

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **206 928**

Int.Cl.³ 3(51) A 01 N 25/30
A 01 N 39/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP A 01 N / 232 975 7	(22)	02.09.81	(44)	15.02.84
(31)	P3033335.8	(32)	04.09.80	(33)	DE

(71) siehe (73)
(72) LEITNER, HARALD, DR.; LEISS, KURT; AT;
(73) CHEMIE LINZ AG, LINZ, AT
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER LAGERSTABILEN KONZENTRIERTEN EMULSION VON HERBIZID WIRKENDEN PHENOXYALKANCARBONSAEUREESTERN**

(57) Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen, konzentrierten Emulsion auf wäßriger Basis mit einem Wirkstoffgehalt von 30–75 Gew.-% und einer Viskosität von 50 bis 3000 mPa.s von einem oder mehreren herbizid wirkenden Phenoxyalkancarbonsäureestern durch Vermischen einer Lösung I, bestehend aus Phenoxyalkancarbonsäureester oder -estergemisch und 1–10 Gew. Teilen esterlöslichem Emulgator oder Emulgatormischung eines HLB-Wertes von 9–16 mit einer wäßrigen Lösung II, enthaltend 0,5–5 Gewichtsteile ionischen oder nichtionischen wasserlöslichen Dispergator und Homogenisieren der Gemische bei einer Temperatur von 15–90°C bis zu einer Tropfengröße von 1 bis 5 µm.

232975 7 -1-

Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen, konzentrierten Emulsion von herbizid wirkenden Phenoxyalkancarbonsäureestern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen, konzentrierten Emulsion von einem oder mehreren herbizid wirkenden Phenoxyalkancarbonsäureestern auf wäßriger Basis. Zur Anwendung auf dem Feld werden die Emulsionen mit Wasser verdünnt und mit üblichen Spritzgeräten appliziert.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Phenoxyalkancarbonsäuren gehören zu den gebräuchlichsten Herbiziden. Sie werden in Form ihrer Aminalsalze, Mineralsalze oder auch als Ester, wie z.B. Isopropyl-, Butyl-, Butylglycol- oder 2-Äthylhexylester angewendet. Der Vorteil der Ester besteht darin, daß sie schneller in die Pflanze eindringen und daher ihre Anwendung weniger witterungsabhängig ist. Ihre Löslichkeit in Wasser ist gering, sie sind jedoch in Ölen, wie Dieselöl, Kerosin, Petroläther, Xylole, Cyclohexanon, Isophoron oder hochraffinierten Kohlenwasserstoffen löslich. Überlicherweise wird der Ester in einem solchen Lösungsmittel gelöst, die Lösung mit einem Emulgator versetzt, wodurch eine konzentrierte, klare, emulgierbare Lösung (Emulsionskonzentrat, EC) entsteht, die zur Anwendung auf dem Feld mit Wasser verdünnt wird, wodurch eine Öl-in-Wasser-Emulsion entsteht.

Laut AT-PS 307 802 ist es auch möglich, zur Lagerung von Pestiziden eine hochviskose Formulierung, bestehend aus Wirkstoff, Mineralöl, Wasser und

232975 7

- 2 -

Formulierungshilfsmitteln, vom Typ Öl-in-Wasser herzustellen, die für die Applikation kurz vor dem Gebrauch durch einen Zusatz, bestehend aus Lösungsmittel und Dispergator zu einer leicht flüssigen Wasser-in-Öl-Dispersion invertiert wird: "Inverse Emulsion"

Beide Formulierungsarten, das üblicherweise verwendete Emulsionskonzentrat und die hochviskose Dispersion, besitzen jedoch schwerwiegende Nachteile, deren Ursachen von dem verwendeten Lösungsmittel herrühren. Alle hierfür üblicherweise verwendeten Lösungsmittel sind wie die meisten organischen Lösungsmittel zumindest gesundheitsschädlich, aber vor allem brennbar. So haben hochgereinigte, hauptsächlich aliphatische Kohlenwasserstoffe einen Flammpunkt von 40 bis 80°C, Isophoron hat einen Flammpunkt von 93°C, Cyclohexanon einen Flammpunkt von 44°C und die am häufigsten verwendeten Xylole einen Flammpunkt von nur ca. 25°C.

Damit sind auch die mit Hilfe dieser Lösungsmittel hergestellten Emulsionskonzentrate brennbar, und es ist in der Vergangenheit schon mehrfach zu Lagerbränden sowohl beim Hersteller als auch beim Anwender gekommen.

