, пирролидин, индолин, хинуклидин и азепин; первичные ариламины, например, анилины, метоксианилины, этоксиа-

нилины, орто-, мета- и паратолуидины, фенилендиамины, бензидины, нафтиламины и орто-, мета- и парахлоранилины, прежде всего триэтиламин, изопропиламин и диизопропиламин.

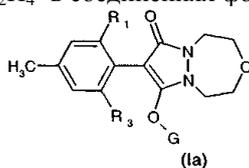
Если для синтеза используют нехиральные исходные материалы, то асимметрически замещенные соединения формулы (I) в основном получают по методикам, описанным в настоящей заявке, в форме рацематов. Стереизомеры разделяют в зависимости от их физико-химических свойств по известным методикам, например, фракционной кристаллизацией после образования соли оптически чистых оснований, кислот или комплексов металлов, или хроматографическим методом, например, с использованием ЖХВР на ацетилцеллюлозе. Следует понимать, что соединения по настоящему изобретению формулы (I) включают как концентрированные, так и оптически чистые формы стереоизомеров, рацематов и диастереоизомеров. Следует понимать также, что если не указан индивидуальный оптический антипод, то соединения формулы (I) получают в виде рацемической смеси согласно указанному способу получения. Если присутствует алифатическая двойная связь C=C, то образуются геометрические изомеры.

Соединения формулы (I) в зависимости от природы заместителей присутствуют в форме геометрических и/или оптических изомеров, изомерных смесей, а также в виде таутомеров и таутомерных смесей. Например, соединения формулы (I), где группа G означает водород, присутствуют в равновесной смеси таутомеров

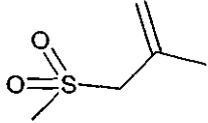
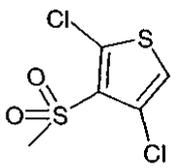
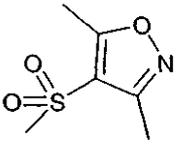
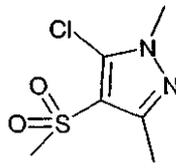


Способы получения соединений, отличающихся от формулы (I) по настоящему изобретению природой заместителей R_4 и R_5 , описаны, например, в WO 96/21652. Соединения формулы (I) по настоящему изобретению можно получить аналогично тому, как описано в WO 99/47525 и WO 01/17351.

Таблица 1
Соединения формулы (Ia) (заместители R₄ и R₅ в соединениях формулы (I) образуют радикал -C₂H₄-O-C₂H₄- в соединениях формулы (Ia))



Соед. No.	R ₁	R ₃	G	Физич. данные
1.001	CH ₃	OCH ₃	H	
1.002	CH ₃	OCH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	
1.003	CH ₃	OCH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.004	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	т.пл. 182-185°C
1.005	CH ₂ CH ₃	CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	т.пл. 110-113°C
1.006	CH ₂ CH ₃	CH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.007	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	т.пл. 189-191°C
1.008	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	т.пл. 122-124°C
1.009	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	т.пл. 114-116°C
1.015	C≡CH	CH ₃	H	т.пл. 179-184°C
1.016	C≡CH	CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	т.пл. 109-111°C
1.017	C≡CH	CH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.018	C≡CH	CH ₂ CH ₃	H	т.пл. 189-193°C
1.019	C≡CH	CH ₂ CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	
1.020	C≡CH	CH ₂ CH ₃	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.021	C≡CH	C≡CH	H	т.пл. 300°C
1.022	C≡CH	C≡CH	C(O)C(CH ₃) ₃	т.пл. 183-185°C
1.023	C≡CH	C≡CH	C(O)OCH ₂ CH ₃	
1.051	CH ₃ O-	CH ₂ CH ₃	H	
1.052	CH ₃ O-	CH ₂ CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	
1.053	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	
1.054	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₃	Кристаллич.
1.055	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	
1.056	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CF ₃	
1.057	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₃	
1.058	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	воск
1.059	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	
1.060	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH=CH ₂	воск
1.061	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ Br	
1.062	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		т.пл.: 204-205
1.063	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		т.пл.: 203-204

