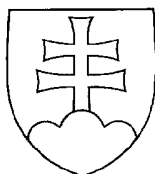


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

- (21) Číslo prihlášky: 1561-91
(22) Dátum podania: 19.09.84
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 1486/84, 2978/84
(32) Dátum priority: 29.02.84, 18.06.84
(33) Krajina priority: DK, DK
(40) Dátum zverejnenia: 11.05.94
(45) Dátum zverejnenia udelenia vo Vestníku: 06.08.97
(86) Číslo PCT:

(11) Číslo dokumentu:

278 523

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁶:

C 07C 269/02
A 01N 37/30

(73) Majiteľ patentu: SHERING AKTIENGESELLSCHAFT, Berlin, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Nielsen Erik, Greve Strand, DK;

(54) Názov vynálezu: **Stabilizovaný kvapalný herbicídny prostriedok a spôsob hubenia burinatých rastlín**

(57) Anotácia:

Stabilizovaný kvapalný herbicídny prostriedok obsahuje ako účinnú zložku herbicídne účinné množstvo metyl /3-/3-tolykarbamoyloxy/fenyl-/karbamátu, etyl/3-fenylkarbamoyloxy-fenyl/karbamátu, 2-ctoxy-2,3-dihydro-3,3-dimetylbenzofurán-5-yl-metylsulfonátu, 4-amino-4,5-dihydro-3-metyl-6-fenyl-1,2,4-triazín-5-ónu, 5-amino-4-chlór-2-fenyl-3-/2H-/pyridazónu alebo ich zmesi. Účinná zložka v množstve 1 až 60 % hmotn. je dispergovaná v kvapalnej fáze, ktorá obsahuje 5 až 60 % hmotn. olejovitej zložky (minerálny olej rastlinného pôvodu), 5 až 60 % hmotn. povrchovo aktívnych látok a do 40 % hmotn. vody. Tento prostriedok je schopný vytvoriť stabilnú emulziu alebo mikroemulziu olej vo vode, vhodnú na priame použitie po zriedení vodou.

Oblasť techniky

Vynález sa týka stabilizovaného kvapalného herbicídneho prostriedku. Prostriedok suspenzného typu je na báze herbicídne účinných zlúčenín zvolených zo súboru zahŕňajúceho ethofumesate, chloridazon a metamitron, phendipham, desmedipham.

Doterajší stav techniky

Všeobecne je možné konštatovať, že herbicídne prostriedky obsahujúce ako účinnú zložku herbicídne účinné množstvo metyl-[3-(3-tolykarbamoyloxy)fenyl] karbamátu (phenmedipham), etyl-(3-fenylkarbamoyloxyfenyl) karbamátu (desmedipham), 2-etoxy-2,3-dihydro-3,3-dimetylbenzofurán-5-ylmetánsulfonátu (ethofumesate), 4-amino-4,5-dihydro-3-metyl-6-fenyl-1,2,4-triazin-5-ónu (metamitron), 5-amino-4-chlór-2-fenyl-3(2H) pyridazinónu (chloridazon) alebo ich zmesi, sú známe. Jedná sa pritom o popraše, granuláty, roztoky a emulzie, pripravované s použitím obvyklých kvapalných a/alebo pevných pomocných látok, ako sú riedidlá, zmáčadlá, emulgátory, adhezívne látky a pod. Je známe, že voľba konkrétneho zostavenia herbicídneho prostriedku a jeho typu môže aj pri rovnakej účinnej látke v značnom rozsahu ovplyvňovať účinnosť prostriedku. S ohľadom na hľadiská nákladnosti a ekológie, preto naďalej trvá snaha optimalizovať zloženie herbicídnych prostriedkov s cieľom dosiahnuť čo najvyššiu účinnosť.

Podstata vynálezu

Teraz sa s prekvapením zistilo, že biologická účinnosť uvedených herbicídne účinných zlúčenín je mimoriadne vysoká, keď sa tieto zlúčeniny aktivujú tým, že sú prítomné v jemne rozomletom stave vo forme suspenzie v kvapalnej fáze obsahujúcej jednu alebo niekoľko olejovitých zložiek a jedno alebo viac povrchovo aktívnych činidiel.