Ziel der Erfindung

Demgegenüber konnte gefunden werden, daß es unter Verwendung bestimmter Hilfsmittel möglich ist, eine lagerstabile, hochkonzentrierte Emulsion von Herbizidestern herzustellen, die auf wäßriger Basis aufgebaut ist, und daher nicht brennbar und vom Lösungsmittel her nicht gesundheitsschädlich ist. Die Möglichkeit der Verwendung eines wäßrigen Mediums zur Herstellung von lagerstabilen Emulsionen von Phenoxyestern ist überraschend, da Phenoxyester an sich in Wasser zu einem, wenn auch geringen Teil löslich sind und daher verseift werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen, konzentrierten Emulsion von herbizid wirkenden Phenoxyalkancarbonsäureestern unter Verwendung eines öllöslichen Emulgators und eines wasserlöslichen Dispergators, dadurch gekennzeichnet, daß zur

232975 7

- 3 -

Herstellung eines Konzentrates auf wäßriger Basis mit einem Wirkstoffgehalt von 30 bis 75 % und einer Viskosität von 50 bis 3000 mPa.s aus einem oder mehreren Phenoxyalkancarbonsäureestern und mindestens einem in dem Ester löslichen ionischen oder nichtionischen Emulgator mit einem HLB-Wert von 9 bis 16 eine Lösung I bereitet wird, wobei auf 100 Gew.Teile dieser Lösung I 1 bis 10 Gew.Teile Emulgator oder Emulgatorgemisch zur Anwendung kommen, diese Lösung mit einer wäßrigen Lösung II, die einen ionischen oder nichtionischen, wasserlöslichen Dispergator und gegebenenfalls ein übliches Kälteschutz- und/oder ein übliches Antischäummittel enthält, wobei auf 100 Teile dieser wäßrigen Lösung II 0,5 bis 5 Gew.Teile Dispergator zur Anwendung kommen, gemischt und anschließend bei Temperaturen von 15 bis 90°C bis zu einer Tropfengröße von 1 bis 5 µm homogenisiert und vor oder nach der Homogenisierung nötigenfalls der pH-Wert der Mischung auf Werte zwischen 4 und 10 eingestellt wird, worauf das Homogenisat auf das gewünschte Endvolumen verdünnt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die erfindungsgemäße, hochkonzentrierte Emulsion wird durch Vermischen der einzelnen Reaktionspartner oder durch Vermischen von 2 Lösungen hergestellt: Lösung I enthält den oder die Phenoxyester und einen in den Estern löslichen Emulgator, Lösung II enthält einen in Wasser gelösten Dispergator sowie gegebenenfalls Frostschutzmittel, Verdickungsmittel, Entschäumungsmittel oder Farbstoffe.

Die in den Phenoxyestern löslichen, also fettlöslichen Emulgatoren, bewirken die Verteilung des Wirkstoffes in der äußeren Phase. Beispiele für solche Emulgatoren mit einem HLB-Wert ("hydrophil - lipophil - balance") von 9 bis 16 sind: Fettsäurepolyäthylenglycolester, die Polyäthylenglycoläther von Fettalkoholen, von Mono- oder Diglyceriden und von Alkylphenolen, weiters Polyäthylenglycol-polypropylenglycol-Blockpolymere. Die Emulgatoren können allein, in Mischung untereinander oder in Mischung mit Ammonium-, Ca-, Mg-, K-, Na- und Zn-Salzen von Alkyl(C₈-C₂₄)benzolsulfonsäuren verwendet

werden. Besonders geeignet sind Fettsäurepolyäthylenglycolester oder Polyoxyäthylen-Polyoxypropylenblockpolymere zusammen mit Alkylarylsulfonaten.

In der Lösung I liegen die fettlöslichen Emulgatoren in einer Konzentration von 1 bis 10 Gew.Teilen vor, das sind 1,01-11,1 Gew.Teile Emulgator pro 100 Gew.Teile Ester, wobei der Bereich von 2 bis 4 Gew.Teilen pro 100 Teile Lösung I besonders bevorzugt ist. In der konzentrierten, lagerfähigen Emulsion liegen die Emulgatoren meist in einer Menge von 0,5-5 Gew.%, insbesondere in einer solchen von 1-2 Gew.% vor.

