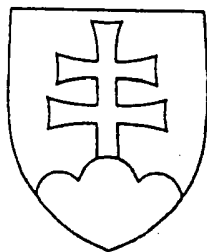


SLOVENSKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU

(21) 4091-91

(13) A3

5(51) A 01 N 25/04, 25/30

(22) 27.12.91

(32) 17.09.86

(31) P 3631558.3

(33) DE

(40) 06.04.94

(71) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt am Main, DE;

(72) FRISCH Gerhard, Wehrheim, DE; ALBRECHT Konrad,
Kelkheim (Taunus), DE;

(54) Prostriedok na ochranu rastlín na báze
suspoemulzie

(57) Prostriedok na ochranu rastlín na báze suspoemulzie obsahujúcej vodnú a organickú fázu, ktorý obsahuje jednu alebo viac účinných látok, pričom organická fáza obsahuje jedno alebo viac povrchovo aktívnych činidiel zo skupiny zahrňujúcej blokové polyméry etylénoxid/propylénoxid s priemernou molekulovou hmotnosťou v rozmedzí od 1 000 do 20 000, etoxylované polyarylfenolové zlúčeniny, polyalkylfenolové zlúčeniny a zmesi týchto látok. Tieto suspoemulzie je možné podrobiť veľkým strihovým silám. Aj po tomto zaťažení si zachovávajú svoju viskozitu i napriek vysokému počtu kvapôčok a malému rozmeru týchto kvapôčok.

PV 4091-91

PROVIZNÍ KALENDR
A OBJEVY
URČU
MČA

550010

Prostředek na ochranu rostlin na bázi suspoemulze

Oblast techniky

Vynález se týká prostředku na ochranu rostlin na bázi suspoemulze obsahující vodnou a organickou fázi, přičemž tento prostředek obsahuje jednu nebo více účinných složek.

Dosavadní stav techniky

Všobecně se termínem "suspoemulze" označují takové směsi, které obsahují přinejmenším tři různé fáze, to znamená vodnou fázi, organickou fázi a pevnou fázi. Pokud se týče vody, může tato složka fungovat jako nosičová fáze (neboli jako vehikuluz), ve které je jemně dispergována jedna nebo více účinných látek ve formě pevné fáze, přičemž třetí fáze v této suspoemulzi je potom organická rozpouštědlová fáze, ve které je jedna nebo více účinných látek přítomna v emulgované formě (viz evropské patenty EP-A 117 999 a EP-A 142 485) . V zásadě je možno uvést, že účinné složky, které jsou rozpustné ve vodě, mohou být rovněž rozpuštěny ve vodné fázi.

Prostředky, které jsou popsány v evropském patentu EP-A 117 999 jsou stále při skladování a pokud se týče možnosti aplikace, potom je možno je označit za ideálně vhodné. Přesto při působení velkých stříhových sil po relativně dlouhé časové intervaly se v těchto prostředcích mohou tvořit kapičky s velmi jemným rozptýlením, což může vést ke vzniku konečných prostředků s velmi vysokými vizkozitami. Kromě toho je třeba uvést, že existují určité kombinace účinných látek relativně nového typu, které je možno připravit postupem popsaným v tomto výše uvedeném patentu

jenom s určitými omezeními.

V evropském patentu EP-A 142 485 je potom výslovně uvedeno, že v organické fázi může nastat tvorba krystalů a dále, že stabilitu při skladování při zvýšené teplotě je možno zaručit pouze po dobu 1 měsíce.