Predmetom vynálezu je stabilizovaný kvapalný herbicídny prostriedok obsahujúci ako účinnú zložku herbicídne účinné množstvo metyl-[3-(3-tolykarbamoyloxy)fenyl] karbamátu /phenmedipham/, etyl-[3-fenyl(karbamoyloxy)fenyl] karbamátu /desmedipham/, 2-etoxy-2,3-dihydro-3,3-dimetylbenzofurán-5-ylmetánsulfonátu (ethofumesate), 4-amino-4,5-dihydro-3-metyl-6-fenyl-1,2,4-triazin-5-ónu (metamitron), 5-amino-4-chlór-2-fenyl-3(2H)-pyridazinónu (chloridazon) alebo ich zmesi, ktorého podstata spočíva v tom, že prostriedok, tvoriaci stabilnú priesvitnú emulziu alebo mikroemulziu oleja vo vode, obsahuje 1 až 60 % hmotnostných účinnej zložky, 5 až 60 % hmotnostných olejovitej zložky, ktorá sa skladá z jedného alebo viacerých minerálnych a/alebo rastlinných olejov, 5 až 60 % hmotnostných povrchovo aktívnej zložky, zahŕňajúcej jedno alebo viac neiónových a/alebo aniónových povrchovo aktívnych činidiel a až do 40 % hmotn. vody, pričom herbicídne účinná zložka je dispergovaná v spojitnej fáze zahŕňajúcej olejovitou zložku.

Ako príklad minerálneho oleja môže byť uvedený vretenový olej, aromatické zlúčeniny, ako propylbenzén a dodecylbenzén, parafínové oleje atď. Príkladom rastlinného oleja je sójový olej, repkový olej, olivový olej atď. Výhodný obsah účinnej zložky v prostriedku je 5 až 40 % hmotnostných, výhodný obsah olejovitej zložky je 10 až

35 % hmotnostných a výhodný obsah povrchovo aktívnej zložky je 10 až 35 % hmotnostných, vždy vzhľadom na celý prostriedok. V prípade, že prostriedok podľa vynálezu obsahuje vodu, musí sa pH upraviť do kyslého rozmedzia, výhodne do optimálneho rozmedzia 2 až 4, aby sa zaistila optimálna chemická stabilita herbicídne účinných zlúčenín.

Okrem herbicídnej zlúčeniny, olejovitej zložky a povrchovo aktívneho činidla, môžu tieto koncentrované zmesi obsahovať jednu alebo viac zložiek vybraných zo skupiny zahŕňajúcej glykoly, glykolétery a ich zmesi, normálne v koncentrácii 0,1 až 15, najmä 2 až 10 % hmotnostných vzhľadom na hmotnosť zmesi.

Olejovitá zložka a povrchovo aktívne činidlo sa musia zvoliť tak, aby boli vzájomne rozpustné kvôli vytvoreniu stáleho roztoku, ktorý je schopný účinne suspendovať jemne rozomletú herbicídnu zlúčeninu, a aby povrchovo aktívne činidlo účinne emulgovalo olej pri pridaní vody na vytvorenie finálneho prípravku schopného použitia. Povrchovo aktívne činidlo môže prispieť aj k účinnému zmáčaniu postriekaného povrchu prípravkom. Olejovitá zložka a detergent sa môžu zvoliť tak, aby boli schopné vytvoriť mikroemulziu po pridaní vody (mikroemulzia obsahuje olej, emulgátor povrchovo aktívne činidlo) a vodu v jemne rozomletom stave a je číra a priesvitná. Mikroemulzia je stála a nemôže sa normálne rozdeliť na svoje zložky odstredením. Výhoda voľby olejovitej zložky a povrchovo aktívneho činidla tak, že tvoria mikroemulziu, je, že sa môže herbicídna zlúčenina, ako fenylkarbamát, pridať k zmesi olejovitá zložka - povrchovo aktívne činidlo vo vlhkom stave, t. j. nie je potrebné po výrobe pred zmiešaním so zmesou olejovitej zložky a povrchovo aktívneho činidla ju predbežne sušiť. Ďalšou výhodou je to, že mikroemulzia má tendenciu následkom svojej vlastnej stability udržiavať stabilnú aj suspenziu herbicídne účinnej zlúčeniny počas dopravy a manipulácie s prostriedkom, čím sa odstraňuje problémy s usadzovaním. Ďalšou výhodou prostriedku v mikroemulznej forme je to, že riedenie vodou pri príprave roztokov schopných použitia nastáva bez problémov, t. j. netvorí sa hrudky atď.