Der wasserlösliche Dispergator stabilisiert die Verteilung der inneren Phase, z.B. durch elektrostatische Aufladung der Teilchen oder durch andere, eine Abstoßung hervorrufende Kräfte, wie z.B. sterische Hinderung. Er kann ebenfalls ionisch oder nichtionisch, vorzugsweise jedoch anionisch und hochmolekular sein. Beispiele für wasserlösliche ionische Dispergatoren sind: Phosphatierte Alkylarylpoloxyäthylenoxide, insbesondere phosphoryliertes Nonylphenylpoloxyäthylenoxid mit einem Äthylenoxidanteil von 2 bis 20 Molen Äthylenoxid, bzw. deren Salze. Weiters die Ammonium-, Na-, K-Salze von phosphoryliertem Polystyrylphenylpoloxyäthylenoxid. Beispiele für nichtionische Dispergatoren sind Äthylenoxid-Kondensate an Fettamin. Besonders geeignete Dispergatoren sind phosphatierte Alkylarylpoloxyäthylenoxide.

In der Lösung II liegt der wasserlösliche Dispergator üblicherweise in einer Konzentration von 0,5 bis 5 Gew.Teilen vor, wobei der Bereich von 1 bis 3 Gew.Teilen pro 100 Teile Lösung II besonders bevorzugt ist. Die Dispergatorkonzentration in der konzentrierten, lagerfähigen Emulsion beträgt meist 0,2-4 Gew.%, vorzugsweise 0,4-2 Gew.%.

Die Herstellung der lagerstabilen Emulsionen erfolgt gewöhnlich so, daß eine wäßrige Lösung II eines Dispergators, die gegebenenfalls Frostschutzmittel, Entschäummittel oder Verdickungsmittel enthält, vorgelegt wird, und der oder die flüssigen Phenoxyester, welche den Emulgator gelöst enthalten, als Lösung I eingerührt werden, sodaß eine homogene Mischung entsteht. Dieses Einrühren erfolgt mit Geräten, die in der Emulsion ein Schergeschwindigkeitsgefälle zwischen 10^2 und 10^4 sec^{-1} erzeugen. Dies entspricht bei hoher

232975 7 - 5 -

Viskosität (3000 mPa.s) Schubspannungen von $3 \cdot 10^2$ bis $3 \cdot 10^4$ Pa, wofür sich Geräte wie Homorex oder Ultra-Turrax eignen. Bei niedriger Viskosität (50 mPa.s) entspricht dies Schubspannungen von 5 bis 500 Pa, wofür sich Geräte wie Vibratoren, niedertourige Mixer, Kreiselpumpen und ähnliche Geräte eignen. Da die Viskosität mit höherer Temperatur abnimmt, ist es möglich, bei Anwendung höherer Temperatur, etwa von 50 bis 90°C auch niedertourige Geräte zu verwenden. Dabei soll eine homogene Tropfenverteilung mit Tropfengrößen von 1 bis 5, μm , vorzugsweise von 2 bis 3, μm , entstehen, wobei aber neben der Größe der einzelnen Tropfen auch deren möglichst enge Verteilung bei gleichzeitig niedriger Viskosität der Emulsion von Bedeutung ist.

Die Viskosität der konzentrierten Emulsion ist ein wesentlicher Faktor für die Lagerstabilität. Je höher die Viskosität, umso besser ist die Lagerstabilität, andererseits ist eine zu hohe Viskosität jedoch ungünstig für die Verdünnbarkeit mit Wasser und die Spontandispersierbarkeit bei der Anwendung. Mit Hilfe der erfindungsgemäß hergestellten konzentrierten Emulsion ist es möglich, in einem Viskositätsbereich von 50 bis 3000 mPa.s stabile und zugleich noch leicht verdünnbare Zubereitungen herzustellen. Die besten Ergebnisse bezüglich Verdünnbarkeit und Spontandispersierbarkeit einerseits und Stabilität andererseits werden bei Viskositäten zwischen 500 und 1500 mPa.s erhalten.

