



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 276 023 A5

4(51) A 01 N 33/06
A 01 N 25/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 322 573 2
(31) 06/367107(22) 25.05.87
(32) 23.05.86(44) 14.02.90
(33) US

(71) siehe (73)

(72) Morgan, Leonard J.; Bell, Mark, GB

(73) American Cyanamid Company, Stamford, Conn. 06904-0060, US

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD

(54) Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Suspensionskonzentratzusammensetzung von Pendimethalin

(55) Herstellung, Suspensionskonzentratzusammensetzung, wäßrig, Pendimethalin, Pestizid, sekundäre Pestizide, wasserlöslich

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Suspensionskonzentratzusammensetzung oder einer wäßrigen, fließfähigen Zusammensetzung des niedrighschmelzenden Dinitroanilinpestizids Pendimethalin allein oder in Kombination mit sekundärem(n) Pestizid(en), das(die) bei Temperaturen über 70°C schmilzt(schmelzen), oder Pestiziden, die wasserlöslich sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer stabilen wäßrigen Suspensionskonzentratzusammensetzung von Pendimethalin allein oder in Kombination mit einem oder mehreren sekundären Pestiziden, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte umfaßt/Emulgieren des geschmolzenen Pendimethalins unter Rühren in heißem Wasser, das eine Temperatur von 50°C bis 80°C aufweist und ein oberflächenaktives Mittel, Antischaummittel und Suspendiermittel enthält; Mahlen des entstehenden Gemischs unter Abkühlen auf eine Temperatur von 20°C bis 25°C; Altern des entstehenden gekühlten Gemischs für 0,5 bis 48,0 Stunden; Zusetzen, wenn gewünscht, eines sekundären Pestizids; zweites Mahlen; Zusetzen von Konservierungsmitteln, oberflächenaktiven Mitteln, Suspendiermitteln, Gefrierschutzmitteln.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel ein Ethylenoxid-Propylenoxid-Kondensat; Alkyl,aryl- oder Aryl-arylethoxylat und Derivate davon; Lignosulfonate; Cresol-Formaldehyd-Kondensate und -Sulfonate; Naphthalen-Formaldehyd-Kondensate und -Sulfonate; Polycarboxylate und Derivate davon; und ein Gemisch davon ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Suspendiermittel Polysaccharidgummi ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Konservierungsmittel 0,2% bis 10% einer 38%igen Formaldehydlösung oder Propylparahydroxybenzoat, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol, Natriumbenzoat, Glutaraldehyd, O-Phenylphenol, Benzisothiazolinone, 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, Pentachlorphenyl, 2,4-Dichlorbenzylalcohol oder ein Gemisch davon ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Suspensionskonzentratzusammensetzung von Pendimethalin.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Pestizide Suspensionskonzentratzusammensetzungen oder wäßrige fließfähige Zusammensetzungen sind konzentrierte Suspensionen von wasserunlöslichen Pestiziden und Gemischen von Pestiziden in einem wäßrigen System. Diese wäßrigen Zusammensetzungen enthalten häufig etwa 10 bis 19 Ma.-% eines festen Pestizids oder eines Gemisches von festen Pestiziden, womit eine Methode zum Einsatz dieser Pestizide, die in einem wäßrigen Medium relativ wasserunlöslich sind, vorgestellt wird. Da diese Arten von Zusammensetzungen die erwünschten Merkmale einer dicken Flüssigkeit haben, können sie gegossen oder gepumpt werden. So werden einige Probleme wie Stauben, das bei festen Zusammensetzungen von Spritzpulvern und Granulaten auftreten kann, vermieden. Außerdem haben diese Konzentrate auf Wasserbasis noch den zusätzlichen Vorteil, daß sie nicht den Einsatz von organischen Lösungsmitteln notwendig machen, die oft in emulgierbaren Konzentraten vorhanden sind.

Aus diesen Gründen ist es wünschenswert, Pestizide als Suspensionskonzentrate oder wäßrige fließfähige Mittel zu formulieren. Solche Formulierungen haben allerdings ihre eigenen Probleme wie Gellieren, Zusammenbacken und Absetzen, sowie Probleme, die sich aus den physikalischen und chemischen Merkmalen der Pestizide oder Pestizidgemische ergeben. Zum Beispiel läßt sich das Dinitroanilin Pendimethalin etwas schwer formulieren, und in einigen Schriften sind diese Formulierungsprobleme angesprochen worden.