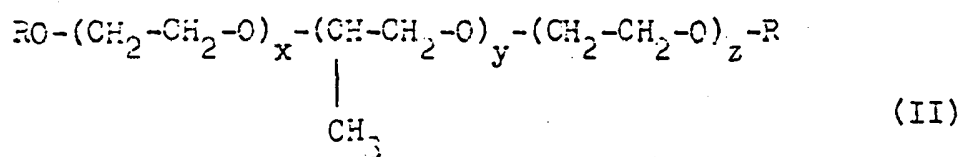
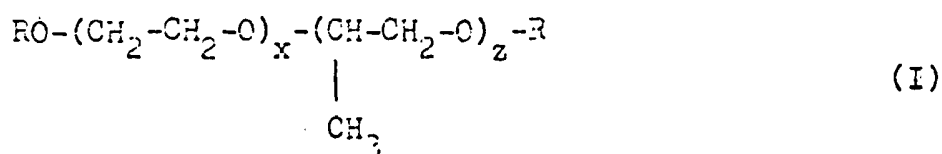
Cílem uvedeného vynálezu je proto najít nové suspenze, které by neměly nevýhody suspenzí podle dosavadního stavu techniky, to znamená najít takové prostředky, které by měly lepší vlastnosti při aplikaci.

Podstata vynálezu

Podle uvedeného vynálezu bylo zcela neočekávatelně zjištěno, že velice výhodné vlastnosti mají suspenze, které obsahují jednu nebo případně několik účinných látek, přičemž organickou fázi u těchto prostředků tvoří blokované polymery ethylenoxid/propylenoxid nebo ethoxylované polyarylfenolové sloučeniny jako povrchově aktivní látky. I přesto, že tyto prostředky obsahují velmi malé kapičky, zůstávají vysoce tekuté, nemají tendenci tvořit krystalky a jsou stabilní při skladování. Kromě toho je třeba uvést, že tyto suspenze je možno rovněž aplikovat ve formě ultra malých objemů (ULV-forma), viz Wianacker, KÜchler : Chemische Technologie, vol. 7, Org. Techn. III, Carl Hanser Verlag Munich/Vienna (1985), str. 322 a dále.

Uvedený vynález se tedy týká prostředku na ochranu rostlin na bázi suspenze obsahující vodou fázi a organickou fázi, přičemž obsahuje jednu nebo více účinných látek, jehož podstata spočívá v tom, že organická fáze obsahuje jednu nebo více povrchově aktivních látek ze skupiny zahrnující blokované polymery ethylenoxid/propylenoxid, které mají průměrnou molekulovou hmotnost v rozmezí od 1000 do 20 000, jako jsou například HOE S 3510 (Hoechst AG), HOE S 1616

(Hoechst AG) a Rewopal PC (Rewo Chemie), nebo ethoxylované polyarylfenolové sloučeniny monoalkylfenolové nebo/a polyalkylfenolové sloučeniny, jako jsou například Arkopal nebo Sapogenat a látky z této řady od firmy Hoechst AG, nebo to mohou být směsi výše uvedených látek. Uvedenými blokovými polymery ethylenoxid/propylenoxid, které mohou být použity pro účely uvedeného vynálezu, jsou konkrétně polymery obecného vzorce I a II



ve kterých znamená :

x, y a z nezávisle na sobě představují číslo od 2 do 200, a

R znamená atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 10 atomů uhlíku, přičemž těmito látkami jsou HOE S 3510 (typ I) a HOE S 1816 (typ II). V případě, že substituent R znamená atom vodíku, potom mohou být tyto blokové polymery rovněž fosfatované, zejména monofosfatované (HOE S 3618) (typ II). Uvedenými ethoxylovanými polyarylfenolovými sloučeninami mohou být případně ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu tristyril-substituované fenoly obsahující 15 až 30 molů ethylenoxidu (EO), jako jsou například produkty HOE S 3474 (Hoechst AG) nebo Soprophor BSU (Rhône Poulenc).

Obecně je možno uvést, že tyto suspenzule obsahují dvě účinné složky.