1.064	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ -benzyl	т.пл. 157-158
1.065	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		воск
1.066	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	воск
1.067	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		т.пл. 126
1.068	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		т.пл. : 146
1.069	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		т.пл. : 82-85
1.070	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH=CH ₂	
1.071	C≡CH	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₃	
1.072	C≡CH	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH(CH ₃) ₂	
1.073	C≡CH	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	
1.074	C≡CH	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CF ₃	
1.075	C≡CH	CH ₂ CH ₃	SO ₂ CH=CH ₂	
1.076	C≡CH	OCH ₃	-H	т.пл.. 202-204
1.077	C≡CH	OCH ₃	C(O)C(CH ₃) ₃	т.пл. 204-206
1.082	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	C(O)C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₃	т.пл. 122-124°C
1.083	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CON(CH ₂ CH ₃) ₂	т.пл. 82-84

Норма расхода гербицида в основном составляет от 0,001 до 2 кг/га, прежде всего от 0,005 до 1 кг/га.

Массовое соотношение соединения формулы (I) и второго гербицида, флутенацета, в композиции по изобретению составляет предпочтительно от 1:100 до 1000:1.

Композиции по настоящему изобретению предпочтительно и необязательно включают кроме антидота масляную добавку. Настоящее изобретение относится также к гербицидным композициям, которые кроме стандартных инертных вспомогательных веществ, таких как носители, растворители и увлажняющие агенты, также содержат в качестве активного ингредиента смесь следующих компонентов:

- гербицид формулы (I);
- количество флутенацета, эффективное для достижения синергетического действия гербицида;
- количество антидота, эффективное для достижения гербицидного антагонизма, причем антидот выбирают из группы, включающей клохинтоцет-мексил и мефенпир-диэтил, и необязательно
- добавку, включающую масло растительного или животного происхождения, минеральное масло, алкиловые эфиры указанных масел и производные указанных масел.

Антидоты клохинтоцет-мексил и мефенпир-диэтил можно использовать в форме их солей щелочных металлов, щелочно-земельных металлов, сульфония или аммония. Примеры таких соединений описаны, например, в WO 02/34048. Можно также использовать гидраты клохинтоцет-мексила, как описано в WO 02/36566.

Культурными растениями, защиту которых от отрицательного воздействия указанных выше смесей гербицидов способны обеспечивать подобные антидоты, являются предпочтительно зерновые культуры, хлопчатник, соя культурная, сахарная свекла, сахарный тростник, плантанционные культуры, рапс, кукуруза и рис, прежде всего зерновые культуры. Термин «культурные растения» означает также растения, у которых в результате стандартным методом селекции или генной инженерии выработана толерантность к гербицидам или к различным классам гербицидов.

Сорняками, для борьбы с которыми можно использовать композиции по изобретению, являются как двудольные, так и предпочтительно однодольные сорные растения, при этом в качестве примера однодольных сорных растений можно назвать *Avena*, *Agrostis*, *Phalaris*, *Lolium*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Setaria*, *Digitaria*, *Brochiaria*, *Echinochloa*, *Panicum*, *Sorghum hal./bic*, *Rottboellia*, *Cyperus*, *Scirpus*, *Monochoria* и *Sagittaria*, а в качестве примера двудольных сорных растений можно назвать *Sinapis*, *Chenopodium*, *Stellaria*, *Galium*, *Viola*, *Veronica*, *Matricaria*, *Papaver*, *Solanum*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Ipomoea* и *Chrysanthemum*.

К возделываемым площадям относятся земельные участки с уже выросшими на них культурными растениями или земельные участки, уже засеянные семенами этих культурных растений, равно, как и почвы, отведенные под возделывание на них культурных растений.