Die mit der Entwicklung von Suspensionskonzentratzusammensetzungen mit Gehalt an niedrigschmelzenden Wirkbestandteilen, allein oder kombiniert mit höherschmelzenden Wirkbestandteilen, in Zusammenhang stehenden Probleme werden in der BRD-Patentanmeldung DE 3302648 A1 beschrieben. DE 3302648 A1 beschäftigt sich mit den Problemen einer wäßrigen Mischdispersion aus einem niedrigschmelzenden Wirkbestandteil in einem Lösungsmittel von Phthalsäure-C₁-C₁₂-Alkylestern in Kombination mit einem wäßrigen Suspensionskonzentrat mit Gehalt an einem oder mehreren Wirkbestandteilen als Alternative zu einem Suspensionskonzentrat mit Gehalt an niedrigschmelzenden Wirkbestandteilen wie Pendimethalin[N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xyldin]. Der Grund für den alternativen Lösungsweg in dieser Anmeldung besteht in dem Unvermögen, durch verschiedene Verfahren einschließlich der der Europäischen Patentanmeldung 0332912 stabile Suspensionskonzentrate herzustellen. Diese EPO-Anmeldung beschreibt Insektizide Suspensionskonzentratzusammensetzungen von Phosalon und Zusatzmitteln, die mit geschmolzenem Insektizid hergestellt werden können.

Pendimethalin läßt sich aus verschiedenen Gründen nicht nur in einem Suspensionskonzentrat, sondern auch in anderen Formen schwer formulieren. Der eine Grund ist, daß polymorphe Kristalle von Pendimethalin vorhanden sind, orange Mikrokristalle und gelbe Mikrokristalle, wobei die orange Form überwiegt. Wurde Pendimethalin in anderer Form als in Suspensionskonzentraten formuliert, mußte stabilisiertes Pendimethalin eingesetzt werden. Die US-Patente 4.082.537 und 4.150.969 offenbaren Zusammensetzungen, die entweder ein Natriumdialkyl(C₆-C₈)-sulfo succinat oder ein ethoxylliertes β -Diamin gemäß der Beschreibung enthalten. Diese Patente beschreiben die Verwendung von Sulfo succinaten und β -Diaminen zur Stabilisierung der Kristallform von Pendimethalin in der gelben Form und zur Formulierung von Pendimethalin in einer Spritzpulverzusammensetzung.

Pendimethalin liegt nicht nur in zwei Kristallformen vor, sondern eine weitere Kristallisierung erfolgt, wenn Pendimethalin endgültig formuliert wird. Diese Formulierungen sind oft mit Stabilitätsproblemen im Zusammenhang mit rascher Kristallbildung des Endproduktes behaftet. Sehr große, längliche Kristalle (etwa 3000 Mikrometer lang) werden in den endgültigen Formulierungen gebildet, was Instabilität zur Folge hat. Folglich ist die Formulierung von Zusammensetzungen, bei denen sich keine solchen länglichen Kristalle bilden, entscheidend für die Stabilität von Pendimethalinzusammensetzungen und notwendig, um eine gleichmäßige Verteilung der Wirkverbindung für die Anwendung zu erzielen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Suspensionskonzentratzusammensetzung oder einer wäßrigen fließfähigen Zusammensetzung des niedrigschmelzenden Dinitroanilins Pendimethalin, allein oder in Kombination mit anderen Pestiziden, zur Verfügung zu stellen. Zwar kann jedes sekundäre Pestizid verwendet werden, aber die Pestizide mit höheren Schmelzpunkten oder wasserlösliche Pestizide sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Es ist ein weiteres Ziel der Erfindung, ein solches Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem die Endzusammensetzungen nicht die Bildung länglicher Kristalle zur Folge haben, die die Verarbeitung stören und die Wirkstoffwirksamkeit bei der Anwendung beeinträchtigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung betrifft, wie bereits angeführt, die Herstellung stabiler wäßriger Suspensionskonzentratzusammensetzungen oder wäßriger fließfähiger Zusammensetzungen, die Pendimethalin allein oder kombiniert mit anderen Pestiziden enthalten. Zwar können die meisten sekundären Pestizide verwendet werden, aber die mit einem Schmelzpunkt über 70°C oder wasserlösliche Pestizide eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren am besten.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Prinzip durchgeführt, indem eine Emulsion von geschmolzenem Pendimethalin in Wasser, worin die Coformulierungsmittel, oberflächenaktiven Mittel, Dispergier- und/oder Netzmittel, Antischaummittel und Suspendermittel enthalten sind, hergestellt wird. Diese Emulsion hat eine durchschnittliche Tröpfchengröße von weniger als 2 Mikrometer bis etwa 10 Mikrometer, vorzugsweise 2 Mikrometer bis 6 Mikrometer. Die Emulsion wird dann gekühlt und wahlweise gemahlen, um eine durchschnittliche Teilchengröße suspendierter Teilchen von weniger als 20 µm, vorzugsweise weniger als 5 µm, zu erzielen.

