

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 154801 B



(21) Patentansøgning nr.: 0983/80

(51) Int.Cl.⁴

A 01 N 47/12

A 01 N 25/04

(22) Indleveringsdag: 07 mar 1980

(41) Alm. tilgængelig: 09 sep 1980

(44) Fremlagt: 27 dec 1988

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 08 mar 1979 DE 2909158

(71) Ansøger: *BASF AKTIENGESELLSCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38; 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Opfinder: Dieter *Kleuser; DE, August *Wigger; DE

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Herbicider i form af en stabil vandig suspension indeholdende 1-phenyl-4-amino-5-chlor-(eller -brom)-pyridazon og et thiolcarbammat**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

983-80

Herbicider på grundlag af en vandig suspension af 20 til 50 vægt-procent 1-phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazon-(6) eller 1-phenyl-4-amino-5-brom-pyridazon-(6), 2 til 10 vægt-procent dispergeringsmiddel, 0,5 til 5 vægt-procent kiseltsyre og 0,5 til 5 vægt-procent af et blokpolymerisat af propylenglycol, propylenoxid og ethylenoxid, der yderligere indeholder et thiolcarbammat, et chloracetanilid eller en 2,6-dinitroanilin, hvorved vægtforholdet pyridazon: thiolcarbammat, chloracetanilid eller 2,6-dinitroanilin andrager 4 : 1 til 1 : 2, kan fremstilles ved at sætte den yderligere bestanddel til den øvrige suspension under intensiv omrøring. Herbicidet danner en stabil suspension, som ved fortynding med vand til anvendelseskoncentrationer giver stabile sprøjtevæsker.

DK 154801 B

Opfindelsen angår herbicider i form af stabile vandige suspensioner, der indeholder en blanding af aktive stoffer af 1-phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazon-(6) eller 1-phenyl-4-amino-5-brom-pyridazon-(6) og et thiolcarbamater.

5 Det er kendt, at 1-phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazon-(6) eller 1-phenyl-4-amino-5-brom-pyridazon-(6) og thiolcarbamater er herbicidalt aktive (DE patentskrift 11 05 232, US patentskrift 3 330 821, US patentskrift 3 185 720, DE offentliggørelsesskrift 2 328 340, DE offentliggørelsesskrift
10 22 41 408).

Det er også kendt, at man opnår et herbicid i form af en stabil, vandig suspension, når man udsætter 20 til 50 vægtprocent 1-phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazon-(6) eller 1-phenyl-4-amino-5-brom-pyridazon-(6) for en fin formu-
15 ling med vand, 2-10 vægtprocent dispergeringsmiddel, 0,5 til 5 vægtprocent kiselsyre og 0,5-5 vægtprocent af et blokpolymerisat af propylenglycol, propylenoxid og ethylenoxid (DE offentliggørelsesskrift 25 47 968).

Hvis man med henblik på udvidelse af virkningsspektret skal anvende blandinger af herbicide, aktive stoffer, f.eks. af pyridazoner og thiolcarbamater, anvender man ved påføringen en tankblanding eller en færdigformule-
20 ring.

En tankblanding er den til en bestemt anvendelseskoncentration bragte, vandige fortynding af begge formuleringer af de enkelte, aktive stoffer, der kan foreligge som emulsionskoncentrat, som suspensionskoncentrat (flowable) eller som sprøjtepulver (wetable powder). Ved sådanne tankblandinger frembringer blandeforligeligheden af de
30 formuleringer, der anvendes, hyppigt vanskeligheder. Da formuleringsarten er forud givet ved de kemisk-fysiske egenskaber af et aktivt stof, betinger den selektionen af opløsningsmidlerne og af hjælpestofsystemet, såsom emulgatorer, dispergeringsmidler og befugtningsmidler. Ved to

forskellige formuleringsarter og selv ved samme formuleringstype kan der derved forekomme uforlideligheder i tankblandingen. Konsekvenserne er blandt andet dannelse af "fløde", koagulation og aggregering, hvilket umuliggør, at man kan udbringe blandingen.

Ved færdigformuleringen går man derimod ud fra en formulering med i det mindste to aktive stoffer, der kan foreligge sammen, formuleret som emulsionskoncentrat, som suspensionskoncentrat (flowable) eller som sprøjtepulver (wetable powder). Disse formuleringer kan ved fortynding med vand direkte overføres til sprøjtevæsker med tilsvarende anvendelseskoncentration. Derved er principielt enhver kombination af arter af aktive stoffer mulig. Formuleringen af to eller flere aktive stoffer i henhold til en formuleringstype påvirkes dog i betydeligt omfang eller umuliggøres ved forskelle, f.eks. hvad angår opløselighederne, smeltepunkterne, massefylderne samt stabiliteten. En yderligere vanskelighed ligger i at finde et velegnet ensartet hjælpestofsystem, såsom emulgatorer, befugtningsmidler eller dispergeringsmidler, for de aktive stoffer, der skal anvendes. Dette gælder især for blandinger af faste og flydende, aktive stoffer.

