

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

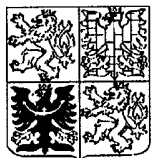
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3014-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12. 03. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.03.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19510887**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 06. 98**
(Věstník č. 6/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/01046**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/29869**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁶:

A 01 N	35/10
A 01 N	43/18
A 01 N	43/16
A 01 N	25/12
A 01 N	25/02

(71) Přihlášovatel:

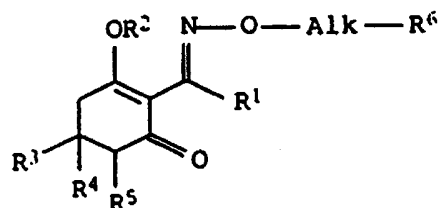
BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Bratz Mathias Dr., Limburgerhof, DE;
Jäger Karl Friedrich Dr., Limburgerhof, DE;
Berghaus Rainer Dr., Speyer, DE;
Ziegler Hans Dr., Mutterstadt, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,
Praha 6, 16000;



(54) Název přihlášky vynálezu:

Stabilní pevný herbicidní prostředek obsahující cyklohexenonoximether, způsob jeho výroby a použití

(57) Anotace:

Stabilní pevný herbicidní prostředek obsahující cyklohexenonoximether obecného vzorce I, kde symboly R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , Alk a R^6 mají specifický význam a ve vodě rozpustnou zásaditou sůl kyseliny s hodnotou pKs větší než 5, přičemž alkalické hydroxidy a uhličitany jsou vyloučeny. Prostředek je vhodný pro potírání růstu nežádoucích rostlin. Způsob výroby stabilního pevného herbicidního prostředku rozpouštěním cyklohexenonoximetheru v organickém rozpouštědle extrakcí vodným roztokem zásadité soli s následným oddělením vody. Po odstranění vody se prostředek rozmělní a posléze aglomeruje nebo kompaktuje.

CZ 3014-97 A3

Stabilní pevný herbicidní prostředek obsahující cyklohexenonoximether , způsob jeho výroby a použití

Oblast techniky

Vynález se týká pevného herbicidního prostředku na bázi cyklohexenonoximetheru stabilního při skladování.

Dosavadní stav techniky

Cyklohexenonoximethery obecného vzorce I jsou dávno známy jako herbicidně účinné látky. Nadto působí v malých množstvích jako regulátory růstu rostlin. Cyklohexenonoximethery obecného vzorce I, mající herbicidní účinnost, jsou známy například z patentových spisů číslo DE-A 24 39 104, DE-A 28 22 304, DE-A 38 08 072, DE-A 38 38 309, EP-A 046 860, EP-A 066 195, EP-A 071 707, EP-A 088 299, EP-A 088 301, EP-A 115 808, EP-A 125 094, EP-A 137 174, EP-A 142 741, EP-A 177 913, EP-A 228 598, EP-A 230 235, EP-A 230 260, EP-A 238 021, EP-A 243 313, EP-A 254 514, EP-A 319 835, EP-A 456 068, EP-A 456 069, EP-A 456 112, EP-A 456 118, U.S. 4,440,566, JP-A 54/191 945

a z publikace Proceedings Brit. Crop Protection Conference, Weeds 1985, sv. 1, str. 93 až 98.

Kovové soli cyklohexenonoximetherů jsou také známy ze staršího německého patentového spisu číslo 195 45 212.7.

Obecně se účinné látky obecného vzorce I používají jako prášky dispergovatelné ve vodě (WP) nebo jako ve vodě dispergovatelné granuláty (WG) i jako emulgovatelné koncentráty (EC). Některé sloučeniny této třídy se používají jako vodou rozpustné prostředky, obsahující účinnou látku ve formě alkalické soli. Nedostatkem emulgovatelných koncentrátů je skutečnost,

že vedle vlastní účinné látky se při použití zatěžuje prostředí velkým množstvím organických rozpouštědel. Kromě toho se ukázalo, že účinné látky v organických rozpouštědlech jsou v přítomnosti emulgátorů nebo nepatrných množství vody nestabilní a rozkládají se (například evropské zveřejněné přihlášky vynálezu číslo EP-A 394 847 a EP-A 266 068).

Prostředky dispergovatelné ve vodě (WP nebo WG) jsou sice prosty organických rozpouštědel, jejich výroba je však nákladnější. Tekuté, nebo při nízkých teplotách se tavící účinné látky se musejí nanášet na pevný nosič, aby bylo možné potřebné jemné mletí. Přísada pomocných a nosičových látek vede také k tomu, že obsah účinné látky v takových prostředcích je nízký, což vede ke zvýšeným nákladům na obaly a dopravu. Příklady takových prostředků jsou popsány (například evropská zveřejněná přihlášky vynálezu číslo EP-A 488 645).

Ve vodě rozpustné prostředky byly rovněž již dříve popsány. Avšak opět chemická nestabilita cyklohexenoximetheru stojí v cestě praktickému využití. Tak je například v patentovém spise číslo JP 62089 635 popsána lithiová sůl.

V různých zveřejněných přihláškách vynálezů je popsána výroba různých solí, převodem z jiné soli, i solí přechodových kovů. Tento způsob se však nejeví jako pro praxi vhodný, jelikož se nakonec nedosahuje postačující stability (JP 59 1633 63, JP 8144 384, US 47 41 768, DE 3941160).

Výhodným způsobem výroby alkalických solí je extrakce účinných látek z organického roztoku pomocí vodného roztoku alkalických hydroxidů (například DE 3941160).