Die hergestellten Zusammensetzungen enthalten, auf der Basis Masse/Volumen, etwa 5,0% bis 50,0% Pendimethalin; etwa 0% bis 50,0% eines oder mehrerer sekundärer Pestizide mit einem Schmelzpunkt über 70°C oder in wasserlöslicher Form, etwa 3,0% bis 30,0% Coformulierungsmittel wie oberflächenaktive Mittel, Dispergiermittel, Netzmittel, Gefrierschutzmittel, Antischaummittel, Einoickmittel, Pflanzengummi, Konservierungsmittel und 20,0% bis 92% Wasser.

Zum Einsatz bei dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignete Pestizide umfassen Harnstoffe, Triazine, Imidazolinone allein oder in Kombination, um nur einige zu nennen. Fungizide, Insektizide und Pflanzenwachstumsregulatoren, die einen Schmelzpunkt über 70°C haben und/oder physikalische Eigenschaften besitzen, die die Herstellung wäßriger Suspensionskonzentratzusammensetzungen erlauben, können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden.

Außerdem lassen sich wasserlösliche Pestizide wie Difenzoquat, Aminsäuren, Alkali- oder Alkalimetallsalze von Ioxynil, Bromoxynil, Phenoxyessigsäuren und Imidazolinylcarbonsäuren wie 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolin-carbonsäure u. ä. leicht in stabile wäßrige Suspensionskonzentratzusammensetzungen einarbeiten.

Bevorzugte höherschmelzende (über 70°C) Komponenten zum Einsatz in den wäßrigen Suspensionszusammensetzungen der Erfindung mit Pendimethalingehalt umfassen: Isoproturon, [N,N-Dimethyl-N'-(4-(1-methylethyl)phenyl)harnstoff]; Linuron, [N-(3,4-Dichlorphenyl)-N'-methoxy-N'-methylharnstoff]; Metoxuron, [N'-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-N,N-dimethylharnstoff]; Chlortoluron, [N-(3-Chlor-4-methylphenyl)-N,N-dimethylharnstoff]; Atrazin, [2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin]; Imidazolinonherbizide wie 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolin-carbonsäure und wasserlösliche Salze davon, und das Isomergemisch von Methyl-6-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-m-toluat und Methyl-2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)toluat. Andere sekundäre Wirkkomponenten umfassen Terbutylazin, 2-tert-Butylamino-4-chlor-6-ethylamino-1,3,5-triazin und Metallochlo, 2-Chlor-6'-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acet-o-toluidid. Oberflächenaktive Mittel (einschließlich Dispergiermittel und/oder Netzmittel), die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, umfassen: Ethylenoxid-Propylenoxid-Kondensate; Alkyl-,aryl- und Aryl,arylethoxylate und Derivate davon; Lignosulfonate; Cresol- und Naphthalen-Formaldehyd-Kondensate und -sulfonate; Polycarboxylate und Derivate davon; und Gemische davon.