Účinnými složkami, které se používají v organické fázi jsou : 3,5-dihalogen-4-hydroxybenzonitrily a estery a soli odvozené od této sloučeniny, jako jsou například bromoxyniloktanoát a ioxyniloktanoát, dále substituované fenoxycetové (propionové) kyseliny a estery odvozené od těchto látek, jako jsou například mecoprop, 2,4-D-ester a MCPA, dále (hetero)aryloxyfenoxiestery, jako je například fluazifop, fenoxaprop-ethyl a diclofop-methyl, dále fosfáty, jako jsou například pyrazophos, dále fungicidní triazoly, jako je například propiconazol, dále pyrethroidní látky, jako je například deltamethrin, dále anilinové deriváty, jako jsou například pendimethalin, trifluralin, alachlor a metalachlor, dále imidazolkarboxamidy, jako je například prochloraz, dále fenylmočovinné deriváty, jako je například monolinuron, dále \int 3-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)-6-nitrobenzoyloxy \int acetát ethylnatý (produkt RH 8301), dále N- \int 3-(1-ethyl-1-methylpropyl)-5-isoxazolyl \int -2,6-dimethoxybenzamid (produkt EL 107), dále \int 4-amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridinyl \int oxyacetáty, zejména isooktyl ester (fluoroxypyr), nebo fenolové deriváty, jako jsou například dinoseb nebo dinosebacetát.

Vhodnými rozpouštědly pro uvedené organické fáze jsou aromatické uhlohydráty, jako je například xylen, toluen a 1,2-methylnaftalen, dále směsi aromatických látek obsahujících 6 až 16 atomů uhlíku, jako jsou například produkty z řady Solvesso, například typy 100, 150 a 200, dále ve vodě nemísitelné ketony, jako je například isophoron, nebo substituované aromatické látky, jako jsou například halogenované aromatické látky. Tato rozpouštědla je možno rovněž například mísit s estery kyseliny ftalové obsahujícími 1 až 12 atomů uhlíku, které představují látky napomáhající rozpouštění, přičemž tyto látky napomáhající rozpouštění mohou rovněž zcela nahradit výše uvedené rozpouštědla.

Účinnými látkami, které je možno použít ve vodné fázi, jsou síra, carbendazim, trifenylicínhydroxid (IPH), endosulfan, triazinové deriváty, jako jsou například atrazin, simazin a cyanazin, dále dithioanthrachinony, jako je například dithianon, dále dioximidazolidinkarboxamidy, jako jsou například iprodion, pyridazinony, jako je například chloridazon, dále butenoáty, jako je například binapacryl nebo fenylmočovinnové deriváty, jako je například linuron, isoproturon, diuron nebo chlortoluron, nebo to mohou být směsi těchto látek. Tyto účinné látky se používají jako hotové směsi obsahující běžně používaná přídavná činidla pro podobné směsi, které je možno nalézt například v evropských patentech EP-A 22 925 a EP-A 110 174 a v německé patentové přihlášce P 35 38 247.3 .

Vodná fáze může obsahovat následující dispergovadla : soli alkalických kovů odvozené od monoesterů sulfojantarové kyseliny (připravené reakcí polyglykoleteru produktu kondenzace alkylfenolu obsahujícího 5 až 12 atomů uhlíku a formaldehydu s anhydridem kyseliny maleinové a se siřičitanem alkalického kovu), dále soli alkalického kovu produktu kondenzace fenolu a formaldehydu, který obsahuje sulfoskupinu, soli alkalických kovů, amonné soli nebo aminové soli odvozené od částečných esterů alkylpolyglykoletérfosfátů, soli alkalických kovů odvozené od ligninsulfonových kyselin smíchané s ekvivalentním množstvím nabobtnatelných křemičitanů kovů alkalických zemin, soli polymerizovaných alkylnaftalensulfonových kyselin nebo soli ethoxylovaných alkylfenolových novoleků. Kromě toho je možno do těchto prostředků přidat další běžně používaná přídavná látky, jako jsou například smáčecí činidla, jako jsou například sodné soli oleylesteru N-methyltauridu a tridecylalkoholpolyglykoletéru, dále protipěnicí činidla na bázi tributylfosfátu nebo na bázi silikonu, přísady proti zamrzání, jako je například ethylenglykol, propylenglykol a glycerol, dále aluminosilikáty neboli hlinitokřemičitany,

kteře mají vrstevnatou strukturu, jako jsou například montmorilonity nebo bentonity, dále stabilizující přísady, jako je například močovina a dále běžné konzervační přísady, jako je kyselina benzoová a sorbitanová kyselina, a další vhodné přísady.