Použitelnými povrchovo aktívnymi činidlami sú neiónové zlúčeniny, ako polyetoxylové alkyfenoly, polyetoxylované vyššie alkanoly, polyetoxylované masťné kyseliny, polyetoxylované amíny a amidy, monoacylglyceroly a ich deriváty. Alkylarylsulfónové kyseliny a estery kyseliny fosforečnej a jej soli je možné tiež používať ako povrchovo aktívne činidlá. Estery kyseliny fosforečnej môžu byť mono- a diestery polyetoxylovaných vyšších alkanolov, polyetoxylovaných alkyfenolov, polyetoxylovaných distyryl- a tristyrylfenolov a neetoxylovaných alkoholov. Ďalej sa ako povrchovo aktívne činidlá môžu použiť amfolity. Ďalšie povrchovo aktívne činidlá, ktoré je možné použiť, sú napr. popísané v McCutcheonovej publikácii: Detergent and Emulsifiers, Medzinárodné vydanie, 1983, Glen Bock, New Jersey 07452, USA. Samozrejme použiteľné sú aj príslušné povrchovo aktívne činidlá od iných dodávateľov.

Je výhodné použiť zmesi etoxylovaných povrchovo aktívnych činidiel a aniónových povrchovo aktívnych činidiel, výhodne zmesi neiónových a aniónových látok, keď neiónové zložky tvoria zmes povrchovo aktívnych činidiel s hodnotou HLB 9 /emulgátor/ a 12 až 13 /zmáčacie činidlo a dispergačné činidlo/.

Pri príprave prostriedkov podľa vynálezu sa povrchovo aktívne činidlá zmiešajú s olejovitou zložkou za

vzniku priesvitného roztoku. V tomto roztoku sa suspenduje hrubozrná suchá herbicídna zlúčenina. Zmes sa ďalej môže mlieť v guľovom mlyne, až kým nemá aspoň 99 % herbicídne účinnej látky veľkosť častíc menšiu ako 10 µm a 50 % častíc veľkosť menšiu ako 3 až 5 µm.

Keď sa substituovaný fenylkarbamát, použiteľný ako herbicídne účinná zlúčenina, po príprave vo vodnom roztoku izoluje ako vlhká pasta, je v nej obsah suchej látky po odstredení v rozmedzí 65 až 70 %. Tento materiál je možné použiť suspendovaný v zmesi olej-detergent, čím sa do zmesi zavedie voda, takže kvapalná fáza tvorí stálu mikroemulziu, ktorá sa môže ďalej rozomlieť v guľovom mlyne. V ďalšom uskutočnení sa môže jemne rozomletá suspenzia substituovaného karbamátu vo vode pripraviť v guľovom mlyne. Po rozomletí sa môže pridať olej a emulgátor a získa sa stála mikroemulzia v kvapalnej fáze.

Malé množstvá glykoléteri, napr. butylglykolu, majú pravdepodobne priaznivý vplyv na viskozitu a súčasne ponúkajú možnosť dosiahnuť širší zmiešavací pomer medzi mikroemulziou a vodou, keď sa má prostriedok riediť na mieste, kde sa má použiť. Malé množstvo vody v prostriedku často prejavuje účinok regulujúci viskozitu a glykoly, ako propylénglykol, stabilizujú zmesi obsahujúce obmedzené množstvo vody. Disperzia musí mať náležitú viskozitu. Na jednej strane musí byť dobre tečúca, aby zmiešanie s vodou, použitou pri riedení, prebiehalo rýchlo, ale na druhej strane musí byť dostatočne viskózna, aby sa zabránilo usadzovaniu účinných zložiek.