Im allgemeinen wurde festgestellt, daß anionische Polymere wie Cresol-Formaldehyd-Kondensate und ihre Sulfonate, Naphthalen-Formaldehyd-Kondensate und ihre Sulfonate und Lignosulfonate die Kristallbildung während der Lagerung minimieren, und daher werden sie bevorzugt. Suspendermittel wie Polysaccharidgummi wie Xanthangummi, Guar gummi; Gummi arabicum und Cellulosederivate u. ä. sind geeignet als Zusatz zur heißen Emulsion in Mengen von etwa 0,02% bis 3,0% (Masse/Volumen). Diese unterstützen die Stabilisierung der Emulsion bei einer gewünschten Tröpfchengröße durch Erhöhen der Viskosität der Emulsion von einer Anfangsviskosität von etwa 100 cP auf etwa 1000 cP oder mehr vor dem Abkühlen. Konservierungsmittel zur Verhinderung des Verderbens der erfindungsgemäß hergestellten Zusammensetzungen durch Mikroben werden, wenn notwendig, ebenfalls verwendet. Ein Beispiel ist eine 38%ige Formaldehydlösung. Andere Konservierungsmittel umfassen Methyl- und Propylparahydroxybenzoat, 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol-Natriumbenzoat, Glutaraldehyd, O-Phenylphenol, Benzisothiazolinone, 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, Pentachlorphenol, 2,4-Dichlorbenzylalcohol, Gemische davon und andere im Fachgebiet bekannte. Silikonantischäummittel sind in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen von Nutzen.

Gefrierschutzmittel wie Ethylenglycol, Propylenglycol, andere Glycole, Glycerin oder Harnstoff können dann zu den entsprechenden wäßrigen Suspensionskonzentratzusammensetzungen hinzugegeben werden. Weitere oberflächenaktive Mittel, Konservierungsmittel und Eindickmittel wie Toron, ausgefällte Silicamaterialien, Polyvinylalcohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacralamide usw. können dann ebenso zugesetzt werden wie höherschmelzende Wirkkomponenten oder ein Suspensionskonzentrat, das andere Wirkkomponenten enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist gekennzeichnet durch: Emulgieren von geschmolzenem Pendimethalin in heißem Wasser (50°C bis 80°C), das ein oberflächenaktives Mittel und ein Antischaummittel enthält, um die gewünschte Tröpfchengröße zu erzielen. Dann wird ein Suspendiermittel zugesetzt. Die entstehende heiße Emulsion wird gekühlt und gerührt, so daß das geschmolzene Material fest werden kann. Die entstehende Zusammensetzung kann dann auf Wunsch gemahlen werden, oder zusätzliche höherschmelzende Wirkkomponenten und Coformulierungsmittel wie Gefrierschutzmittel, oberflächenaktive Mittel, Eindickmittel, Konservierungsmittel usw. oder ein vorgebildetes Suspensionskonzentrat, das eine oder mehrere Wirkkomponenten und Coformulierungsmittel enthält, werden zugesetzt. Die wäßrige

Suspensionskonzentratzusammensetzungen, die Pendimethalin in Kombination mit höherschmelzenden oder wasserlöslichen Komponenten enthalten, können dann auf Wunsch einem zusätzlichen Mahlvorgang unterzogen werden.

Das zuvor beschriebene Herstellungsverfahren eignet sich für eine Vielzahl wahlweiser Verarbeitungsschritte wie

- 1) die geschmolzene Emulsion wird ohne weitere Verarbeitung gekühlt;
- 2) die geschmolzene Emulsion wird gekühlt und wahlweise werden andere Wirkkomponenten und Coformulierungsmittel zugesetzt und dann gemahlen;
- 3) die geschmolzene Emulsion wird in Anwesenheit höherschmelzender Wirkkomponenten gemahlen und danach gekühlt;
- 4) die geschmolzene Emulsion wird gleichzeitig gemahlen und gekühlt, dann folgt Vermischen, um Kristallisation zu gestatten und Stehenlassen („Altern“) mit oder ohne sekundäre Wirkkomponenten und ein zweiter Mahlvorgang.

Überraschenderweise können stabile wäßrige Suspensionskonzentratzusammensetzungen von Pendimethalin allein oder in Kombination mit anderen pestiziden Wirkkomponenten nach den oben angeführten Verfahren hergestellt werden. Sie enthalten, auf der Basis Masse/Volumen:

5,0 bis 50% Pendimethalin;

0,05 bis 1,0% Antischaummittel;

2,0 bis 20,0% Gefrierschutzmittel;

2,0 bis 20,0% oberflächenaktive Mittel und Gemische von oberflächenaktiven Mitteln (Netz- und Dispergiermittel);

0,05 bis 3,0% Eindickmittel;

0,01 bis 1,0% Konservierungsmittel;

0,05 bis 2,5% Suspendiermittel;

und Wasser bis auf insgesamt 100%.