Suspoemulze podle uvedeného vynálezu mohou obsahovat například následující kombinace účinných látek : diclofop-methyl/isoproturon, deltamethrin/endosulfan , pyrazophos/síra, pendimethalin/chlortoluron, pyrazophos/carbendazim a/nebo IPTH, prochloraz/carbendazim, trifluralin/triaziny (jako atrazin a simazin) a pyrazophos/dithianon.

Vodná fáze prostředku podle uvedeného vynálezu obsahuje 0,1 % hmotnostních až 70 % hmotnostních účinné látky, 0,5 % hmotnostního až 15 % hmotnostních dispergovadla, 0,1 % hmotnostního až 15 % hmotnostních smáčecího činidla, 0,1 až 5 % hmotnostních protipěnicí přísady, 1,0 % hmotnostní až 15 % hmotnostních protizmrzací přísady a 0,01 % hmotnostního až 4 % hmotnostní hlinítkřemičitanů.

V organické fázi, která obsahuje rozpouštědla výše uvedená buďto jednotlivě nebo směsí těchto rozpouštědel, je účinná látka přítomna v rozpuštěné formě. V této fázi je obsaženo 0,1 % hmotnostní až 90 % hmotnostních účinné látky, 0,1 % hmotnostního až 35 % hmotnostních povrchově aktivního činidla a 1,0 % hmotnostní až 10 % hmotnostních tohoto povrchově aktivního činidla ve výhodném provedení, a 2 % hmotnostní až 90 % hmotnostních rozpouštědla.

Poměr vodné fáze k organické fázi se může měnit ve velmi širokých mezích, konkrétně v rozsahu od 100 : 1 do 1 : 100 , což závisí na daných podmínkách.

V případě použití prostředku jako vodného suspenzního koncentrátu se poměr vodné dispergované fáze k organické fázi obvykle pohybuje v rozmezí od 1 : 1 do 100 : 1 , ovšem ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu je tento poměr 1 : 1 až 20 : 1 . V případě aplikací tohoto prostředku ve formě ultra malých objemů se poměr vodné fáze k organické fázi pohybuje v rozmezí od 1 : 1 do 1 : 100 , přičemž ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu je tento poměr 2 : 3 až 1 : 20 . V tomto případě představuje organická fáze (olej) nosičovou fázi (vehikulum) , ve které je vodná fáze přítomna ve formě jemně rozptýlených kapiček, které obsahují účinnou látku nebo účinné látky suspendované zde v pevné formě.

Vodné disperzní prostředky podle uvedeného vynálezu se připraví běžně známým způsobem rozemíláním za mokra v příslušném zařízení, jako je například kulový mlýn nebo pískový mlýn nebo koloidní mlýny nebo mlýny s korundovými disky.

Účinná složka a povrchově aktivní činidla organické fáze se rozpustí v rozpouštědle za míchání a v případě potřeby se provede zahřátí a následné ochlazení.

Vodné dispergovaná fáze a organická fáze obsahující povrchově aktivní činidlo nebo činidla a aktivní činidlo nebo činidla se podrobí působení velkých stříhových sil, například stříhových sil v rozmezí od 1 do 7 000 sec^{-1} , což se provede známým způsobem (viz postup podle evropského patentu EP-A 117 999) , během kterého se připraví požadovaná suspenze, která je stabilní při skladování.

Příklady provedení vynálezu

Vynález bude v dalším ilustrován s pomocí příkladů uvedených ve formě tabulek.

Tabulka č. 1 (pokračování)

	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
linuron disp.	31,5	31,5	31,5	31,5	39,5							
síra disp.						70	70	80				
carbendazim disp.									33			
endosulfan disp.										30		
irifin disp.											40	50
pyrazophos						4	4		15		10	
deltamethrin								2		3		4
monolinuron												
alachlor	31,2	31,2	31,2									
metolachlor				31,2								
dioktylfthalát						12	12			12		
1,2-methylnaftalen									30		22	12
xylene	24,2	24,2	24,2	24,2	5			4				

Tabulka č. 1 (pokračování)