Применяемый антидот по изобретению в зависимости от назначения можно использовать для предварительной обработки семенного материала культурного растения (протравливание семян или черенков), либо его можно вносить в почву до или после посева. Однако обработку антидотом можно проводить в отдельности или в комбинации со смесью гербицидов и масляной добавкой и после появления всходов растений. Таким образом, обработку растений или посевного материала антидотом в принципе можно проводить независимо от времени обработки смесью гербицидов. Вместе с тем растения можно также обрабатывать одновременно гербицидом, антидотом и масляной добавкой (например, при их использовании в виде баковой смеси). Соотношение нормы расхода антидота и гербицида во многом зависит от метода обработки. Так, например, при обработке полей, которая включает применение баковой смеси, содержащей антидот в комбинации со смесью гербицидов, либо включает раздельное внесение антидота и смеси гербицидов, при этом соотношение количества гербицидов и количества антидота в основном составляет от 100:1 до 1:10, предпочтительно от 20:1 до 1:1. При обработке полей норма расхода антидота, как правило, составляет от 0,001 до 1,0 кг/га, предпочтительно от 0,001 до 0,25 кг/га.

Содержание масляной добавки, применяемой в составе композиции по изобретению, обычно составляет от 0,01 до 2% в расчете на общее количество смеси для опрыскивания. Масляную добавку можно, например, добавлять в требуемой концентрации в резервуар опрыскивателя после приготовления смеси для опрыскивания.

Предпочтительные масляные добавки включают минеральные масла или масло растительного происхождения, например рапсовое, оливковое или подсолнечное, алкиловые эфиры растительных масел, например метильные производные, или масло животного происхождения, такое как рыбий жир или говяжий жир (талловое масло).

Наиболее предпочтительными масляными добавками являются алкиловые эфиры высших жирных кислот (C_8 - C_{22}), прежде всего метильные производные C_{12} - C_{18} жирных кислот, например, метиловые эфиры лауриновой кислоты, пальмитиновой кислоты и олеиновой кислоты. Указанные эфиры известны как метиллаурат (CAS-111-82-0), метилпальмитат (CAS-111-39-0) и метиолеат (CAS-112-62-9).

Эффективность применения и действия масляных добавок можно повысить их смешиванием с ПАВ, такими как неионогенные, анионогенные и катионогенные ПАВ. Примеры пригодных для этого назначения анионогенных, неионогенных и катионогенных ПАВ описаны прежде всего в WO 97/34485, сс. 7 и 8.

Предпочтительными ПАВ являются анионогенные ПАВ класса додецилбензилсульфонатов, прежде всего их кальциевые соли, а также неионогенные ПАВ класса этоксилов жирных спиртов, прежде всего предпочтительны этоксилированные жирные C_{12} - C_{22} спирты, степень этоксилирования которых составляет от 5 до 40. Примером предпочтительных ПАВ, которые выпускаются в виде коммерческих продуктов, являются ПАВ типа Genapol (фирмы Clariant AG, Мутенц, Швейцария).

Концентрация ПАВ в расчете на общее количество добавки обычно составляет от 1 до 30 мас. %.

В качестве примера масляных добавок в виде смесей масел или минеральных масел либо их производных с ПАВ можно назвать продукты Edenor ME SU®, Emery 2231® (фирмы Henkel subsidiary company Cognis GmbH, Германия), Turbocharge® (фирмы Zeneca Agro, Стоней-Крик, пров. Онтарио, Канада) или наиболее предпочтительно Actipron® (фирмы BP Oil UK Limited, Великобритания).

Дополнительно повысить эффективность смеси масляной добавки с ПАВ можно при добавлении к ней органического растворителя. Пригодными для указанного назначения растворителями являются, на-

пример, продукты Solvesso® (фирмы ESSO) и Aromatic Solvent® (фирмы Exxon Corporation). Концентрация таких растворителей составляет от 10 до 80 мас.% в расчете на общую массу смеси.