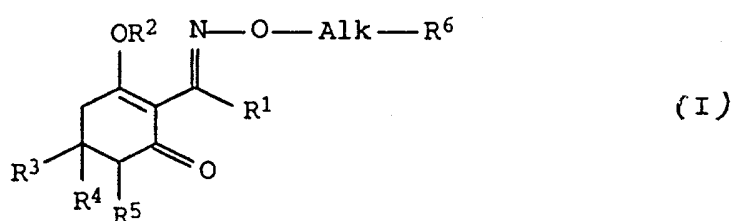
Úkolem vynálezu tedy je vyvinout pevné a při skladování

09.01.98

stabilní prostředky cyklohexenoximetherů obecného vzorce I i způsobu jejich výroby. Vynález řeší s překvapením tento úkol.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je stabilní pevný herbicidní prostředek na bázi cyklohexenonoximetheru obecného vzorce I



kde znamená

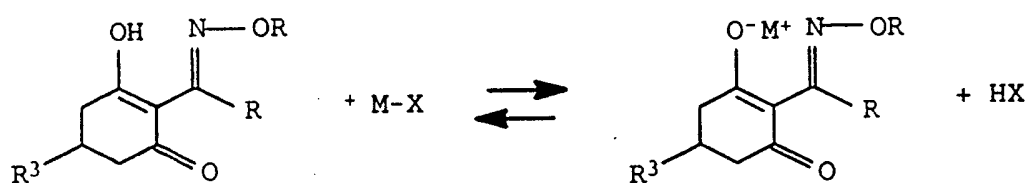
- R¹ skupinu ethylovou nebo propylovou,
- R² atom vodíku nebo ekvivalent kationtu vhodného pro zemědělství,
- R³ skupinu 2-(thioethyl)propylovou, tetrahydrothiopyran-3-ylovou, tetrahydrothiopyran-4-ylovou, tetrahydropyran-3-ylovou, tetrahydropyran-4-ylovou, 1-(methylthio)-cyklopropylovou, 5-(iso-propyl)isoxazol-3-ylovou, 2,5-dimethylpyrazol-3-ylovou, 2,4,6-trimethylfenylovou nebo 2,4,6-trimethyl-3-butyrylfenylovou,
- R⁴ a R⁵ nezávisle na sobě atom vodíku, skupinu methylovou, methoxykarbonylovou,
- Alk CH₂CH₂, CH₂CH(CH₃), CH₂CH=CH, CH₂CH=C(Cl) nebo CH₂CH₂CH=CH,
- R⁶ atom vodíku, skupinu fenylovou, halogenfenylovou, dihalogenfenylovou, fenoxyskupinu, halogenfenoxyskupinu nebo dihalogenfenoxyskupinu,

a ve vodě rozpustnou zásaditou sůl kyseliny s hodnotou pKs větší než 5, přičemž alkalické hydroxidy a uhličitany jsou vyloučeny, který je vhodný pro potírání růstu nežádoucích rostlin.

Cyklohexenonoximethery podle vynálezu jsou slabé organické kyseliny s hodnotami pKs 4 až 5. Jejich nepatrná rozpustnost ve vodě v neutrálním oboru se při zásaditých hodnotách pH zřetelně zvyšuje. Tím je dána možnost získat vhodnou kombinací cyklohexenonů se zásaditými ve vodě rozpustnými látkami (akceptory kyselin) ve vodě rozpustné směsi.

Vedle alkalických hydroxidů a alkalických uhličitánů známých z literatury, se k tomu hodí zásadité ve vodě rozpustné látky, které lze pojímat jako alkalické soli kyselin, jejichž hodnota pKs je vyšší než 5. S výhodou se napřed hodnota pKs příslušného cyklohexenonu vyzkouší a v návaznosti se zvolí zásaditá látka, jejíž základní hodnota pKs je vyšší než příslušná hodnota cyklohexenonu.

Lze očekávat, že v přítomnosti vody proběhne následující reakce



Předpokladem aby se vytvořil čirý roztok je dále, aby byla vytvářející se konjugátová kyselina HX také ve vodě rozpustná.

Vedle rozpustnosti ve vodě vykazují prostředky z cyklohexenonu a ze zásadité soli, ve vodě rozpustné (akceptor kyseli-

ny) podle vynálezu zřetelně lepší stálost při skladování za zvýšených teplot, než například volné účinné látky a jejich alkalické soli, které byly získány z cyklohexanonů působením alkalických oxidů nebo alkalických uhličitanů.

Dostatečná stálost při skladování je podstatným význakem komerčních obchodovatelných a registrovatelných herbicidů. Kromě toho představuje snížený rozklad účinné látky sám o sobě ekonomickou přednost.

K dosažení zmíněné rozpustnosti ve vodě a stálosti při skladování, přicházejí v úvahu jako vodou rozpustné zásadité soli: metaboráty, fosfáty, hydrogenfosfáty, pyrofosfáty, metasilikáty, orthosilikáty, tetraboráty, sulfity, tripolyfosfáty, polyfosfáty, metafosfáty, citráty, tetranatrium-EDTA, trinitrionitrilotrioctová kyselina, guanidinacetát, guanidinkarboxylát i směsi uvedených solí.

Výhodnými jsou následující zásadité vodou rozpustné soli: amonné a alkalické metaboráty, tetraboráty, metasilikáty, ortosilikáty, fosfáty, hydrogenfosfáty, pyrofosfáty, tripolyfosfáty, polyfosfáty, sulfity, citráty, tetranatrium-EDTA, trinitrionitrilotrioctová kyselina, guanidinkarboxylát, guanidinacetát. Soli mohou být nasazeny v bezvodé formě nebo ve formě svých hydrátů.