Det har nu overraskende ifølge opfindelsen vist sig, at herbicide suspensioner, der er ejendommelige ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne, repræsenterer en stabil formulering.

Man kunne på ingen måde vente, at man ved tilsætning af thiolcarbamatene med formel I til det vandige suspensionskoncentrat, som indeholder pyridazonen, uden yderligere tilsætning af hjælpestoffer, såsom emulgatorer eller befugtningsmidler, skulle kunne opnå en stabil formulering, fordi det er kendt, at vandupløselige stoffer af de angivne klasser af aktive stoffer ikke danner nogen stabile dispersioner eller emulsioner med vand.

Det er særligt overraskende, at der ved fortynding af de i henhold til opfindelsen foreliggende, koncentrerede formuleringer med vand til anvendelseskoncentrationer, hvorved 5 til 10 liter af formuleringen fortyndes med 50 til 600 liter vand, også opstår stabile sprøjtevæsker. Disse kan f.eks. ikke fremstilles, når man til en fortyndet sprøjtevæske af 6 l af et præparat i henhold til eks. 1 fra DE offentliggørelsesskrift 25 47 968 og 50 til 600 l vand tilsætter et thiolcarbamater med formel I i det ovenfor angivne vægtforhold mellem de aktive stoffer. I dette tilfælde forekommer der straks en udskillelse af den tilsatte vandopløselige forbindelse. Først den intensive inkorporering af thiolcarbamateret i et præparat i henhold til eks. 1 fra DE offentliggørelsesskrift 25 47 968 fører til et stabilt, koncentreret flerfasesystem, der også ved yderligere fortynding med vand til anvendelseskoncentration forbliver stabilt, og hvorfra det tilsatte thiolcarbamater ikke udskilles.

Velegnede herbicide thiolcarbamater med formel I er f.eks. N,N-diisopropyl-thiolcarbaminsyre-2,3-dichlorallylester, N,N-diisopropylthiolcarbaminsyre-2,3,3-trichlorallylester, N-ethyl-N-cyclohexyl-thiolcarbaminsyreethylester, N,N-di-n-propyl-thiolcarbaminsyre-ethylester.

Til fremstilling af herbiciderne ifølge opfindelsen fremstiller man først ved formaling i en mølle, f.eks. i en sand- eller perlemølle, en vandig suspension, der indeholder mellem 20 og 50 vægtprocent 1-phenyl-4-amino-5-chlorpyridazon-(6) eller 1-phenyl-4-amino-5-brom-pyridazon-(6), 2 til 10 vægtprocent dispergeringsmiddel, 0,5 til 5 vægtprocent kiselsyre og 0,5 til 5 vægtprocent af et blokpolymersat af propylenglycol, propylenoxid og ethylenoxid. Til dette suspensionskoncentrat tilsætter man under intensiv omrøring det andet herbicid aktive stof, og derved opnås en stabil formulering. Mængden af det andet herbicid aktive stof vælges derved sådan, at vægtforholdet pyridazon : thiolcarbamater andrager 4:1 til 1:2.

Som dispergeringsmidler kan man anvende alle som hjælpe-
midler til formulering af plantebeskyttelsesmidler sædvan-
lige, overfladeaktive midler. Foretrukne dispergeringsmid-
ler er natriumsaltet af et kondensationsprodukt af phenol-
5 sulfonsyre, urinstof og formaldehyd. Sådanne kondensations-
produkter beskrives f.eks. i DE patentskrift 1 113 457 og
i DE patentskrift 1 178 081.

Ved blokpolymerisat forstås et produkt, der opstår ved om-
sætning mellem propylenglycol og først propylenoxid og der-
10 på ethylenoxid. Man foretrækker et produkt med en polypro-
pylenoxidkerne med en molekylvægt på 50%, således at den
totale molekylvægt ligger ved ca. 6000 til 7000.

Som kiselsyre anvendes fortrinsvis syntetisk kiselsyre,
d.v.s. kiselsyre, der blev fremstillet ved fældning ad
15 kemisk vej. Som vand anvender man fortrinsvis fuldstændigt
afsaltet vand.