Wesentlich für die Herstellung einer stabilen Emulsion ist weiters auch die Einstellung des pH-Wertes. Für jede Kombination von Wirkstoff/Emulgator/Dispersator gibt es einen optimalen pH-Wert, bei dem die Emulsion am stabilsten ist. Diese physikalische Stabilität ist im alkalischen Bereich am besten, doch sind pH-Werte von über 10 zu vermeiden, da in diesem Bereich bei langer Lagerung und erhöhter Temperatur eventuell bereits eine partielle Verseifung des Esters beginnen könnte. Im sauren Medium sind pH-Werte von unter 3 zu vermeiden, da es in diesem Bereich nach längerer Lagerzeit zu Koaleszenz kommen kann, die Emulsion also zunehmend physikalisch instabil wird. Bevorzugt ist ein pH-Bereich von 6,5 bis 9, insbesondere von 7,5 bis 8,5.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels eignen sich alle herbizid wirksamen Phenoxyalkancarbonsäureester allein oder als Gemische untereinander.

232975 7

- 6 -

der, insbesondere die Ester mit einer Alkoholkettenlänge von $C_4 - C_8$, wie z.B. die Octylester der CMPP-, MCPA- oder 2,4,5-T-Säuren.

Da technische Phenoxyalkansäureester aufgrund ihres Herstellungsverfahrens üblicherweise einen pH-Wert von etwa 3 (gemessen als 10%ige wäßrige Dispersion) aufweisen, wird der gewünschte pH mit Hilfe einer üblichen Lauge, wie z.B. NaOH oder KOH eingestellt. Die Einstellung des gewünschten pH-Wertes kann während oder nach Herstellung der Emulsion erfolgen, es ist jedoch auch möglich, gereinigte, "neutrale" Ester zu verwenden, wodurch sich das Nachstellen des pH-Wertes erübrigt.

Um eine ausreichende Kältestabilität zu gewährleisten, können den Emulsionen die üblichen Frostschutzmittel, wie Äthylenglycol, Glycerin, Harnstoff, Glycoläther oder andere Alkohole zugesetzt werden. Weiters ist es möglich, bekannte anorganische oder organische Verdickungsmittel, wie z.B. Xanthan gummi, Natriumpolyacrylat, Carboxymethylcellulose, kolloidale Kieselsäure oder quellende Tonminerale, wie Bentonit, zuzusetzen, um eine bestimmte Viskosität einzustellen. Zur Verminderung der Schaumbildung können Entschäummittel, wie langkettige Alkohole, 2-Äthylhexanol oder Cetylalkohol, hochpolymere Glycole und vor allem Silikone beigefügt werden.

Zur Anwendung auf dem Feld werden die erfindungsgemäß hergestellten, konzentrierten Emulsionen genau wie die bisher üblichen brennbaren Emulsionskonzentrate mit Wasser verdünnt und können mit den selben Spritzgeräten appliziert werden.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele beschreiben die Herstellung sowie die chemische und physikalische Stabilität der erfindungsgemäßen Mittel. Die verwendeten technischen Phenoxyalkancarbonsäureester entsprechen den von der WHO empfohlenen Richtlinien. Die Stabilität wurde in einem Lagerversuch überprüft, bei dem ein 24-Stunden-Temperaturwechsel zwischen -10°C und $+50^{\circ}\text{C}$ eingehal-

ten wurde. Nach einer Lagerung über einen Zeitraum von 4 Wochen wurde gemessen:

1. Änderung des pH-Wertes
2. Verbrauch von 0,01 n NaOH Lösung, um den Anfangs-pH wieder herzustellen.
3. Viskositätsänderung (gemessen am Brookfield-LVT-Viskosimeter, Spindel 2, 6 rpm, in den Beispielen 3, 13, 17, 18 mit Spindel 1, 6 rpm)
4. Änderung des Trübungswertes einer 0,01%igen Emulsion, korreliert mit der Veränderung der Tropfengröße (gemessen mit einem Lange-Trübungsmesser in 100 ml-Küvetten)
5. Überstehende Flüssigkeit in %
6. Koaleszenz (Entstehen einer öligen Phase)
7. Reemulgierbarkeit.

Die zu den Beispielen gehörenden Meßergebnisse wurden in einer Tabelle zusammengefaßt. Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß in keinem der angeführten Beispiele nach einer Lagerzeit von 4 Wochen bei einem 24-Stunden-Temperaturwechsel zwischen -10°C und $+50^{\circ}\text{C}$ die Änderungen in 1., 2., 3., 4. und 5. mehr als 10 % betrug. Es trat keine Koaleszenz auf und ein eventuell vorhandener, nicht koaleszierter Bodensatz war vollständig reemulgierbar.