Obzvlášť výhodné jsou alkalické metaboráty a tetraboráty, alkalické a amonné metasilikáty, trialkalifosfáty a triamoniumfosfáty a alkalické a amonné hydrogenfosfáty, alkalipyrofosfáty, alkalitripolyfosfáty, alkalisulfity, alkalicitráty, tetranatrium-EDTA, trinitrionitrilotrioctová kyselina, guanidinkarbonát, guanidinacetát, přičemž soli mohou být v bezvodé formě nebo jako hydráty.

Výhodnými jsou soli sodné a draselné.

Zcela obzvláště se osvědčily soli: tetranatriumpyrofosfát, dikaliumhydrogenfosfát, guanidinkarbonát, tetranatrium-EDTA, trinatriumnitrilotrioctová kyselina a především natriummetaborát, natriummetasilikát, trinatriumfosfát, z nichž opět vyniká natriummetasilikát.

Výhodnými cyklohexenonovými herbicidy jsou:

- 2-(N-ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyklohexenon-1-on (Sethoxydim),
- 2-(1-allyloxyiminobutyl)-4-methoxykarbonyl-5,5-dimethyl-3-oxocyklohexenol (Alloxydim),
- 2-(N-ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-fenylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyklohexen-1-on,
- 5-(2,4,6-trimethylfenyl)-3-hydroxy-2-[1-ethoxyimino)propyl]-cyklohex-2-en-1-on (Tralkoxydim),
- 2-(N-ethoxybutyrimidoyl)-3-hydroxy-5-(tetrahydropyran-3-yl)-cyklohexen-1-on,
- 1-[1-ethoxyimino)butyl]-3-hydroxy-5-(tetrahydrothiopyran-3-yl)-2-cyklohexen-1-on (Cykloxydim),
- 2-[1-[(E)-3-chlorallyloxy]iminopropyl]-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxycyklohex-2-enon (Clethodim),
- 2-(1-(3-chlorallyloxyiminobutyl)-5-(2-ethylthio)propyl-3-hydroxycyklohex-2-enon (Cloproxydim),
- 2-(1-(3-chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(1,3-dimethylpyrazol-5-yl)-3-hydroxycyklohex-2-enon,
- 2-(1-(3-chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(1-thiomethyl-cyklopropyl)-3-hydroxycyklohex-2-enon,
- 2-(1-ethoxyiminopropyl)-5-(2,4,6-trimethyl-3-butyrylfenyl)-3-hydroxycyklohex-2-enon (Butroxydim),
- 2-(1-3-chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(tetrahydropyran-4-yl)-3-hydroxycyklohex-2-enon,
- 2-(1-(2-p-chlorfenoxypropyloxy)iminobutyl)-5-(tetrahydrothio-

pyran-3-yl)-3-hydroxycyklohex-2-enon nebo jejich směsi.

Obzvláště výhodnými cyklohexenonovými herbicidy jsou: Sethoxymid, Cykloxydim, Clethodim, Tralkoxydim, Butroxydim, 2-(1,3-chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(tetrahydropyran-4-yl)-3-hydroxycyklohex-2-enon, 2-(1-(2-p-chlorfenoxypropyloxy)imino-butyl)-5-(tetrahydrothiopyran-3-yl)-3-hydroxycyklohex-2-enon nebo jejich směsi.

Cyklohexenonoximethery obecného vzorce I se mohou získat při výrobě jako směsi isomerů, přičemž jsou možné jak směsi E-isomerů/Z-isomerů, tak směsi enantiomerů nebo diastereoisomerů. Směsi isomerů se mohou případně dělit o sobě známými vhodnými způsoby, jako jsou například chromatografie nebo krystalizace.

Cyklohexenonoximethery obecného vzorce I mohou existovat v různých tautomerních formách, které všechny vynález zahrnuje.

Vynález se týká pevných ve vodě rozpustných prostředků, s výhodou ve formě prášků nebo granulátů, které obsahují jako herbicidní složku cyklohexenonoximether a ve vodě rozpustnou zásaditou sůl. Hmotnostní podíl cyklohexenonoximetheru je 5 až 95 %, s výhodou 10 až 85 %, podíl zásadité soli je 5 až 95 %, s výhodou 15 až 90 %, vztaženo k součtu cyklohexenonoximetheru a zásadité soli.

K zajištění praktického použití mohou být nutné další přísady. Příkladně se uvádějí například další herbicidně účinné sloučeniny, antidoty, ve vodě rozpustné soli, dispergační činidla, smáčedla, pojiva, mazadla, absorpční nosiče, odpěňovače, konzervační činidla, barviva, pigmenty nebo další pomoc-

09.01.98

né přísady nebo povrchově aktivní činnidla běžná v zemědělské praxi.