Zaujímavým prostriedkom podľa vynálezu je prostriedok obsahujúci phenmedipham alebo dismedipham v množstve 2 až 15, výhodne 3 až 8 % hmotn., napr. 6 % hmotn., metamitron v množstve 5 až 40, výhodne 10 až 30 % hmotn., napr. 17 % hmotn., zmiešaný s olejovitou zložkou, ako minerálnym olejom, napr. vretenovým olejom, v množstve 10 až 50 % hmotn., napr. asi 30 % hmotn., povrchovo aktívnym činidlom alebo zmesou povrchovo aktívnych činidiel obsahujúcou etoxylovaný nonylfenol s 3 až 9 etoxylovými skupinami a prípadne estersol kyseliny fosforečnej, ako berol 724, monoetanolaminovú soľ a/alebo soľ alkyl- alebo aryl- alebo alkylarylsulfónovej kyseliny, ako trietanolaminovú soľ kyseliny dodecylbenzénsulfónovej alebo soľ lineárnej alkylsulfónovej kyseliny s 10 až 22 atómami uhlíka, pričom celkové množstvo povrchovo aktívneho činidla alebo zmesi povrchovo aktívnych činidiel je 20 až 50 % hmotn., napr. 40 % hmotn., butylglykol v množstve 0 až 10 % hmotn., napr. asi 7,5 % hmotn., a prípadne vodu, pričom všetky množstvá sa vzťahujú na celkovú zmes. Prostriedok sa môže pripraviť zmiešaním disperzie obsahujúcej phenmedipham a disperzie obsahujúcej metamitron; táto disperzia sa môže pripraviť individuálne v kvapalnej fáze obsahujúcej olejovitou zložku, ako vretenový olej, v množstve 30 až 35 % hmotn., zmes povrchovo aktívnych činidiel obsahujúcich soľ alkyl- alebo aryl- alebo alkylarylsulfónovej kyseliny, ako trietanolaminovú soľ kyseliny dodecylbenzénsulfónovej v množstve 8 až 10 % hmotn., etoxylovaný nonylfenol v množstve 30 až 35 % hmotn., a butylglykol v množstve 7 až 9 % hmotn.

Prípravky obsahujúce fenylkarbamáty a chloridazon a metamitron sú výhodné v tom, že obsah účinnej zložky sa môže udržiavať na nižšej hladine, pretože výhodné fenylkarbamáty sú účinnejšie na hmotnostnú jednotku ako iné herbicídne účinné zložky.

Phenmediphamové disperzie obsahujúce olej prejavujú biologický účinok porovnateľný s prípravkami vy-

robenými s použitím izoforónu.

Zistilo sa, že aplikačné dávky 0,3 kg účinnej látky na hektár sú dostatočné na selektívne vyhubenie buriny pri uskutočňovaní dvoch alebo viacerých aplikácií v rastovej sezóne, alebo keď sa účinná zložka rozstrekuje pomocou pásového rozprašovacieho zariadenia. V iných prípadoch je zvyčajne dostatočná aplikačná dávka 1 kg účinnej látky na hektár.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Prostriedok založený na phenmediphamovej disperzii, obsahujúci mikroemulziu alebo roztok ako kvapalnú fázu. Disperzia so zložením uvedeným v tabuľke sa pripraví v guľovom mlyne, naplnenom sklenenými guľôčkami /Ø 1 mm/.

Najskôr sa pripraví mikroemulzia I a III a roztok II. Potom sa pridá I hmotn. diel phenmediphamu /technická akosť, 96 %/ do 3 hmotn. dielov kvapalnej fázy a zmes sa rozomelie.

Teplota zákalu mikroemulzie I a III a roztoku II a vzhľad prostriedku po pridaní vody z vodovodu sa uvádza v nasledujúcej tabuľke.

Po trojtýždňovom státi pri teplote 45 až 50 °C boli všetky disperzie po slabom pretrepaní rovnomerné.

Tabuľka	I	II	III
voda	25,9 %		21,0 %
monoetanolamin	2,5 %		
berol 724 1/	10,3 %		
trietanolamin		2,5 %	2,0 %
sulfosoft TM 2/		5,7 %	4,5 %
vretenový olej 5/	17,2 %	28,4 %	18,2 %
arloophen TM 8S H 3/	12,1 %	18,5 %	12,8 %
berol 26 4/	5,2 %	12,8 %	8,2 %
butylglykol	1,7 %	7,1 %	4,6 %
propylénglykol			3,7 %
celkom	75,0 %	75,0 %	75,0 %
vzhľad	priehľadná svetložltá kvapalina	priehľadná žltá kvapalina	priehľadná žltá kvapalina
pH /v zriedení vodou 1:10/	2,8	3,4	3,7
teplota zákalu	60 °C	80 °C	58 °C
zriedenie 1:1	priehľadná žltá kvapalina	priehľadná žltá kvapalina	priehľadná žltá kvapalina
zriedenie 1:1 po 24 hod.	slabo zaželený roztok	priehľadná rosovitá kvapalina	priehľadná kvapalina
zriedenie 1:10	priesvitná alebo opáľová kvapalina	priehľadná kvapalina	priehľadná kvapalina
zriedenie 1:50	priehľadná kvapalina	opaľová, ale priesvitná kvapalina	priesvitná alebo opáľová kvapalina
Technická akosť phenmedipham, 96 %	25 %	25 %	25 %
obsah phenmediphamu v zmesi	24 %	24 %	24 %