Beispiel 1:

Lösung I:	700	g	2,4,5-T-Äthylhexylester techn. (entspr. WHO-Spezifikation)
	20	g	Polyoxyäthylentriglycerid und Alkylarylsulfonat, biologisch abbaubar
Lösung II:	22,7	g	phosphatiertes Nonylphenylpolyäthylenoxid (3 bis 14 Mole Äthylenoxid = ÄO), pH = 4,5 bis 5.
	100	g	Äthylenglycol
	877,0	g	destilliertes Wasser
	3,0	g	nichtionogene Siliconemulsion

200 ml der Lösung II wurden vorgelegt und Lösung I mit Hilfe eines Homorex-Mixers eingerührt. Nach Ende der Zugabe wurde 10 Minuten auf höchster Stufe weitergerührt, dann mit halbnormaler NaOH-Lösung auf pH = 7,25 eingestellt, mit Lösung II auf 1000 g aufgefüllt und nochmals kurz nachgerührt.

Beispiel 2:

Lösung I:	700	g	2,4,5-T-Äthylhexylester techn. (entspr. WHO-Spezifikation)
	20	g	Polyoxyäthylentriglycerid und Alkylarylsulfonat, biologisch abbaubar
Lösung II:	22,7	g	phosphatiertes Nonylphenylpolyäthylenoxid (3 bis 14 Mole ÄO), pH = 6,5
	100	g	Äthylenglycol
	877,0	g	destilliertes Wasser
	3,0	g	nichtionogene Siliconemulsion

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurde ein pH-Wert von 7,4 eingestellt.

232975 7

- 9 -

Beispiel 3:

Lösung I: 600 g MCPA-Äthylhexylester techn.
20 g Fettalkoholpolyglykoläther

Lösung II: 886,1 g destilliertes Wasser
98,5 g Äthylenglycol
15,4 g phosphatiertes Alkylarylpolyäthylenoxid.

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurde ein pH-Wert von 7,15 eingestellt.

Beispiel 4:

Lösung I: 636,4 g 2,4,5-T-Äthylhexylester techn.
18,2 g Fettsäurepolyglycolester

Lösung II: 21,0 g phosphatiertes Nonylphenylpolyäthylenoxid (3 bis 14 Mole ÄO), pH = 6,5
91 g Äthylenglycol
800 g destilliertes Wasser
1,8 g nichtionogene Siliconemulsion.

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurde ein pH-Wert von 6,85 eingestellt.

Beispiel 5:

Lösung I: 668,4 g 2,4,5-T-Äthylhexylester techn.
19,0 g Mischung aus Nonylphenylpolyäthylenoxid, Polyoxy-
äthylen-polyoxypropylen-blockpolymerisat (Molgew.
1800 bis 9000) und Alkylarylsulfonat

Lösung II: 22,0 g phosphatiertes Nonylphenylpolyäthylenoxid (3 bis 14 Mole ÄO), pH = 4,5 bis 5
95,0 g Äthylenglycol

232975 7

- 10 -

840 g destilliertes Wasser
3 g nichtionogene Siliconemulsion

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurde ein pH-Wert von 6,90 eingestellt.

Beispiel 6:

Zusammensetzung der Stammlösungen wie in Beispiel 1, die zur Neutralisation benötigte NaOH wurde jedoch mit Lösung II vorgelegt, pH = 7,60.

Beispiel 7:

Lösung I: 667 g 2,4-DP-Äthylhexylester techn. (entspr. WHO-Spezifikation)
19 g Fettsäurepolyglycolester

Lösung II: 383 g destilliertes Wasser
95 g Äthylenglycol
19,0 g phosphatiertes Nonylphenylpolyäthlenoxid (3 bis 14 Mole ÄO), pH = 4,5 bis 5.
3,0 g nichtionogene Siliconemulsion

20 ml der Lösung II wurden vorgelegt und 72 g der Lösung I mit Hilfe eines hochtourigen Mixers (Ultra Turrax) eingerührt. Die Mischung erwärmte sich dabei auf ca. 60°C. Nach 5minütigem Rühren wurde mit halbnormaler NaOH-Lösung auf pH = 7,50 eingestellt, mit Lösung II auf 100 g aufgefüllt und nochmals kurz durchgerührt.

Beispiel 8:

Lösung I: 667 g 2,4-DP-Äthylhexylester techn.
19 g Fettsäurepolyglycolester

Lösung II: 383 g destilliertes Wasser
95 g Äthylenglycol

232975 7 - 11 -

- 19,0 g Äthylenoxid-Kondensat an Fettamin (9 bis 11 Mole ÄO)
- 3,0 g nichtionogene Siliconemulsion

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 7 beschrieben. Es wurde ein pH-Wert von 7,55 eingestellt.