Dalšími herbicidně působícími sloučeninami mohou být:

2,4-D, 2,4-DB, Acetochlor, Acifluorfen, Aclonifen, Alachlor, Ali-
dochlor, Ametryn, Amidosulfuron, Amitrol, Anilofos, Asulam, Atra-
zin, Azimsulfuron, Aziprotryn, Barban, Benazolin, Benefin, Benfu-
resate, Bensulfuron, Bensulide, Bentazon, Benzofenap, Benzofluor,
Benzoylprop, Benzthiazuron, Bifenox, Bisalafos, Bromacil, Bromo-
butide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Buminafos, Butachlor, Butami-
fos, Buten-achlor, Buthidazole, Butralin, Buturon, Butylate, Ca-
fenstrole, Carbetamid, Chloramben, Chlorbromuron, Chlorbufam,
Chlorfenac, Chloridazon, Chlorimuron, Chlornitrofen, Chlorophen-
prop, Chloroxuron, Chlorpropham, Chlorsulfuron, Chlorthal-
dimethyl, Chlorthiamid, Chlortoluron, Cinmethylin, Cinosulfuron,
Clodinafop, Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Cumyluron, Cyana-
zine, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycluron, Cyhalofop, Cyperquat,
Cyprazine, Cyprazole, Dalapon, Desmedipham, Desmetryn, Diallylate,
Dicamba, Dichlobenil, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Die-
thatyl, Difenoxuron, Difenzoquat, Diflufenican, Dimefuron, Dime-
thachlor, Dimethamethryn, Dimethenamid, Dinitramin, Dinoseb, Di-
noseb, Dinoterb, Diphenamid, Dipropetryn, Diquat, Dithiopyr, Diu-
ron, DNOC, Dymron, Eglinazin, Endothall, EPTC, Esprocarb, Ethal-
fluralin, Ethametsulfuron, Ethidimuron, Ethiozin, Ethofumesate,
Ethoxyfen, Etobenzanid, Fenoprop, Fenoxaprop, Fenoxaprop-p, Fent-
hiaprop, Fenuron, Flamprop, Flazasulfuron, Fluazifop,
Fluazifop-p, Fluchloralin, Flumetsulam, Flumiclorac, Flumioxazin,
Flumipropyn, Fluometuron, Fluorobentrail, Fluorochloridone, Fluo-
rodifen, Fluoroglycofen, Flupoxam, Flupropacil, Fluridone, Fluro-
xypyr, Flurtamone, Fomesafen, Fosamin, Furyloxyfen, Glufosinate-
ammonium, Glyphosate, Halosulfuron, Haloxyfop, Haloxyfop, Haloxy-
fop-p, Hexazinon, Imazamethapyr, Imazapyr, Imazaquin, Imazetha-
benz, Imazethapyr, Imazosulfuron, Ioxynil, Isocarbamid, Isopropa-
lin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxapyrifop, Karbutilat,
Lactofen, Lenacil, Linuron, Maleic, Hydrazide, MCPA, MCPB, Mecop-
prop, Mecoprop-P, Mefenacet, Mefluidide, Metamitron, Metazachlor,
Methabenzthiazuron, Methazole, Metobenzuron, Metolachlor, Metosu-
lam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron, Minoterb, Molinate, Mo-
nalide, Monolinuron, Monuron, Napropamide, Napropanilide, Napta-
lame, NCC 330, Neburon, Nicosulfuron, Nipyraclofen, Nitralin,

Nitrofen, Nitrofluorfen, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxa-
diargyl, Oxadiazon, Oxyfluorfen, Paraquat, Pebulate, Pendimetha-
lin, Perfluidone, Phenisopham, Phenmedipham, Picloram, Piper-
phos, PPG-1013, Pretilachlor, Primisulfuron, Procyazine, Prodia-
mine, Profluralin, Prometon, Prometryn, Propyzamid, Propachlor,
Propanil, Propaquizafop, Propazin, Propham, Prosulfocarb, Prosul-
furon, Prynachlor, Pyrazolate, Pyrazosulfuron, Pyrazoxyfen, Py-
ributicarb, Pyridate, Pyriothiobac, Quinclorac, Quinmerac, Quiza-
lofop, Quizalofop-p, Quizalofop, Rimsulfuron, Secbumeton, Sidu-
ron, Simazin, Simetryn, Sulcotrione, Sulfallate, Sulfentrazone,
Sulfometuron-methyl, Sulfosate, Tebuthiuron, Terbacil, Terbucarb,
Terbuchlor, Terbumeton, Terbutylazin, Terbutryn, Thiazopyr, Thi-
diazimin, Thifensulfuron-methyl, Thiobencarb, Tiocarbazil, Trial-
late, Triasulfuron, Triazofenamid, Tribenuron, Triclopyr, Tridi-
phane, Trietazin, Trifluralin, Triflusulfuron, Trimeturon, Verno-
late, Xylachlor nebo směsi těchto látek. Takové ko-herbicidy
mohou být ve vodě rozpustné nebo ve vodě nerozpustné.

Jako dispergační činidla nebo smáčedla se mohou používat
následující látky: alkylarylsulfonáty, fenylsulfonáty, alkyl-
sulfáty, alkylsulfonáty, alkylethersulfáty, alkylarylethersul-
fáty, alkylpolyglykoetherfosfáty, polyarylfenyletherfosfáty,
alkylsulfosukcináty, olefinsulfonáty, parafinsulfonáty, pet-
roleumsulfonáty, tauridy, sarkosidy, mastné kyseliny, alkyl-
naftalensulfonové kyseliny, naftalensulfonové kyseliny, lig-
ninsulfonové kyseliny, kondenzační produkty sulfonovaného naf-
talenu s formaldehydem, nebo s formaldehydem a s fenolem, lig-
ninsulfitové odpadní louhy, včetně jejich solí s alkalickými
kovy, s kovy alkalických zemin, s amoniem a aminových solí,
alkylfenolalkoxyláty, alkoholalkoxyláty, alkoxyláty mastných
aminů, estery polyoxyethylenglycerolmastných kyselin, alkoxy-
láty ricinového oleje, alkoxy láty mastných kyselin, alkoxy lá-
ty amidů mastných kyselin, polydiethanolamidy mastných kyse-
lin, ethoxyláty lanolinu, ethylenoxid/propylenoxidové blokové
kopolymery, polyglykolestery mastných kyselin, isotridecylal-

kohol, amidy mastných kyselin, methylcelulóza, estery mastných kyselin, silikonové oleje, alkylpolyglykosidy, estery glycerolmastné kyseliny, alkylfosfáty, kvarterní amoniové sloučeniny, aminoxidy, betainy a směsi těchto sloučenin. Dispergační činidla a smáčedla jsou o sobě známými látkami a jsou podrobněji popsány například v publikaci McCutchesons: Emulsifiers & Detergents, MC Division, Glen Rock HJ; Stache, Tensid Taschenbuch, Hanser Verlag.