Diese Zusammensetzungen bilden nach der Verarbeitung keine großen länglichen Kristalle. Daher werden Verarbeitung und Herstellung nicht aufgrund von Kristallwachstum verzögert. Außerdem sind die Zusammensetzungen stabil und es scheidet sich keine Wirkkomponente in diesen großen (3000 Mikrometer) Kristallen ab. Und was am wichtigsten ist, die Anwendung dieser Zusammensetzungen ergibt eine gleichmäßige Dispergierbarkeit der Wirkkomponente.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend anhand einiger Beispiele näher erläutert, aber nicht dadurch eingeschränkt werden.

Beispiele 1 bis 23

Verfahren A

Herstellung stabiler wäßriger Suspensionskonzentratzusammensetzungen von Pendimethalin, allein oder in Kombination mit anderen höherschmelzenden Herbiziden

Eine wäßrige Lösung, die oberflächenaktive Mittel und Antischaummittel enthält, wird bei Temperaturen von 50°C bis 80°C hergestellt. Dann wird das geschmolzene Pendimethalin (60°C bis 80°C) zugesetzt und ausreichend gerührt, um eine Emulsion zu gewinnen, die eine durchschnittliche Tröpfchengröße von etwa 2 Mikrometer bis 10 Mikrometer hat. Diese stabilisierte Emulsion wird auf Umgebungstemperatur abgekühlt, wodurch das Pendimethalin fest werden kann, woraufhin die gewünschten zusätzlichen Coformulierungsmittel oder Wirkkomponenten (Gefrierschutzmittel, Suspendiermittel, oberflächenaktive Mittel, Pestizide) zu der entstehenden wäßrigen Suspension von festem Pendimethalin hinzugegeben werden. Die entstehende wäßrige Zusammensetzung wird gemahlen, um die gewünschte durchschnittliche Teilchengröße suspendierter Teilchen von weniger als 20 Mikrometer, vorzugsweise weniger als 5 Mikrometer, zu erreichen. Und schließlich werden zusätzliche Eindickmittel, Konservierungsmittel, oder, auf Wunsch, oberflächenaktive Mittel der wäßrigen Zusammensetzung beigemischt. Diese wird dann als wäßrige Suspensionszusammensetzung abgepackt. Nach der vorstehend beschriebenen Verfahrensweise entstehen die in Tabelle I aufgeführten stabilen wäßrigen Suspensionskonzentratzusammensetzungen.

Beispiele 24 bis 44**Verfahren B**

Herstellung stabiler wäßriger Suspensionskonzentratzusammensetzungen von Pendimethalin, allein oder in Kombination mit anderen Wirkkomponenten

Eine wäßrige Lösung, die oberflächenaktive(s) Mittel und Antischaummittel enthält, wird bei einer Temperatur von 50°C bis 80°C hergestellt. Dann wird das geschmolzene Pendimethalin (60°C bis 80°C) zu der wäßrigen Lösung hinzugegeben, wobei ausreichend gerührt wird, um eine Emulsion mit einer durchschnittlichen Tröpfchengröße von etwa 2 bis 10 Mikrometer zu erhalten. Zur Stabilisierung der auf diese Weise gewonnenen Emulsionen wird ausreichend Suspendiermittel zugesetzt und die Emulsion wird auf Umgebungstemperatur abgekühlt, so daß das Pendimethalin fest werden kann, woraufhin, auf Wunsch, die zusätzlichen Coformulierungsmittel der Emulsion beigemischt werden. Diese kann dann abgepackt werden.

Außerdem wird eine Suspension eines Pestizids mit einem Schmelzpunkt über 70°C hergestellt und auf eine geeignete durchschnittliche Teilchengröße gemahlen (d. h. weniger als 20 Mikrometer, vorzugsweise weniger als 5 Mikrometer), oder es wird eine wäßrige Lösung hergestellt, die die gewünschte Menge eines wasserlöslichen Pestizids enthält.