Udover pyridazon, dispergeringsmiddel, blokpolymerisat
og kiselsyre kan det suspensionskoncentrat, der tjener
som grundlag for fremstilling af herbiciderne ifølge op-
20 findelsen, eventuelt desuden indeholde mellem 5 og 15
vægt-% antifrostmiddel. Velegnet er f.eks. ethylenglycol,
propylenglycol, glycerol eller urinstof. Fortrinsvis anven-
der man ethylenglycol.

Hvis thiolcarbametatet under normalbetingelser er fast, kan
25 det anbefales at opløse dette i en alkylbenzen før tilblan-
dingen for at sikre stabiliteten af formuleringen ved lave-
re temperaturer. 10 til 50 ml opløsningsmiddel per 1 formu-
lering, d.v.s. 1 til 5 volumen-% opløsningsmiddel, er til-
strækkelig.

30 Velegnede alkylbenzener er xylener, isopropylbenzen,
1,2,3,4-tetramethylbenzen, butylbenzener og pentylbenzener.
Også blandinger af disse opløsningsmidler kan anvendes.

De følgende eksempler forklarer fremstillingen og dokumen-

terer de fordelagtige egenskaber ved de herbicide suspensioner ifølge opfindelsen.

EKSEMPEL 1

- 5 a) 430 vægtdele 1-phenyl-4-amino-5-chlorpyridanzon-(6),
100 vægtdele ethylenglycol, 60 vægtdele af natriumsalt
5 tet af et kondensationsprodukt af phenolsulfonsyre,
urinstof og formaldehyd, 20 vægtdele syntetisk kisel-
syre og 30 vægtdele af et blokpolymerisat, bestående
af en polypropylenoxidkerne med en molekylvægt på
ca. 3 250, hvorpå ethylenoxid var påpodet, indtil der
10 var opnået en molekylvægt på ca. 6500, sammenblandes
og opfyldes med vand til 1000 ml.

Denne blanding formales sådan i en perlemølle, at ca.
95 vægt-% af partiklerne er mindre end 2 μ .

- 15 Til 767 ml af dette vandige suspensionskoncentrat,
der indeholder 330 g 1-phenyl-4-amino-5-chlor-pyrida-
zon-(6), tilsættes 220 g N,N-diisopropyl-thiolcarba-
minsyre-2,3-dichlorallylester; derpå fyldes der op til
1000 ml med destilleret vand. Ved intensiv omrøring
opnår man en fuldstændigt homogen blanding. En 2% op-
20 løsning af denne blanding udviser efter over 6 timers
forløb kun 0,08 ml sediment, hvilket viser, at svæve-
evnen af den faste pyridazon på ingen måde er påvirket
i skadelig retning på grund af det flydende thiolcar-
bamat.

- 25 Under lagringen af koncentratet ved $\pm 5^{\circ}\text{C}$, stuetempera-
tur, 30°C , 40°C og 50°C over et tidsrum af 3 mdr.
ændrer stabiliteten sig ikke: svæveevnen af den 2% op-
løsning forbliver konstant god, og en separation af det
flydende thiolcarbamat i den vandige dispersion ind-
30 træder ikke.

- b) I hvert tilfælde 6 l af det under a) beskrevne, vandige
suspensionskoncentrat, der som aktivt stof per liter
indeholder 430 vægtdele 1-phenyl-4-amino-5-chlorpyrid-
azon-(6), fortyndes med

	50 l vand til en 10,7 %	sprøjtevæske
	100 l vand til en 5,6 %	sprøjtevæske
	200 l vand til en 2,9 %	sprøjtevæske
	300 l vand til en 1,96 %	sprøjtevæske
5	400 l vand til en 1,47 %	sprøjtevæske
	500 l vand til en 1,18 %	sprøjtevæske
	600 l vand til en 0,99 %	sprøjtevæske

10 Til disse vandige sprøjtevæsker tilsættes der under omrøring i hvert tilfælde 1,2 kg N,N-diisopropyl-thiolcarbaminsyre-2,3-dichlorallylester. Efter 3 til 5 minutter danner der sig i sprøjtevæskan et stærkt olieagtigt sediment.

EKSEMPEL 2

15 a) 756 ml af det vandige suspensionskoncentrat svarende til eks. 1, der indeholder 325 g 1-phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazon-(6), 200 g N,N-diisopropyl-thiolcarbaminsyre-2,3,3-trichlorallylester og 30,2 ml xylen sammenbringes og opfyldes til 1000 ml med destilleret vand. Ved blanding under intensiv omrøring opnår man en for-

20 mulering, der er stabil ved temperaturer mellem -5°C og $+50^{\circ}\text{C}$.

b) I hvert tilfælde 6 l af det under a) beskrevne, vandige suspensionskoncentrat, der per liter indeholder 430 vægtdele 1-phenyl-4-amino-5-chlorpyridazon-(6), for-