Jakožto pojidla se příkladně uvádějí polyvinylpyrrolidon, polyvinylalkohol, karboxymethylcelulóza, škroby, kopolymery vinylpyrrolidonu a vinylacetátu a jejich směsi.

Jakožto mazadla se příkladně uvádějí stearát hřečnatý, stearát sodný, mastek, polyethylenglykol a jejich směsi.

Jakožto absorpční nosiče se příkladně uvádějí minerální hlinky jako kyseliny křemičité, silikagely, silikáty, mastek, kaolin, attahlinka, vápenec, křída, bolus, jíl, dolomit, křemelina, síran vápenatý a hořečnatý, oxid hořečnatý, mleté plasty, hnojiva jako síran amonný, fosfát amonný, nitrát amonný a močoviny, rostlinné produkty, jako obilná mouka, moučka ze stromové kůry, dřevěné piliny, moučka s ořechových slupek, celulózový prášek, atapulgít, montmorilonit, slída, vermikulit, syntetická kyselina křemičitá, syntetické silikáty vápenaté a jejich směsi.

Jakožto odpěňovací činidla se příkladně uvádějí silikonové emulze, alkoholy s dlouhým řetězcem, fluoroorganické sloučeniny a jejich směsi.

Formulační pomocná činidla se mohou používat ve hmotnostním množství 0 až 95 % v prostředcích pro ovlivňování růstu rostlin. Pokud tvoří podstatu prostředku, osvědčila se hmot-

nostní množství 5 až 95 %.

Další látky, ovlivňující růst rostlin, se mohou používat ve hmotnostním množství 0 až 90 %. Pokud tvoří podstatu prostředku, osvědčila se hmotnostní množství 10 až 90 %. Procenta se vztahují na celkovou hmotnost prostředku ovlivňujícího růst rostlin.

Pevné prostředky podle vynálezu se mohou vyrábět různými způsoby, jak je pracovníkům v oboru známo.

Jakožto prostředky přicházejí v úvahu prášky, granuláty, brikety, tablety, a podobné pevné formy. Vedle prášků jsou obzvláště výhodné granuláty. Prášky mohou být ve vodě rozpustné nebo ve vodě dispergovatelné. Rovněž granuláty mohou být ve vodě rozpustné nebo ve vodě dispergovatelné a používají se pro postřiky nebo jako tak zvané posypové granuláty k přímé aplikaci. Střední velikost granulí je 200 μm až 2 mm.

Jelikož v případě granulátu jde často o hygroskopické granule, jsou baleny do fólií rozpustných ve vodě. Tétož obalu se často používá pro ochranu uživatele. S výhodou se pro balení používá kromě toho venkovního obalu nepropustného pro vodní páru, například polyethylenové fólie, polyethylenem vrstveného papíru nebo hliníkové fólie.

Vhodné, ve vodě rozpustné fólie jsou z polyvinylalkoholu, z derivátů celulózy, jako jsou methylcelulóza a karboxymethylcelulóza.

Boj proti růstu nežádoucích rostlin se provádí tak, že se herbicidně účinné množství prostředku s účinnou látkou nanáší na rostlinu, na prostředí, kde roste a/nebo na osivo.

Prostředky podle vynálezu se vyrábějí následujícím způsobem:

a) Účinná látka je v pevné formě

- 1) Mísí se a popřípadě se rozmělnuje a následně aglomeruje účinná látka, zásaditá sůl a pomocné látky.
K aglomeraci se hodí například vytlačovací granulace, talířová granulace, granulace ve zvířené vrstvě nebo granulace mícháním. Získané granuláty se popřípadě suší.
- 2) Mísí se a popřípadě se rozmělnuje a následně kompaktuje účinná látka, zásaditá sůl a pomocné látky.

b) Účinná látka je ve formě oleje nebo pevné látky

- 1) V organickém rozpouštědle rozpuštěný cyklohexenonoxim-ether se extrahuje vodným roztokem zásadité soli do vodné fáze a následně se voda odstraní.
Jako organická rozpouštědla jsou vhodná s vodou nemísitelná rozpouštědla, nebo s vodou jen částečně mísitelná rozpouštědla, jako jsou uhlovodíky, aromatické uhlovodíky, halogenované alifatické a aromatické uhlovodíky, ethery, estery karboxylové kyseliny, amidy karboxylové kyseliny, ketony a alkoholy.
K odpaření vody se hodí například rozprašovací sušení, vakuové sušení, sušení ve vířivé srstvě a sušení vymrazováním.
Získaná pevná látka se dále může zracovávat způsobem podle odstace a).
Kromě toho se mohou takto získané roztoky nanášet na absorpční nosičový materiál, například nastříkáním nebo

míšením. Takovým způsobem se mohou získat například posypové granuláty.