Композиции по изобретению прежде всего предпочтительно включают масляные добавки, описанные, например, в US 4834908. Наиболее предпочтительной является масляная добавка, известная под названием MERGE®, которая выпускается фирмой BASF Corporation и которая в основном описана, например, в US 4834908, столбец 5, пример СОС-1. Другой масляной добавкой, применение которой предпочтительно по настоящему изобретению, является добавка SCORE® (фирмы Novartis Crop Protection Canada).

Количество масляной добавки в составе композиции по изобретению обычно составляет от 0,01 до 2% в расчете на общее количество смеси для опрыскивания. Масляную добавку можно, например, добавлять в требуемой концентрации в резервуар опрыскивателя после приготовления смеси для опрыскивания.

Настоящее изобретение относится также к способу селективной борьбы с травами и сорными растениями в культурах полезных растений, причем указанный способ включает обработку полезных растений, их семян или черенков либо площадей их возделывания гербицидной композицией, которая содержит смесь следующих компонентов:

- а) соединение формулы (I) в гербицидно эффективном количестве;
- б) количество флуфенацета, эффективное для достижения синергетического действия гербицида;
- в) количество антидота, эффективное для достижения гербицидного антагонизма, причем антидот выбирают из группы, включающей клохинтоцет-мексил и мефенпир-диэтил, и необязательно
- г) добавку, включающую масло растительного или животного происхождения, минеральное масло, алкиловые эфиры указанных масел и производные указанных масел.

Обработку композициями по изобретению можно проводить всеми обычными сельскохозяйственными методами, такими как, например, предвсходовая обработка, послевсходовая обработка и протравливание семян.

При протравливании семян норма расхода антидота обычно составляет от 0,001 до 10 г на 1 кг семян, предпочтительно от 0,05 до 6 г на 1 кг семян. Если для обработки семян при их замачивании незадолго до посева используют антидот в жидком виде, то целесообразно применять растворы антидота с концентрацией действующего вещества от 1 до 10000, предпочтительно от 100 до 1000 ч./млн.

Для обработки антидоты по изобретению либо антидоты в комбинации с гербицидами и необязательно с масляными добавками перерабатывают в смеси со стандартными технологическими вспомогательными веществами, при этом получают соответствующие составы, например, эмульгируемые концентраты, пасты для нанесения покрытия, непосредственно распыляемые или разбавляемые растворы, разбавленные эмульсии, смачиваемые порошки, растворимые порошки, дусты, гранулы или микрокапсулы.

Подобные технологические составы описаны, например, в WO 97/34485, с. 9-13. Такие составы получают известным способом, например, при гомогенном смешивании и/или измельчении действующих веществ в смеси с жидкими или твердыми вспомогательными веществами, используемыми в технологических составах, например, с растворителями или твердыми носителями. Кроме того, при получении технологических составов можно использовать ПАВ. Примеры пригодных для указанной цели растворителей и твердых носителей описаны в WO 97/34485, с. 6.

В качестве пригодных ПАВ в зависимости от типа включенного в технологический состав соединения формулы (I) используют неионогенные, катионогенные и/или анионогенные ПАВ и смеси ПАВ с высокими эмульгирующими, диспергирующими и смачивающими свойствами. Примеры пригодных анионогенных, неионогенных и катионогенных ПАВ описаны, прежде всего в WO 97/34485, с. 7 и 8. Кроме того, для получения гербицидных композиций по настоящему изобретению пригодны также стандартные для получения технологических составов ПАВ, которые описаны прежде всего в "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", изд-во MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, у Stache H., "Tenside-Taschenbuch", изд-во Carl Hanser Verlag, Munich/Vienna, 1981, и у M. и J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", т. I-III, изд-во Chemical Publishing Co., New York, 1980-81.