Beispiel 9:

- Lösung I: 655 g MCPA-Äthylhexylester techn.
- 18,8 g Fettsäurepolyglycolester
- Lösung II: 823 g destilliertes Wasser
- 94 g Äthylenglycol
- 20,0 g phosphatiertes Nonylphenylpolyäthylenoxid (3 bis 14 Mole ÄO), pH = 6,5
- 3,0 g nichtionogene Siliconemulsion

200 ml Lösung II wurden in einem Mixer (Starmix) vorgelegt und Lösung I langsam eingerührt, sodaß eine einheitliche Emulsion entstand. Das Gemisch wurde auf 70°C erwärmt, und mittels einer Kreiselpumpe im kontinuierlichen Durchfluß mit ca. 50 ml/min. homogenisiert. Anschließend erfolgte die Neutralisation mit halbnormaler NaOH-Lösung und das Auffüllen mit Lösung II auf 1000 g. Die Emulsion zeigte einen pH-Wert von 7,40.

Beispiel 10:

- Lösung I: 650,2 g CMPP-Butylglycolester gereinigt
- 18,6 g Fettsäurepolyglycolester
- Lösung II: 19 g phosphatiertes Nonylphenylpolyäthylenoxid (3 bis 14 Mole ÄO), pH = 4,5 bis 5.
- 93 g Äthylenglycol
- 817 g destilliertes Wasser
- 3 g nichtionogene Siliconemulsion

232975 7 - 12 -

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 7. Die Reinigung des CMPP-Butylglycolesters wurde durch Ausrühren einer ätherischen Lösung des Estes mit NaHCO_3 -Lösung und anschließender Destillation vorgenommen. Die Emulsion zeigte einen pH-Wert von 6,85.

Beispiel 11:

Lösung I: 650,2 g CMPP-Butylglycolester gereinigt
18,6 g Fettsäurepolyglycolester

Lösung II: 19 g Äthylenoxid-Kondensat in Fettamin (9 bis 11 Mole
ÄO)
93 g Äthylenglycol
817 g destilliertes Wasser
3 g nichtionogene Siliconemulsion

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 10. Es wurde ein pH-Wert von 8,30 eingestellt.

Beispiel 12:

Lösung I: 700 g CMPP-Äthylhexylester, gereinigt wie in Beispiel 10
10 g Polyoxyäthylentriglycerid und Alkylarylsulfonat

Lösung II: 881,7 g destilliertes Wasser
100 g Äthylenglycol
20 g Äthylenoxid-Kondensat an Fettamin (9 bis 11 Mole
ÄO)
3,0 g nichtionogene Siliconemulsion

Die Emulsion wurde analog Beispiel 10 hergestellt, es stellte sich ein pH-Wert von 9,50 ein.

Beispiel 13:

Lösung I: 250 g 2,4-D-i-Propylester techn.
250 g MCPA-Äthylhexylester techn.
20 g Fettsäurepolyglycolester

Lösung II:	20	g	phosphatiertes Nonylphenylpolyäthylenoxid (3 bis 14 Mole ÄO), pH = 6,5
	100	g	Äthylenglycol
	880	g	destilliertes Wasser
	3	g	nichtionogene Siliconemulsion

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurde ein pH-Wert von 7,5 eingestellt.

Beispiel 14:

Lösung I:	700	g	2,4,5-T-Äthylhexylester techn.
	20	g	Polyoxyäthylentriglycerid und Alkylarylsulfonat, biologisch abbaubar

Lösung II:	22,7	g	phosphatiertes Nonylphenylpolyäthylenoxid (3 bis 14 Mole ÄO), pH = 6,5
	100	g	Harnstoff
	877,0	g	destilliertes Wasser
	3,0	g	nichtionogene Siliconemulsion

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurde ein pH-Wert von 7,15 eingestellt.