Formulační příklady

a) Zkušební způsoby

Obsah účinné látky v prostředku se vždy stanovuje kvantitativní chromatografií HPLC a vyjadřuje se ve hmotnostních procentech.

Zkoušky stability při skladování

Za účelem zjištění skladovatelnosti se vzorky jednotlivých prostředků uskladní v pevně uzavřených skleněných nádobách vždy při uvedené teplotě. Následně se vzorky zkoumají a porovnávají se s porovnávací hodnotou na začátku uložení (hodnota nula). Obsah účinné látky se uvádí jako relativní podíl, vztažený k hodnotě nula (v procentech).

Zkoušky chování při rozpouštění

Najednou se vnesou 2 g prostředku do 100 ml standardní vody D CIPAC, míchané magnetickým míchadlem počtem otáček přibližně 100/min. Zastaví se čas, který uplyne do chvíle, kdy se pevný produkt jako celek rozpadne popřípadě rozpustí.

b) Formulační pokusy

Pro formulační pokusy se používají tyto sloučeniny

sloučenina A Sethoxydim

sloučenina B Cycloxydim

sloučenina C 2-(1-(3-chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(tetra-

09.01.99

hydropyran-4-yl)-3-hydroxycyklohex-2-enon
sloučenina D 2-(1-(2-p-chlorfenoxypropyloxy)iminobutyl)-5-
(tetrahydrothiopyran-3-yl)-3-hydroxycyklohe-
xenon

Vynález objasňují, nijak však neomezují následující přík-
lady praktického provedení. Pocentza a díly jsou míněny hmot-
nostně, pokud není uvedeno jinak.

Příklady provedení vynálezu

Srovnávací příklad 1

Mísí se 51,4 g sloučeniny C (obsah 97 %) se směsí 1 dílu
uhličitanu sodného a 1 dílu hydrogenuhličitanu sodného (48,6 g)
v laboratorním mlýnu IKA (Typ M 20) po dobu 60 sekund. Směs je
ve vodě čiře rozpustná v průběhu méně než 5 minut. Obsah účinné
látky ve směsi je 49,3 %.

Příklad 1

Mísí se 51,4 g sloučeniny C (obsah 97 %) s metasilikátem
sodným (48,6 g) v laboratorním mlýnu IKA (Typ M 20) po dobu 60
sekund. Směs je ve vodě čiře rozpustná v průběhu méně než 5
minut. Obsah účinné látky ve směsi je 42 %.

Příklad 2

Způsobem podle příkladu 1 se mísí 51,4 g sloučeniny C
a 48,6 g dodekahydrátu trinatriumfosfátu. Obsah účinné látky
ve směsi je 46 %. Skladovatelnost při teplotě místnosti je 3
měsíce.

Porovnání vzorků je v tabulce.

Příklad číslo	Relativní obsah sloučeniny C po	
	1 měsíci %	3 měsících %
srovnávací	91	68
1	100	95
2	99	78

Srovnávací příklad 2

Rozpustí se 500 g sloučeniny C v 1000 g toluenu. Tento roztok se mísí s 58,5 g hydroxidu sodného v 650 g vody po dobu jedné hodiny. Po oddělení fází se homogenní vodná fáze oddělí a suší se v laboratorním granulátoru se zvířenou vrstvou při vstupní teplotě sušicího vzduchu 120 °C za získání granulátu. Obsah účinné látky ve směsi je 86,8 %. Granulát se ve vodě rozpouští velmi rychle a dokonale.

Srovnávací příklad 3

Rozpustí se 92,3 g sloučeniny D v 90 g toluenu. Tento roztok se mísí se 7,66 g hydroxidu sodného ve 100 g vody po dobu jedné hodiny. Po oddělení fází se homogenní vodná fáze oddělí, promyje se terc.-butylmethyletherem a suší se ve vakuové sušičce při teplotě 40 °C za získání pevného produktu. Tento pevný produkt má obsah účinné látky 87,1 % a rozpouští se při vnesení do vody velmi rychle a dokonale.

Srovnávací příklad 4

Extrahuje se 30% roztok sloučeniny D v toluenu 2,5%

roztokem hydroxidu sodného. Vodná fáze se oddělí a suší se ve vakuové sušičce při teplotě 70 °C za získání pevného produktu. Tento pevný produkt má obsah účinné látky 84,6 % a rozpouští se při vnesení do vody čiře v průběhu dvou minut.

Příklad 3

Protřepává se 50 ml 50% roztoku sloučeniny A v terc.-butylmethyletheru s roztokem 10,2 g natriummetasilikátu v 50 ml vody. Po oddělení vodné fáze se etherová fáze promyje 30 ml vody. Spojené vodné fáze se odpaří při teplotě 70 °C ve vakuu. Získaný pevný zbytek se ve vodě čiře rozpustí v průběhu dvou minut. Obsah účinné látky je 70 %.

Příklad 4

Extrahuje se 50 ml roztoku sloučeniny B (Cycloxydim) v Solvesso 150 (430 g/l) roztokem 17,7 g natriummetasilikátu v 85 ml vody. Po oddělení vodné fáze se organická fáze promyje 30 ml vody. Spojené vodné fáze se odpaří při teplotě 70 °C ve vakuu. Získaný pevný zbytek se ve vodě čiře rozpustí v průběhu dvou minut. Obsah účinné látky je 57 %.