	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
i sophorone					26,4							
HOE S 3510					5,7		2		5		4,5	3,7
HOE S 1616	4											
HOE S 1616-1		4								4		
HOE S 3474			4				2					
Soprophor ESU									2			
Voda do 100 %												

Tabulka č. 1 (pokračování)

	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Solvesso 200						63			35				
xylem							46	50		55		85	
HOE S 3510	5	4	4	4	4		4		4	4	4		4
HOE S 1816						2		2		2			
HOE S 3613												5	
voda do 100 %													

Tabulka č. 1 (pokračování)

	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
isoproturon disp.				40	40	40	40	40	40				
chlortoluron disp.												30	
síra disp.	30	30											
endosulfan disp.									30	30			
atrazine disp.													30
dithionon	30												
pyrazophos	14	5											
deltamethrin											1		
diclofop-methyl									10				
trifluralin				18	13	10	15						
pendimethalin						18	8						
dioktylfталát	60	55								60	60	60	60

Tabulka č. 1 (pokračování)

	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
1,2-methyl- naftalen		50											
Solvesso 150				33	33	33	33	35					
xylén									45				
HOE S 3510		5	5	2,5	5	2,5	5		5	5	5	5	5
HOE S 1316	2							5					
voda do 100 %													

T a b u l k a č. 2

Porovnávací příklady

Isoprothuron : trifluralin = 200 : 200 g/l

	Vizkozita (mPa.s)		Průměr kapiček (μm)			složení
	112 (ot/min)	13 (ot/min)	50 %	75 %	90 %	
I	315	732	12,5	17,5	20,0	podle
	348	835	5,0	9,0	27,0	příkladu 1
	343	860	3,4	8,0	16,0	
	287	570	2,2	4,0	7,0	
	311	680	2,0	3,5	8,5	
II	660	1702	5,3	6,6	7,6	podle
	648	1686	3,8	4,0	5,5	příkladu 2
	660	1586	2,9	3,7	4,8	
	592	1442	2,65	2,95	3,6	
	653	1570	1,95	2,2	2,6	
	641	1673	1,55	1,95	3,0	

Tabulka č. 2 (pokračování)

	Vizkozita (mPa.s)	13 (ot/min)	Průměr kapiček (μm)			Složení
			50 %	75 %	90 %	
III	247	702	5,5	14,0	85,0	podle
	249	737	3,05	4,7	9,0	příkladu 3
	239	665	2,5	3,7	7,8	
	233	624	2,0	2,6	3,6	
IV	434	1058	13,5	15,7	18,5	podle evrop-
	494	1152	2,95	3,6	4,4	ského patentu
	533	1326	1,85	2,05	2,2	EP-A 117 999,
	549	1431	1,35	1,65	1,85	příklad 1
	621	1669	<1	1,55	1,75	
	668	1814	<1	1,35	1,65	

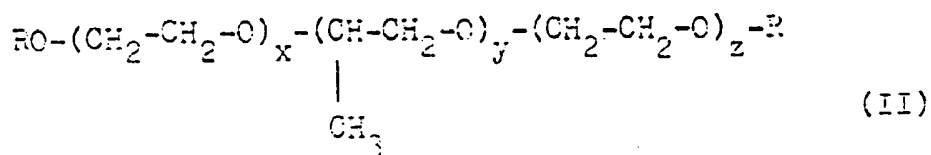
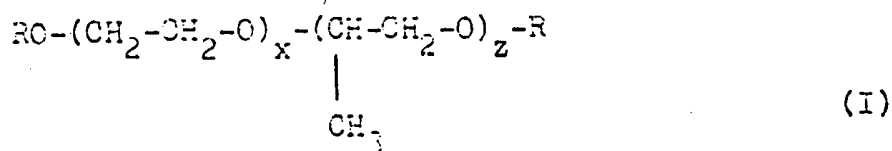
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20

Z výsledků uvedených v tabulce č. 2 je patrné, že suspenze podle uvedeného vynálezu si zachovávaly konstantní viskozitu i přes velký počet kapiček a malý rozměr těchto kapiček na rozdíl od známých suspenzí podle dosavadního stavu techniky, tedy podle evropského patentu EP-A 117 999 .