Гербицидные композиции обычно содержат от 0,1 до 99 мас.%, прежде всего от 0,1 до 95 мас.%, действующих веществ в виде смеси соединения формулы (I) со вторым синергетически эффективным гербицидом и необязательно антидотами по настоящему изобретению, от 0 до 2 мас.% масляной добавки по настоящему изобретению, от 1 до 99,9 мас.% твердого или жидкого вспомогательного вещества, используемого в технологическом составе, и от 0 до 25 мас.%, прежде всего от 0,1 до 25 мас.% ПАВ. В качестве коммерческих продуктов обычно предпочтительны составы или композиции в виде концентратов, однако конечный потребитель, как правило, использует разбавленные составы.

Такие композиции могут также содержать другие добавки, такие как стабилизаторы, например, растительные масла или эпоксирированные растительные масла (эпоксирированное кокосовое, рапсовое или соевое масло), пеногасители, например, силиконовое масло, консерванты, регуляторы вязкости, связующие, склеивающие агенты, а также удобрения или иные действующие вещества. Для применения антидотов либо содержащих их композиций в целях защиты культурных растений от отрицательного

воздействия гербицидов пригодны различные методы и технологии, некоторые примеры которых описаны ниже.

I) Протравливание семян.

а) Протравливание семян проводят с использованием состава в виде смачиваемого порошка, содержащего антидот в качестве действующего вещества, при встряхивании в соответствующем сосуде до равномерного распределения состава по поверхности семян (сухое протравливание). При этом используют примерно от 1 до 500 г антидота по изобретению в качестве действующего вещества (от 4 г до 2 кг смачиваемого порошка) на 100 кг семенного материала.

б) Протравливание семян эмульгируемым концентратом, содержащим антидот, проводят согласно выше описанному методу а) (мокрое протравливание).

в) Протравливание семенного материала проводят при его погружении в течение 1-72 ч в жидкий состав, содержащий от 100 до 1000 ч./млн антидота, и затем семена при необходимости сушат (протравливание погружением).

Протравливание семян или обработка проросших семян являются, как очевидно, предпочтительными способами обработки, поскольку при подобной обработке действующее вещество полностью взаимодействует с целевой культурой. Норма расхода антидота обычно составляет от 1 до 1000 г, предпочтительно от 5 до 250 г, на 100 кг семенного материала, при этом норма расхода в зависимости от методики, допускающей добавление других активных ингредиентов или микроэлементов, может отличаться от указанных предельных концентраций как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения (повторное протравливание).

II) Обработка в виде баковой смеси.

В этом случае используют жидкий состав антидота и гербицида (соотношение одного к другому составляет от 20:1 до 1:100), при этом норма расхода гербицида составляет от 0,005 до 5,0 кг на 1 га. К такой баковой смеси можно добавлять масляную добавку в количестве предпочтительно от 0,01 до 2 мас.%. Обработку подобными баковыми смесями проводят до или после посева.

III) Внесение в семенную борозду.

Антидот вносят в виде эмульгируемого концентрата, смачиваемого порошка или гранул в открытую засеянную семенную борозду. После закрытия семенной борозды стандартным способом проводят предвсходовую обработку гербицидом, необязательно в комбинации с масляной добавкой.

IV) Контролируемое высвобождение действующего вещества.

Антидот наносят из раствора на минеральный гранулированный носитель или на полимерные гранулы (на основе мочевины/формальдегида) и сушат. Затем при необходимости можно наносить дополнительное покрытие (гранулят в оболочке, соответственно гранулы с покрытием), которое обеспечивает высвобождение действующего вещества в течение определенного периода времени в дозированных количествах.

Ниже представлены составы наиболее предпочтительных составов по изобретению (%=мас.%, «смесь действующих веществ» означает смесь соединения формулы (I) с синергетически эффективным вторым гербицидом и необязательно с антидотами и/или масляными добавками по изобретению).