Eine der beiden wird dann der oben hergestellten Suspensionskonzentratzusammensetzung von Pendimethalin beigemischt. Schließlich werden auf Wunsch zusätzliche Eindickmittel, Konservierungsmittel oder oberflächenaktive Mittel zugesetzt, und das entstehende Gemisch wird dann als die gemischte wäßrige Suspensionskonzentratzusammensetzung abgepackt. Nach der vorstehend beschriebenen Verfahrensweise entstehen die in Tabelle II aufgeführten stabilen, wäßrigen Suspensionskonzentratzusammensetzungen.

Tabelle II

Zusammensetzung	Beispiel				
	24	25	26	27	28
Pendimethalin (unstabilisiert)	23,6	23,6	23,6	23,6	23,6
Isoproturon	23,6	23,6	23,6	23,6	23,6
Na ⁺ -Cresol-Formaldehyd-Kondensat, sulfoniert	—	3,0	4,1	3,0	4,3
Na ⁺ -Cresol-Formaldehyd-Kondensat	5,0	—	—	—	—
Alkylphenoethoxylat	—	—	—	—	8,0
Na ⁺ -Oleoylmethyltaurid	—	0,65	—	—	—
Na ⁺ -Laurylsulfat	0,5	—	—	0,5	—
Harnstoff	8,0	8,0	8,0	—	8,0
Ethylenglycol	—	—	—	8,0	—
Mischung aus Polyalkylenglycolether und Polyoxyethylenalkylarylether	—	—	0,7	—	—
Siliconantischäummittel	0,25	0,5	0,5	0,5	0,5
Silica	2,0	2,0	—	2,0	—
Xanthangummi	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Formaldehyd, 38%ige Lösung	0,25	0,25	0,5	0,25	0,3
Wasser	QS	QS	QS	QS	QS

QS = quantum satis (ausreichende Menge)

Tabelle II (Fortsetzung)

Zusammensetzung	Beispiel				
	29	30	31	32	33
Pendimethalin (unstabilisiert)	20,0	20,0	20,0	26,0	30,0
Chlortoluron	30,0	30,0	—	—	—
Isomergemisch aus Methyl-6-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-m-toluat und Methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)toluat	—	—	12,5	12,5	—
Ammonium-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chloroimincarbonsäure (Lösung)	—	—	—	—	5,0
Na ⁺ -Cresol-Formaldehyd-Kondensat, sulfoniert	3,0	3,8	—	—	—
Na ⁺ -Cresol-Formaldehyd-Kondensat	—	—	5,0	3,0	—
Triethanolaminsalz von Polyarylethoxy-latphosphat	—	—	—	1,3	—
Na ⁺ -Lignosulfonat	—	—	—	—	4,0
Ca ⁺⁺ -Lignosulfonat	—	—	2,0	—	—
Alkylphenoethoxylat	—	—	8,0	6,0	—
Na ⁺ -Laurylsulfat	0,5	—	—	—	—
Harnstoff	8,0	8,0	8,0	—	—

Tabelle II (Fortsetzung)

Zusammensetzung	Beispiel				
	29	30	31	32	33
Ethylenglycol	—	—	—	5,0	8,0
Siliconantischäummittel	0,5	0,1	0,5	0,4	0,5
Silica	2,0	0,1	2,0	2,0	0,75
Xanthangummi	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
Formaldehyd, 38%ige Lösung	0,25	0,5	0,25	0,25	0,25
Eisessig (bis pH 7,4)	—	—	—	—	—
Mischung aus Polyalkylenglycoleth- und Polyoxyethylenalkylarylether	—	0,55	—	—	—
Wasser	QS	QS	QS	QS	QS

Tabelle II (Fortsetzung)