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Prostředek na ochranu rostlin na bázi suspoemulze obsahující vodnou fázi a organickou fázi, který obsahuje jednu nebo více účinných látek, v y z n a č u j í c í s e t í m, že organická fáze obsahuje jedno nebo více povrchově aktivních činidel ze skupiny zahrnující blokové polymery ethylenoxid/propylenoxid o průměrné molekulové hmotnosti v rozmezí od 1000 do 20 000, ethoxylované polyarylfenolové sloučeniny, polyalkylfenolové sloučeniny a směsi těchto látek.

2. Prostředek na ochranu rostlin podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že povrchově aktivním činidlem v organické fázi je blokový polymer ethylenoxid/propylenoxid obecného vzorce I nebo II



ve kterých znamená :

x, y a z znamenají nezávisle na sobě číslo od 2 do 2000, a

R představuje atom vodíku nebo alkylovou skupinu obsahující 1 až 10 atomů uhlíku, nebo ethoxylované tristyrylfenolové deriváty obsahující 15 až 30 molů ethylenoxidu.

3. Prostředek na ochranu rostlin podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako povrchově aktivní sloučeninu obsahuje sloučeninu obecného vzorce II podle nároku 2, ve kterém x a z mají stejný uvedený význam.

4. Prostředek na ochranu rostlin podle jednoho nebo více nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vodná fáze obsahuje jedno nebo více povrchově aktivních činidel vybraných ze skupiny zahrnující fenylmočovinové deriváty, triazinové deriváty, dithiaanthrachinony, dioximidazolidinkarboxamidy, pyridazinony, butenoáty, síru, karbendazim, trifenylcínhydroxid nebo endosulfan, a/nebo organická fáze obsahuje jedno nebo více účinných činidel, rozpustných ve vodě, které je vybráno ze skupiny zahrnující fenylmočovinové deriváty, anilinové deriváty, fosfáty, (hetero)aryloxyfenoxystery nebo substituované fenoxycetové (propionové) kyseliny nebo estery, fungicidní triazoly, pyrethroidní látky, imidazolkarboxamidy, 3,5-dihalogen-4-hydroxybenzonitrily, fenolové deriváty, 3-(2-chlor-4-trifluormethylfenoxy)-6-nitrobenzoyloxyacetát ethylnatý, N-3-(1-ethyl-1-methylpropyl)-5-isoxazolyl-2,6-dimethoxybenzamid a estery kyseliny 4-amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyridinyloxyoctové.

5. Prostředek na ochranu rostlin podle jednoho nebo více nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vodná fáze obsahuje jedno nebo více aktivních činidel vybraných ze skupiny zahrnující linuron, isoproturon, čiuron, chlortoluron, atrazin, simazin, cyanazin, dithiamon, iprodion, chloridazon nebo binapakryl a/nebo organická fáze obsahuje jednu nebo více účinných látek vybraných ze skupiny zahrnující monolinuron, trifluralin, pendimethalin, alachlor, metolachlor, pyrazophos, fluezifop, fenoxaprop-ethyl, diclofop-methyl, 2,4-D estery, MCPA estery, propiconazol, deltamethrin, prochloraz, bromoxyniloktanoát, ioxyniloktanoát, dinoseb nebo dinosebacetát.

6. Prostředek na ochranu rostlin podle jednoho nebo více nároků 1 až 5, vyznačující se tím, že vodná fáze obsahuje 0,1 až 70 % hmotnostních účinné látky a organická fáze obsahuje 0,1 až 90 % hmotnostních účinné látky.

7. Prostředek na ochranu rostlin podle jednoho nebo více nároků 1 až 6, vyznačující se tím, že organická fáze obsahuje 0,1 až 35 % hmotnostních povrchově aktivní látky.

8. Prostředek na ochranu rostlin podle jednoho nebo více nároků 1 až 7, vyznačující se tím, že organická fáze obsahuje 2 až 90 % hmotnostních rozpouštědla.

9. Prostředek na ochranu rostlin takový jaký byl popsán v popisné části s ohledem na příkladná provedení v tabulce 1.