Эмульгируемые концентраты:

смесь действующих веществ:	1-90%, предпочтительно 5-20%
ПАВ:	1-30%, предпочтительно 10-20%
жидкий носитель:	5-94%, предпочтительно 70-85%

Дусты:

смесь действующих веществ:	0,1-10%, предпочтительно 0,1-5%
твердый носитель:	99,9-90%, предпочтительно 99,9-99%

Суспензионные концентраты:

смесь действующих веществ:	5-75%, предпочтительно 10-50%
вода:	94-24%, предпочтительно 88-30%
ПАВ:	1-40%, предпочтительно 2-30%

Смачиваемые порошки:

смесь действующих веществ:	0,5-90%, предпочтительно 1-80%
ПАВ:	0,5-20%, предпочтительно 1-15%
твердый носитель:	5-95%, предпочтительно 15-90%

Гранулы:

смесь действующих веществ:	0,1-30%, предпочтительно 0,1-15%
твердый носитель:	99,5-70%, предпочтительно 97-85%

Ниже изобретение дополнительно проиллюстрировано на примерах, не ограничивающих его объем. Примеры композиций в виде смесей гербицидов и необязательно антидота и масляной добавки (%=мас.%)

<u>F1. Эмульгируемые концентраты</u>	а)	б)	в)	г)
смесь действующих веществ	5%	10%	25%	50%
додецилбензолсульфонат кальция	6%	8%	6%	8%
полигликолевый эфир касторового масла (36 молей этиленоксидных звеньев)	4%	-	4%	4%
полигликолевый эфир октилфенола (7-8 молей этиленоксидных звеньев)	-	4%	-	2%
циклогексанон	-	-	10%	20%
смесь ароматических C ₉ -C ₁₂ углеводородов	85%	78%	55%	16%

Из таких концентратов можно получать эмульсии любой требуемой концентрации при разбавлении водой.

<u>F2. Растворы</u>	а)	б)	в)	г)
смесь действующих веществ	5%	10%	50%	90%
1-метокси-3-(3-метоксипропокси)пропан	-	20%	20%	-
полиэтиленгликоль (мол.масса 400)	20%	10%	-	-
N-метил-2-пирролидон	-	-	30%	10%
смесь ароматических C ₉ -C ₁₂ углеводородов	75%	60%	-	-

Такие растворы пригодны для использования в виде микрокапель.

<u>F3. Смачиваемые порошки</u>	а)	б)	в)	г)
смесь действующих веществ	5%	25%	50%	80%
лигносульфонат натрия	4%	-	3%	-
лаурилсульфат натрия	2%	3%	-	4%
диизобутилнафталинсульфонат натрия	-	6%	5%	6%
полигликолевый эфир октилфенола (7-8 молей этиленоксидных звеньев)	-	1%	2%	-
высокодисперсная кремниевая кислота	1%	3%	5%	10%
каолин	88%	62%	35%	-

Действующие вещества смешивают до гомогенности со вспомогательными веществами и полученную смесь тщательно измельчают в соответствующей мельнице, при этом получают смачиваемые порошки, которые можно разбавлять водой и получать суспензии любой требуемой концентрации.

<u>F4. Гранулы с покрытием</u>	а)	б)	в)
смесь действующих веществ	0,1%	5%	15%
высокодисперсная кремниевая кислота	0,9%	2%	2%
неорганический носитель (диаметр 0,1-1 мм), например, CaCO ₃ или SiO ₂	99,0%	93%	83%

Действующие вещества растворяют в хлористом метиле, полученный раствор распылением наносят на носитель и после этого выпаривают растворитель в вакууме.

<u>F5. Гранулы с покрытием</u>	а)	б)	в)
смесь действующих веществ	0,1%	5%	15%
полиэтиленгликоль (мол.масса 200)	1,0%	2%	3%
высокодисперсная кремниевая кислота	0,9%	1%	2%
неорганический носитель (диаметр 0,1-1 мм), например, CaCO ₃ или SiO ₂	98,0%	92%	80%

Тонкоизмельченные действующие вещества равномерно наносят в смесителе на носитель, увлажненный полиэтиленгликолем, при этом получают беспылевые гранулы с покрытием (гранулят в оболочке).