Beispiel 15:

Lösung I:	700	g	2,4-DP-Äthylhexylester techn.
	20	g	Mischung aus Nonylphenylpolyäthylenoxid, Polyoxyäthylen-polyoxypropylen-blockpolymerisat (Molgewicht 1800 bis 9000) und Alkylphenylsulfonat

Lösung II:	881,7	g	destilliertes Wasser
	100	g	Glycerin
	20,0	g	phosphatiertes Nonylphenylpolyäthylenoxid (3 bis 14 Mole ÄO), pH = 2
	3,0	g	nichtionogene Siliconemulsion

232975 7 - 14 -

200 ml der Lösung II wurden vorgelegt und Lösung I mit Hilfe eines Homorex-Mixers eingerührt. Nach Ende der Zugabe wurde 10 Minuten auf höchster Stufe weitergerührt, dann mit halbnormaler NaOH-Lösung auf pH = 7,50 eingestellt, mit Lösung II auf 1000 g aufgefüllt und nochmals kurz nachgerührt.

Beispiel 16:

Lösung I: 700 g 2,4-DP-Äthylhexylester techn.
 20 g Mischung aus Nonylphenylpolyäthylenoxid, Polyoxy-
 äthylen-polyoxypropylen-blockpolymerisat (Molge-
 wicht 1800 bis 9000) und Alkylphenylsulfonat

Lösung II: 881,7 g destilliertes Wasser
 100 g Glycerin
 20 g phosphatiertes Nonylphenylpolyäthylenoxid (3 bis 14
 Mole ÄO), pH = 2
 3,0 g nichtionogene Siliconemulsion

200 ml der Lösung II wurden vorgelegt und Lösung I mit Hilfe eines Homorex-Mixers eingerührt. Nach Ende der Zugabe wurde 10 Minuten auf höchster Stufe weitergerührt, mit Lösung II auf 1000 g aufgefüllt und nochmals kurz nachgerührt. Der pH-Wert betrug 4,45.

Beispiel 17:

Lösung I: 500 g MCPA-Äthylhexylester techn.
 20 g Fettsäurepolyglycolester

Lösung II: 889 g destilliertes Wasser
 100 g Äthylenglycol
 25,0 g Äthylenoxid-Kondensat an Fettamin (9 bis 11 Mole
 ÄO)
 3,0 g nichtionogene Siliconemulsion

Die Mischung und Homogenisierung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurde ein pH-Wert von 8,05 eingestellt.

Beispiel 18:

Lösung I:	400	g	MCPA-Äthylhexylester techn.
	20	g	Fettsäurepolyglycolester
Lösung II:	889	g	destilliertes Wasser
	100	g	Äthylenglycol
	25,0	g	Äthylenoxid-Kondensat an Fettamin (9 bis 11 Mole ÄO)
	3,0	g	nichtionogene Siliconemulsion

Die Mischung und Homogenisierung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurde ein pH-Wert von 8,1 eingestellt.

Beispiel 19:

Lösung I:	500	g	MCPA-Äthylhexylester techn.
	20	g	Fettsäurepolyglycolester
Lösung II:	880	g	destilliertes Wasser
	100	g	Äthylenglycol
	10	g	Äthylenoxid-Kondensat an Fettamin (9 bis 11 Mole ÄO)
	1,5	g	nichtionogene Siliconemulsion
	80,0	g	2%ige Lösung von Xanthangummi

400 ml der Lösung II wurden vorgelegt und Lösung I wie bei Beispiel 1 eingerührt, mit halbnormaler NaOH auf pH = 7,80 gestellt und mit Wasser: Äthylenglycol 9:1 aufgefüllt.

Beispiel 20:

Lösung I:	400	g	MCPA-Äthylhexylester techn.
	20	g	Fettsäurepolyglycolester

Lösung II:	880	g	destilliertes Wasser
	100	g	Äthylenglycol
	10	g	Äthylenoxid-Kondensat an Fettamin (9 bis 11 Mole ÄO)
	1,5	g	nichtionogene Siliconemulsion
	130	g	2%ige Lösung von Xanthangummi

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 18 beschrieben. Es wurde ein pH-Wert von 7,9 eingestellt.

Beispiel 21:

Lösung I:	600	g	MCPA-Äthylhexylester techn.
	20	g	Alkylarylpolyglycoläther
Lösung II:	886	g	dest. Wasser
	98,4	g	Äthylenglykol
	15,5	g	phosphatiertes Alkylarylpolyäthylenoxid

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurde ein pH-Wert von 7,45 eingestellt.

Beispiel 22:

Lösung I:	650	g	2,4,D-Butylester
	20	g	Fettsäurepolyglycolester
Lösung II:	897,7	g	destilliertes Wasser
	99,7	g	Äthylenglykol
	13,9	g	phosphatiertes Alkylarylpolyäthylenoxid

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurde ein pH-Wert von 7,13 eingestellt.