Zusammensetzung	Beispiel					
	34	35	36	37	38	39
Pendimethalin (unstabilisiert)	33,0	40,0	40,0	40,0	40,0	33,0
Na ⁺ -Cresol-Formaldehyd-Kondensat, sulfoniert	—	4,2	—	—	—	—
Na ⁺ -Cresol-Formaldehyd-Kondensat	—	—	4,7	—	—	4,2
Triethanolaminsalz von Polyarylethoxy-latphosphat	3,4	—	—	—	—	—
Na ⁺ -Lignosulfonat	—	—	—	4,8	—	—
Harnstoff	—	—	—	—	—	13,3
Ethylenglycol	8,0	8,0	—	—	5,0	—
Siliconantischäummittel	0,1	0,5	0,9	0,3	1,0	0,3
Xanthangummi	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,16
Formaldehyd, 38%ige Lösung	0,25	0,25	0,25	0,25	0,5	0,4
Polycarboxylatderivat	—	—	—	—	3,0	—
Wasser	QS	QS	QS	QS	QS	QS

Tabelle II (Fortsetzung)

Zusammensetzung	Beispiel				
	40	41	42	43	44
Pendimethalin (unstabilisiert)	27,3	30,0	27,3	30,0	30,0
Atrazin	18,2	20,0	18,2	20,0	20,0
Na ⁺ -Cresol-Formaldehyd-Kondensat, sulfoniert	3,4	1,65	3,4	1,65	1,65
Triethanolaminsalz von Polyarylethoxy-latphosphat	—	—	—	1,9	1,9
Harnstoff	5,8	—	—	—	5,0
Ethylenglycol	—	5,6	5,2	5,0	—
Mischung aus Polyalkylenglycolether und Polyoxyethylenalkylarylether	1,34	1,26	1,2	—	—
Siliconantischäummittel	0,9	0,35	0,9	0,16	0,16
Silica	—	0,5	—	0,4	0,4
Xanthangummi	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
Formaldehyd, 38%ige Lösung	0,5	0,25	0,5	0,25	0,25
Wasser	QS	QS	QS	QS	QS

Beispiele 45 und 46**Verfahren A und E**

Herstellung stabiler wäßriger Suspensionskonzentrate von Pendimethalin nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Vergleich zu dem Verfahren des Mahlens einer Emulsion unter Kühlung (Verfahren E)

Es wurde eine wäßrige Suspensionskonzentratzusammensetzung von Pendimethalin nach den Beispielen 1 bis 23, Verfahren A, hergestellt. Zum Vergleich wurde ein Suspensionskonzentrat von Pendimethalin nach der Beschreibung der EPO-Anmeldung 033 291.2 hergestellt.

Ein Gemisch aus heißem Wasser (575 cm³), Ethylenglycol (50 g) und einem anionischen oberflächenaktiven Mittel (ein Gemisch aus dem Monophosphat und dem Diphosphat von Tristyrolphenol mit einem Polyoxyethylen aus 18 Oxyethylen-einheiten, neutralisiert mit Triethanolamin, verkauft unter dem Handelsnamen Soprophor FL® von Rhone-Poulenc) (50 g) wird kräftig

gerührt, während 400g Pendimethalin zugesetzt werden. Das Gemisch wird dann in einer Dyno-Mühle mit einem Mantel für schnelle Abkühlung gemahlen. Es entsteht ein Gemisch, das die Mühle mit 24°C verläßt und zu 98% einer Teilchengröße unter 5 Mikrometer aufweist, was die Bildung eines Suspensionskonzentrats anzeigt.

Ein Xanthangummi-Biopolymer eines Heteropolysaccharidtyps (1,5g), hergestellt durch Fermentation von *Xanthomonas campestris* auf Kohlehydraten (Handelsname Rhodopol XB23, verkauft von Rhone-Poulenc) wird zugesetzt.

In Tabelle III sind die Beobachtungen über die Stabilität der beiden Zusammensetzungen zusammengefaßt. Die Mahlmethode verhindert nicht das Auftreten länglicher Kristalle, selbst bei zwei kurzen Lagerungsperioden, und zwar einer von 3 Tagen bei 15°C und einer von drei Tagen bei 28°C.