25 tyndes med

	50 l vand til en 10,7 %	sprøjtevæske
	100 l - - - 5,6 %	sprøjtevæske
	200 l - - - 2,9 %	sprøjtevæske
	300 l - - - 1,96 %	sprøjtevæske
30	400 l - - - 1,47 %	sprøjtevæske
	500 l - - - 1,18 %	sprøjtevæske
	600 l - - - 0,99 %	sprøjtevæske

35 Til denne vandige sprøjtevæske tilsættes i hvert tilfælde under omrøring 1,55 kg N,N-diisopropyl-thiolcarbaminsyre-2,3,3-trichlorallylester sammen med 234

ml xylene. Efter 3 til 5 minutter danner der sig et stærkt olieagtigt sediment i sprøjtevæskerne.

EKSEMPEL 3

- 5 a) Til 672 ml af det i eks. 1 beskrevne vandige suspensionskoncentrat, der indeholder 289 g 1-phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazon-(6), tilsættes 333 g N-ethyl-N-cyclohexyl-thiolcarbaminsyre-ethylester og destilleret vand ad 1000 ml. Komponenterne blandes derpå under intensiv omrøring.
- 10 Man opnår en stabil formulering, der hvad angår sine egenskaber og sin lagerstabilitet forholder sig som den i eks. 1a) beskrevne herbicide suspension.
- 15 b) I hvert tilfælde 6 l af det under a) beskrevne, vandige suspensionskoncentrat, der per liter indeholder 430 vægtdele 1-phenyl-4-amino-5-chlorpyridazon-(6), fortyndes med
- | | |
|-------------------------|--------------|
| 50 l vand til en 10,7 % | sprøjtevæske |
| 100 l - - - 5,6 % | sprøjtevæske |
| 200 l - - - 2,9 % | sprøjtevæske |
| 20 300 l - - - 1,96 % | sprøjtevæske |
| 400 l - - - 1,47 % | sprøjtevæske |
| 500 l - - - 1,18 % | sprøjtevæske |
| 600 l - - - 0,99 % | sprøjtevæske |
- 25 Til denne vandige sprøjtevæske tilsættes under omrøring i hvert tilfælde 1,8 kg N-ethyl-N-cyclohexyl-thiolcarbaminsyre-ethylester. Efter 3 til 5 minutter viser sprøjtevæskerne stærkt olieagtige sedimenter.

EKSEMPEL 4

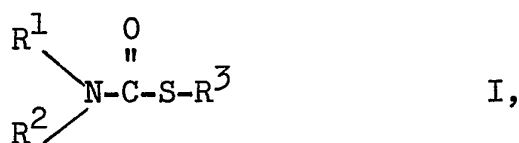
- 30 Til 549 ml af det i eks. 1 beskrevne, vandige suspensionskoncentrat, der indeholder 236 g 1-phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazon-(6), tilsættes 364 g N-ethyl-N-cyclohexyl-thiolcarbaminsyre-ethylester og destilleret vand ad 1000 ml. Komponenterne blandes derpå ved intensiv

omrøring.

Man opnår en stabil formulering, der hvad angår sine egenskaber og sin lagerstabilitet forholder sig som den i eks. 1a) beskrevne herbicide suspension.

P a t e n t k r a v:

- 5 1. Herbicid i form af en stabil vandig suspension, der indeholder 20 til 50 vægt-procent 1-phenyl-4-amino-
-5-chlor-pyridazon-(6) eller 1-phenyl-4-amino-5-brom-
-pyridazon-(6), 2 til 10 vægt-procent dispergerings-
10 middel, 0,5 til 5 vægt-procent kiseltsyre og 0,5 til 5 vægt-procent af et blokpolymerisat af propylenglycol, propylenoxid og ethylenoxid, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder et thiolcarbammat med for-
mel I



hvor

- R^1 er en alkylgruppe med indtil 4 carbonatomer,
 R^2 er en alkylgruppe med indtil 4 carbonatomer eller cyclohexylgruppen,
 R^3 er en alkylgruppe med indtil 4 carbonatomer, 2,3-dichlorallyl- eller 2,3,3-trichlorallyl-gruppen,

hvorved vægtforholdet pyridazon : thiolcarbammat andrager 4:1 til 1:2.

2. Herbicid suspension ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere indeholder et antifrostmiddel.

5 3. Herbicid suspension ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder et under normalbetingelser fast thiolcarbamat med formel I og yderligere 1 til 5 vol.-% af en alkylbenzen.

4. Herbicid suspension ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det som thiolcarbamat med formel I indeholder N,N-diisopropylthiolcarbaminsyre-2,3-dichlorallylester.