232975 7

- 17 -

- 17 -

Ausgangswerte		nach 4 Wochen Lagerung bei -10/+50°C						
Beispiel	pH-Wert	Viskosität in mPa.s	Trübungswert	pH-Wert	mg NaOH/g	Viskosität in mPa.s	Trübungswert	% überstehende Flüssigkeit
1	7,25	2 900	91,5	6,75	0,07	2 880	91,0	0
2	7,40	2 800	90,0	6,95	0,04	2 690	97,5	1
3	7,15	80*	82	6,90	0,1	75*	82,0	0
4	6,85	490	92,0	6,60	0,05	475	95,0	5
5	6,90	1 775	82,5	6,55	0,05	1 850	75,0	2
6	7,60	2 225	85,5	7,20	0,03	2 010	90,0	0
7	7,50	2 825	85,0	7,00	0,07	2 820	84,0	1
8	7,55	240	88,0	7,50	0,01	260	87,0	3
9	7,40	700	84,5	6,70	0,10	680	86,5	1
10	6,85	725	64,0	6,60	0,02	810	59,0	0
11	8,30	116	75,0	7,50	0,06	120	75,0	6
12	9,50	960	73,0	8,55	0,10	1 050	71,0	1
13	7,50	50*	72,0	7,45	0,01	50*	74,0	7
14	7,15	600	79,5	8,00	-	580	76,0	1
15	7,50	3 000	85,5	7,30	0,02	2 980	90,0	0
16	4,45	1 230	83,0	3,50	0,10	1 170	74,7	9
17	8,05	125*	75,0	7,35	0,05	220*	76,0	3
18	8,10	75*	56,0	7,50	0,07	70*	80,5	2
19	7,80	450	82,5	7,80	-	455	81,5	0
20	7,90	550	73,0	7,70	0,01	525	73,0	0
21	7,45	690	86,0	7,00	0,08	675	85,0	7
22	7,13	250	87,0	6,90	0,1	250	86,0	9

*mit Spindel 1 gemessen

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer lagerstabilen, konzentrierten Emulsion von herbizid wirkenden Phenoxyalkancarbonsäureestern unter Verwendung eines öllöslichen Emulgators und eines wasserlöslichen Dispergators, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung eines Konzentrates auf wäßriger Basis mit einem Wirkstoffgehalt von 30 bis 75 % und einer Viskosität von 50 bis 3000 mPa.s aus einem oder mehreren Phenoxyalkancarbonsäureestern und mindestens einem in dem Ester löslichen ionischen oder nichtionischen Emulgator mit einem HLB-Wert von 9 bis 16 eine Lösung I bereitet wird, wobei auf 100 Gew.Teile dieser Lösung I 1 bis 10 Gew.Teile Emulgator oder Emulgatorgemisch zur Anwendung kommen, diese Lösung mit einer wäßrigen Lösung II, die einen ionischen oder nichtionischen, wasserlöslichen Dispergator und gegebenenfalls ein übliches Kälteschutz- und/oder ein übliches Antischäummittel enthält, wobei auf 100 Teile dieser wäßrigen Lösung II 0,5 bis 5 Gew.Teile Dispergator zur Anwendung kommen, gemischt und anschließend bei Temperaturen von 15 bis 90°C bis zu einer Tropfengröße von 1 bis 5 μ m homogenisiert und vor oder nach der Homogenisierung nötigenfalls der pH-Wert der Mischung auf Werte zwischen 4 und 10 eingestellt wird, worauf das Homogenisat auf das gewünschte Endvolumen verdünnt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lagerstabile, konzentrierte Emulsion eine Viskosität von 500 bis 1500 mPa.s aufweist.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Emulgators oder Emulgatorgemisches in der Lösung I 2 bis 4 Gew.Teile, bezogen auf 100 Gew.Teile der Lösung I, beträgt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des wasserlöslichen Dispergators in der Lösung II 1 bis 3 Gew.Teile, bezogen auf 100 Gew.Teile der Lösung II, beträgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Dispergator ein anionischer, hochmolekularer Dispergator ist.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bis zur Erreichung einer Tropfengröße von 2 bis 3 μm homogenisiert wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein vorgereinigter neutraler Ester eingesetzt wird, wobei sich ein pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 einstellt.

14. 7. 1981

O.Z.690