<u>F6. Экструдированные гранулы</u>	а)	б)	в)	г)
смесь действующих веществ	0,1%	3%	5%	15%
лигносульфонат натрия	1,5%	2%	3%	4%
карбоксиметилцеллюлоза	1,4%	2%	2%	2%
каолин	97,0%	93%	90%	79%

Действующие вещества смешивают со вспомогательными веществами и измельчают, полученную смесь увлажняют водой, экструдуют и после этого сушат в потоке воздуха.

<u>F7. Дусты</u>	а)	б)	в)
смесь действующих веществ	0,1%	1%	5%
тальк	39,9%	49%	35%
каолин	60,0%	50%	60%

Готовые к применению дусты получают при смешивании действующих веществ с носителями и при измельчении полученной смеси в соответствующей мельнице.

<u>F8. Суспензионные концентраты</u>	а)	б)	в)	г)
смесь действующих веществ	3%	10%	25%	50%
этиленгликоль	5%	5%	5%	5%
полигликолевый эфир нонилфенола (15 молей этиленоксидных звеньев)	-	1%	2%	-
лигносульфонат натрия	3%	3%	4%	5%
карбоксиметилцеллюлоза	1%	1%	1%	1%
37% водный раствор формальдегида	0,2%	0,2%	0,2%	0,2
эмульсия силиконового масла	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
вода	87%	79%	62%	38%

Тонкоизмельченные действующие вещества смешивают до гомогенности со вспомогательными веществами, при этом получают суспензионный концентрат, из которого при разбавлении водой можно получать суспензии любой требуемой концентрации.

На практике часто более целесообразно по отдельности готовить составы на основе гербицидов (необязательно с масляной добавкой) и антидота и затем незадолго до применения смешивать эти составы в воде в соответствующем устройстве для обработки в необходимом количественном соотношении, при этом получают так называемую «баковую смесь» в воде. В некоторых случаях составы на основе гербицидов и антидота можно получать также по отдельности и затем незадолго до применения смешивать эти составы в воде в соответствующем устройстве для обработки в необходимом количественном соотношении и таким образом получают так называемую «баковую смесь», а затем добавляют к ней масляную добавку.

Гербицидно-селективное действие композиций по изобретению проиллюстрировано в следующем примере.

Биологическое действие.

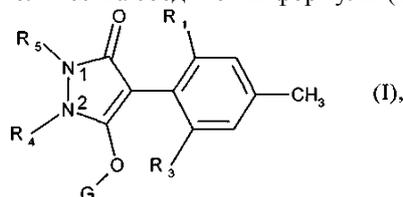
Пример В1. Эксперимент по определению послевсходового действия.

Опытные растения выращивают в горшках в тепличных условиях до послевсходовой стадии. В качестве субстрата для культивирования используют стандартную почву. На послевсходовой стадии опытные растения или культивируемые растения, семена которых протравливали антидотами, обрабатывают гербицидами по отдельности и в виде смеси с антидотами и/или масляными добавками. Обработку проводят эмульсией исследуемых соединений (полученной из эмульгируемого концентрата (пример F1, в)). Нормы расхода зависят от оптимальных концентраций, определяемых отдельно для полевых условий и для тепличных условий. Действие гербицидов на опытные растения оценивают через 2-4 недели (действие в %, 100% соответствует полной гибели растения, 0% соответствует отсутствию фитотоксичного действия).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Гербицидная композиция, которая помимо обычно используемых в технологии приготовления препаративных форм инертных вспомогательных веществ содержит в качестве активного компонента смесь из:

а) гербицидно эффективного количества соединения формулы (I)