Tabelle III

Verfahren A – erfindungsgemäßes Verfahren			Verfahren E – Mahlen mit Kühlen*		
Zusammensetzung	% (Ma./Vol.)	Ergebnis	Zusammensetzung	% (Ma./Ma.)	Ergebnis
Pendimethalin	40	(1) Nach 6 Wochen bei 28°C weisen	Pendimethalin	40	Zwei Tests:
Suspendiermittel		95% der Teilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als 15 x 4 µm auf.	Suspendiermittel		(1) Große Kristalle mit einer Teilchengröße bis zu 80 x 5 µm erschienen nach 3 Tagen bei 15°C und auch bei 3tägiger Lagerung bei 28°C.
Xanthangummi (Zugabe vor dem Kühlen)	0,02		Xanthangummi (Zugabe nach dem Mahlen und Kühlen)	0,15	
Oberflächenaktive Mittel			Oberflächenaktive Mittel		
sulfoniertes Cresol-Formaldehyd-Kondensat	4,0		Gemisch aus Mono- und Diphosphat von Tristyrilphenol, neutralisiert mit Triethanolamin (Soprophor® FL)	5,0	
Polyethoxyliertes Polymethylmethacrylat	3,0		Gefrierschutzmittel Ethylenglycol	5,0	
Gefrierschutzmittel Harnstoff	5,0				
Antischaummittel Silikonantischäummittel	0,5				
Konservierungsmittel Benzisothiazolon	0,1				

* Handelsname von Soprosol, Abteilung von Rhone-Poulenc.

* Die bei der anfänglichen Suspensionskonzentratzusammensetzung festgestellte Teilchengröße beträgt zu 98% weniger als 5µm.

Beispiele 47 und 48

Zusammensetzungen

Eine 58%ige Suspensionskonzentratzusammensetzung von Pendimethalin mit einem sekundären Pestizid wurde nach den Beispielen 1 bis 23 mit den folgenden Komponenten hergestellt:

	(% [Ma./Vol.])	
	Formel X	Formel Y
Pendimethalin	23,8	20,0
Isoproturon	23,6	—
Chlortoluron	—	—
Na ⁺ -Cresol-Formaldehyd-Kondensat, sulfoniert	4,1	4,14
oberflächenaktives Mittel		
Polycarboxylat, oberflächenaktives Mittel	—	1,64
Mischung aus Polyalkylenglycolether und Polyoxyethylenalkylarylether	0,71	—
Harnstoff	8,0	8,0
Xanthangummi	0,2	0,2
Siliconantischutzmittel, 30%lg	0,5	0,3
Benzisothiazolinon	—	0,033
Methylparaben	0,1	—
Propylparaben	0,05	—
Wasser	auf 100%	100%

Beispiele 49 und 50

Zusammensetzungen, hergestellt unter Anwendung des Heiemulsions-Doppelmahlverfahrens

Es wird eine heiße Emulsion von geschmolzenem Pendimethalin wie in den Beispielen 1 bis 23 hergestellt, wobei heißes Pendimethalin zu der heißen Lösung von oberflächenaktivem Mittel hinzugegeben wird, während mit einer hohen Scherkraft gemischt wird. Die Temperatur beträgt 50°C bis 80°C und die Teilchengröße 2 µm bis 5 µm. Die heiße Emulsion wird dann in einer Dyno-Mühle gemahlen und liegt in gesplitterter kristalliner Form vor (Mhleneingangstemperatur etwa 65°C, Mhlenausgangstemperatur etwa 20°C bis 25°C). Dieses Gemisch läßt man „altern“, damit sich die Umwandlung in orange polymorphe Kristalle einstellen kann. Nach der Umwandlung, die gewöhnlich 0,5 bis 48 Stunden dauert, erfolgt ein zweiter Mahlvorgang in einer Dyno-Mühle. (Ein weiterer Pestizid-Wirkstoff wird in der Alterungsperiode zugesetzt.) Nach dem zweiten Mahlvorgang werden letzte Coformulierungsmittel zugesetzt. Die folgenden Zusammensetzungen werden nach den oben beschriebenen Verfahrensweisen hergestellt.

		Konzentrat % (Ma./Ma.)
Pendimethalin, technisch		40,0
Soprophor® FL, oberflächenaktives Mittel		5,0
Silnaolapse®		0,5
Propylenglycol		7,0
Wasser	auf	100%
Die Formulierung erfolgt folgendermaßen:		8/1
Konzentrat von oben		1 000
Rodopol, 2%ig, Gel		70
Wasser	auf	100%
		% (Ma./Vol.)
Konzentrat von oben		75,0
Atrazin, technisch		20,0
Soprophor® FL		1,25
Propylenglycol		1,25
Wasser	auf	100%