- 1/ kyslý ester kyseliny fosforečnej /Berol Kemi/
- 2/ kyselina dodecylbenzénsulfónová /Berol Kemi/
- 3/ etoxylovaný nonylfenol 8 mol etoxylových skupín /Hüls/
- 4/ etoxylovaný nonylfenol 4 mol etoxylových skupín /Berol Kemi/
- 5/ Gravex 19TM /Shell/

Vzhľadom na obsah účinnej látky prejavuje disperzia založená na olejovitej látke podstatne väčší biologický účinok ako vodná suspenzia s obmedzeným obsahom detergentu. S použitými organickými rozpúšťadlami sa ľahšie manipuluje ako s bežne používaným izoforónom

a nemajú nepríjemný zápach. Po zmiešaní s vodou nastane rýchle rozptýlenie účinnej zložky a aktivačného činidla /olej + detergent/ bez akýchkoľvek problémov. Toto správanie je veľmi dôležité pre praktické použitie.

Príklad 2

Prípravok zložený na disperzii phenmediphamu a metamitronu.

Disperzia i a ii s nižšie uvedeným zložením sa pripraví rovnakým spôsobom, ako je popísané v príklade 1.

zložky	disperzia i	disperzia ii
tristanolamín	2,6 %	2,5 %
sulfosoft	5,9 %	5,7 %
vretenový olej	29,3 %	28,4 %
merlophen 83h	19,1 %	18,5 %
berol 26	13,2 %	12,8 %
butylglykol	7,4 %	7,1 %
	77,5 %	75,0 %
metamitron % tech. čist., 98 %	22,5 %	
phenmedipham tech. čist., 95 %		25,0 %
pH disperzie	3-4	3-4

Kombinovaná zmes obsahujúca 75 % hmotn. disperzie i a 25 % hmotn. disperzie ii sa pripraví zmiešaním disperzií. Vytvorený prostriedok je viskóznou, avšak voľne tečúca zmes, obsahujúca 6 % phenmediphamu a 17 % metamitronu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Stabilizovaný kvapalný herbicídny prostriedok obsahujúci ako účinnú zložku herbicídne účinné množstvo metyl-[3-(3-tolylkarbamoyloxy) fenyl] karbamátu, etyl[3-fenyl(karbamoyloxy) fenyl] karbamátu, 2-etoxy-2,3-dihydro-3,3-dimetyl-benzofurán-5-ylmetánsulfonátu, 4-amino-4,5-dihydro-3-metyl-6-fenyl-1,2,4-triazin-5-ónu, 5-amino-4-chlór-2-fenyl-3-(2H)-pyridazinónu alebo ich zmesi, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že prostriedok, tvoriaci stabilnú priesvitnú emulziu alebo mikroemulziu oleja vo vode, obsahuje 1 až 60 % hmotn. Účinnej zložky, 5 až 60 % hmotn. olejovitej zložky, ktorá sa skladá z jedného alebo viacerých minerálnych a/alebo rastlinných olejov, 5 až 60 % hmotn. povrchovo aktívnej zložky, zahŕňajúcej jedno alebo viac neiónových a/alebo aniónových povrchovo aktívnych činidiel a až 40 % hmotn. vody, pričom herbicídne účinná zložka je dispergovaná v spojitej fáze zahŕňajúcej olejovitou zložku.

2. Stabilizovaný kvapalný herbicídny prostriedok podľa nároku 1, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že obsahuje 5 až 40 % hmotn. herbicídne účinnnej zložky.

3. Stabilizovaný kvapalný herbicídny prostriedok podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že kvapalná fáza je kyslá.

4. Stabilizovaný kvapalný herbicídny prostriedok podľa nároku 3, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že kvapalná fáza má pH v rozmedzí od 2 do 4.

5. Spôsob hubenia burinatých rastlín, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa na miesto, kde burina rastie, alebo kde sa predpokladá jej rast, aplikuje prostriedok podľa nároku 1 až 4.

6. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a ě u j ú c i s a t ý m**, že sa prostriedok aplikuje na pole určené na pestovanie cukrovej repy.

Koniec dokumentu