в которой R_1 и R_3 независимо друг от друга обозначают этил, галоэтил, этинил, C_1 - C_2 алкокси или C_1 - C_2 галоалкокси,

R_4 и R_5 совместно обозначают группу
 $-C-R_{14}(R_{15})-C-R_{16}(R_{17})-O-C-R_{18}(R_{19})-C-R_{20}(R_{21})-$ (Z_2),

где R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} обозначает водород,

G обозначает водород, $-C(X_1)-R_{30}$, $-C(X_2)-X_3-R_{31}$, $-C(X_4)-N(R_{32})-R_{33}$, $-SO_2-R_{34}$, катион щелочного металла, щелочно-земельного металла, сульфония или аммония, $-P(X_5)(R_{35})-R_{36}$ или $-CH_2-X_6-R_{37}$, где X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 и X_6 независимо друг от друга обозначают кислород или серу,

R_{30} , R_{31} , R_{32} и R_{33} независимо друг от друга обозначают водород, C_1 - C_8 алкил, C_1 - C_8 галоалкил, C_2 - C_5 алкенил, C_2 - C_5 галоалкенил, C_3 - C_8 циклоалкил, C_3 - C_7 циклоалкил- C_1 - C_2 алкил, C_2 - C_4 алкоксиалкил, фенил, гетероарил, фенил- C_1 - C_2 алкил, гетероарил- C_1 - C_2 алкил, фенокси- C_1 - C_2 алкил, гетероарилокси- C_1 -

C₂алкил,

R₃₄, R₃₅ и R₃₆ независимо друг от друга обозначают водород, C₁-C₈алкил, C₁-C₈галоалкил, C₂-C₅алкенил, C₂-C₅галоалкенил, C₃-C₈циклоалкил, C₃-C₇циклоалкил-C₁-C₂алкил, C₂-C₄алкоксиалкил, фенил, гетероарил, фенилC₁-C₂алкил, гетероарилC₁-C₂алкил, феноксиC₁-C₂алкил, гетероарилоксиC₁-C₂алкил, C₂-C₅алкенил, C₂-C₅галоалкенил, C₃-C₈циклоалкил, C₃-C₇циклоалкил-C₁-C₂алкил, C₂-C₄алкоксиалкил, фенил, гетероарил, фенилC₁-C₂алкил, гетероарилC₁-C₂алкил, феноксиC₁-C₂алкил, гетероарилоксиC₁-C₂алкил, C₁-C₆алкокси, C₁-C₃алкиламино или ди(C₁-C₃алкиламино), и

R₃₇ обозначает C₁-C₈алкил, C₁-C₈галоалкил, C₂-C₅алкенил, C₂-C₅галоалкенил, C₃-C₈циклоалкил, C₃-C₇циклоалкил-C₁-C₂алкил, C₂-C₄алкоксиалкил, фенил, гетероарил, фенил-C₁-C₂алкил, гетероарил-C₁-C₂алкил, фенокси-C₁-C₂алкил, гетероарилокси-C₁-C₂алкил, C₁-C₈алкокси, C₁-C₃алкиламино, ди(C₁-C₃алкил)амино или C₁-C₈алкилкарбонил, и

б) эффективного для достижения гербицидного синергизма количества флуфенацета.

2. Композиция по п.1, которая содержит также в качестве дополнительного компонента в) антидот, выбранный из клохинтоцет-мексила и мефенпир-диэтила, в эффективном для обеспечения гербицидно-антагонистического действия количестве.

3. Композиция по п.1, которая содержит также в качестве дополнительного компонента г) добавку, выбранную из группы, включающей масло растительного или животного происхождения, минеральное масло, алкиловые эфиры таких масел или смеси этих масел и их производных.

4. Способ селективной борьбы с сорняками и травами в культурах полезных растений, заключающийся в том, что культурные растения, их семена или черенки либо площади их возделывания обрабатывают композицией по п.1.

5. Способ по п.4, в котором культурными растениями являются зерновые культуры.