Příklad 5

Mísí se směs hydrátu natriummetaborátu (48,6 g) a sloučeniny C (51,4 g) nejdříve v univerzálním mlýnu IKA (Typ M 20) a pak se postupně smísí se 7,2 ml vody. Takto získaná hmota se vytlačuje stolním vytlačovacím zařízením Korbex (Fitzpatrick Company Europe, Typ KAR 75) při velikosti síta 0,8 mm. Získaný granulát se suší při teplotě 60 °C. Obsah účinné látky je 55 %. Granulát se ve vodě dokonale rozpustí rychleji než za 4 minuty.

Příklad 6

Směs dodekahydrátu natriumfosfátu (58,9 g) a sloučeniny C (41,1 g) se způsobem podle příkladu 5 vytlačuje po přidání 3,8 ml vody. Obsah účinné látky je 52 %. Granulát se ve vodě čiře rozpustí v průběhu tří minut.

Příklad 7

Směs natriummetasilikátu (48,6 g) a sloučeniny C (51,4 g) se způsobem podle příkladu 5 vytlačuje po přidání 25 g vody. Obsah účinné látky je 45 %. Granulát se ve vodě čiře rozpustí v průběhu dvou minut.

Příklad 8

Směs sloučeniny C (72 %) a natriummetasilikátu (28 %) se mísí v univerzálním mlýnu IKA (Typ M 20) a natěstuje se přidáním celkem 22,5 g vody. Takto získaná hmota se vytlačuje způsobem podle příkladu 5 a získaný granulát se suší při teplotě 60 °C. Obsah účinné látky je 64 %. Granulát se ve vodě čiře rozpustí v průběhu dvou minut.

Příklad 9

Rozpustí se 217,5 g sloučeniny C ve 200 g toluenu. Tento roztok se míchá s 82,5 g natriummetasilikátu ve 300 g vody po dobu jedné hodiny. Po oddělení fází v dělicí nálevce se homogenní vodná fáze oddělí a suší se v laboratorním granulátoru se zvířenou vrstvou (Combi Coater, Fa. Niro Aeromatic) při vstupní teplotě sušicího vzduchu 120 °C za získání granulátu. Obsah účinné látky ve směsi je 64,2 %. Granulát se ve vodě rozpouští rychle a dokonale.

Příklad 10

Mísí se 16,0 g natriummetasilikátu ve 100 g vody a 84,82 g sloučeniny c. získá se vodný roztok, který se suší ve vakuové sušičce při teplotě 70 °C za získání pevného produktu. Obsah účinné látky je 73,7 %. Pevný produkt se při vnesení do vody rozpouští rychle a dokonale.

Příklad 11

Rozpustí se 79,8 g sloučeniny D ve 100 g toluenu. Tento roztok se míchá s roztokem 20,8 g natriummetasilikátu ve 100 g vody po dobu jedné hodiny. Po ustátí se vytvoří tři fáze. Obě spodní vodné fáze se oddělí v dělicí nálevce a suší se ve vakuové sušičce při vstupní teplotě vzduchu 70 °C za získání pevného produktu. Obsah účinné látky ve směsi je 78,7 %. Pevný produkt se ve vodě rozpouští rychle a dokonale.

Příklad 12

Rozpustí se 88,75 g sloučeniny D ve 100 g toluenu. Tento roztok se míchá s roztokem 11,6 g natriummetasilikátu ve 100 g vody po dobu jedné hodiny. Po ustátí se vytvoří tři fáze. Obě spodní vodné fáze se oddělí v dělicí nálevce a suší se ve vakuové sušičce při vstupní teplotě vzduchu 70 °C za získání pevného produktu. Obsah účinné látky je 88,4 %. Pevný produkt se ve vodě rozpouští rychle a dokonale.

Příklad 13

Dokonale se mísí sloučenina C (7,6 g) a sodná sůl Bentazonu (84,7 g, obsah přibližně 85 %) v univerzálním mlýnu IKA spolu s natriummetasilikátem (7,7 g) a posléze se zvlhčí 8,5

ml vody. Vytlačováním získané hmoty se získá granulát, který se v průběhu jedné minuty ve vodě čiře rozpouští. Obsah účinné látky (sloučeniny C) je 6.8 %.

Příklad 14

Podobně jako podle příkladu 13 se mísí 84,7 g sodné soli Bentazonu, 7,6 g sloučeniny C, 7,7 g natriummetaborátu a 6 ml vody a vytlačuje se. Získaný granulát se v průběhu jedné minuty ve vodě čiře rozpouští. Obsah účinné látky (sloučeniny C) je 6,5 %.

Tabulka

Výsledky zkoušek skladovatelnosti účinné látky v prostředcích za určité teploty a při době skladování 30 dnů. Udává se relativní obsah účinné látky v procentech se zřetelem na její výchozí obsah.

Příklad číslo	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
srovnávací 2	100	99	88	42
srovnávací 3	100	98	88	40
srovnávací 4	100	96	80	19
4	100	100	96	96
5	100	100	98	83
6	100	99	99	87
7	100	100	100	99
8	100	100	100	100
9	100	100	100	78
10	100	100	99	77
11	99	99	99	85
12	99	99	99	90

09.01.98

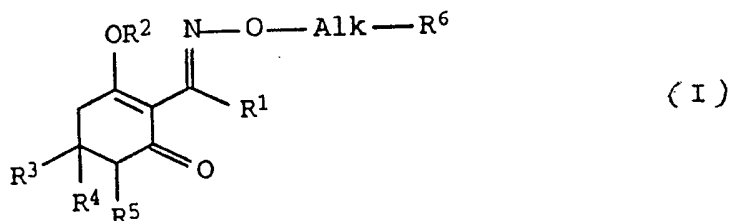
Průmyslová využitelnost

Cyklohexenonoximether ve směsi s vodou rozpustnou zásaditou solí kyseliny s hodnotou pKs větší než 5 pro výrobu stabilního pevného ve vodě rozpustného herbicidního prostředku.

09.01.98

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Stabilní pevný herbicidní prostředek, v y z n a č u-
j í c í s e t í m, že jako účinnou látku obsahuje cyklohe-
xenonoximether obecného vzorce I



kde znamená

- R¹ skupinu ethylovou nebo propylovou,
 R² atom vodíku nebo ekvivalent kationtu vhodného pro ze-
mědělství,
 R³ skupinu 2-(thioethyl)propylovou, tetrahydrothiopyran-
3-ylovou, tetrahydrothiopyran-4-ylovou, tetrahydropy-
ran-3-ylovou, tetrahydropyran-4-ylovou, 1-(methylthio)-
cyklopropylovou, 5-(iso-propyl)isoxazol-3-ylovou, 2,5-
dimethylpyrazol-3-ylovou, 2,4,6-trimethylfenylovou ne-
bo 2,4,6-trimethyl-3-butyrylfenylovou,
 R⁴ a R⁵ nezávisle na sobě atom vodíku, skupinu methylovou, met-
hoxycarbonylovou,
 Alk CH₂CH₂, CH₂CH(CH₃), CH₂CH=CH, CH₂CH=C(Cl) nebo
CH₂CH₂CH=CH,
 R⁶ atom vodíku, skupinu fenylovou, halogenfenylovou, di-
halogenfenylovou, fenoxyskupinu, halogenfenoxyskupinu
nebo dihalogenfenoxyskupinu,

a ve vodě rozpustnou zásaditou sůl kyseliny s hodnotou pKs
větší než 5, přičemž alkalické hydroxidy a uhličitany jsou vy-
loučeny.

2. Stabilní pevný herbicidní prostředek podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako účinnou látku obsahuje cyklohexenonoximether obecného vzorce I ze souboru zahrnujícího Sethoxydim, Cycloxydim, Clethodim, Tralkoxydim, Butroxydim, 2-(1,3-chlorallyloxy)iminopropyl)-5-(tetrahydropyran-4-yl)-3-hydroxycyklohex-2-enon, 2-(1-(2-p-chlorfenoxypropyloxy)iminobutyl-5-(tetrahydrothiopyran-3-yl)-3-hydroxycyklohex-2-enon nebo jejich směsi.

3. Stabilní pevný herbicidní prostředek podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako jako ve vodě rozpustnou zásaditou sůl obsahuje metaborát, fosfát, hydrogenfosfát, pyrofosfát, metasilikát, orthosilikát, tetraborát, sulfit, tripolyfosfát, polyfosfát, metafosfát, citrát, tetranatrium-EDTA, trinatriumnitrilotrioctovou kyselinu, guanidinaacetát, guanidinkarboxylát a směsi uvedených solí.

4. Stabilní pevný herbicidní prostředek podle nároku 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jako jako ve vodě rozpustnou zásaditou sůl obsahuje alkalický metaborát, alkalický tetraborát, alkalický a amonný metasilikát, trialkali-fosfát, triamoniumfosfát, alkalický a amonný hydrogenfosfát, alkalický pyrofosfát, alkalický tripolyfosfát, alkalický sulfit, alkalický polyfosfát, alkalický citrát, tetranatrium-EDTA, trinatriumnitrilotrioctovou kyselinu, guanidinkarboxylát, guanidinacetát nebo jejich směs.

5. Stabilní pevný herbicidní prostředek podle nároku 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje pří-davně formulační pomocná činidla.

6. Stabilní pevný herbicidní prostředek podle nároku 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje pří-

davně účinné látky k ochraně rostlin.

7. Stabilní pevný herbicidní prostředek podle nároku 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje hmotnostně

5 až 95 % cyklohexenonoximether obecného vzorce I,

5 až 95 % ve vodě rozpustné zásadité soli,

až 90 % formulačního pomocného činidla a

až 90 % přídatně účinné látky k ochraně rostlin.

8. Způsob výroby stabilního pevného herbicidního prostředku podle nároku 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se cyklohexenonoximether obecného vzorce I, ve vodě rozpustná zásaditá sůl, popřípadě formulační pomocné činidlo a popřípadě přídatně účinná látka k ochraně rostlin mísí, popřípadě rozmělnují a následně aglomerují nebo kompaktují.

9. Způsob výroby stabilního pevného herbicidního prostředku podle nároku 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se cyklohexenonoximether obecného vzorce I rozpouští v organickém rozpouštědle, extrahuje se vodným roztokem ve vodě rozpustné zásadité soli a následně se voda oddělí.

10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se prostředek po odstranění vody popřípadě rozmělnuje a posléze se aglomeruje nebo kompaktuje.

11. Způsob podle nároku 8 nebo 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se aglomerace provádí vytlačovací granulací, talířovou granulací, granulací ve zvířené vrstvě nebo granulací mícháním.

12. Použití stabilního pevného herbicidního prostředku po-

09.01.98

dle nároku 1 až 7 k potírání nežádoucích rostlin.

13. Způsob boje proti nežádoucím rostlinám v y z n a č u -
j í c í s e t í m , že se působí herbicidně účinným množ-
stvím stabilního pevného herbicidního prostředku podle nároku
1 až 7 na rostliny, na místo jejich růstu a/nebo na semena.