



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

61855

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 45 1, 9/20

Zgłoszono: 20.X.1966 (P 116 989)

Pierwszeństwo: 22.X.1965 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A 01 n, 9/20

Opublikowano: 5.I.1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Alexander Mitrowsky, Hugo Malz.

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen (Niemiecka Republika Federalna)

Środek chwastobójczy w postaci stałej

1

Przedmiotem wynalazku jest środek chwastobójczy, zawierający jako składnik czynny nową sól metyloamoniową kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego.

Znane jest stosowanie jako herbicydów niektórych soli kwasu 2,4 dwuchlorofenoksypropionowego, np. soli metali alkalicznych, soli alkiloamin i soli dwualkiloamin w postaci roztworów wodnych, np. z opisu patentowego austriackiego nr 217241, szwajcarskiego nr 327 191 i francuskiego nr 1 184 025.

Roztwory te wytwarza się z roztworów kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego i odpowiednich wodorotlenków metali alkalicznych albo amin użytych w stosunku stechiometrycznym, które następnie nastawia się na określone stężenie substancji czynnej. Dla otrzymania gotowej do użycia chwastobójczej cieczy do spryskiwania wytworzone roztwory rozcieńcza się wodą do pożądanego stężenia.

Środki chwastobójcze zawierające substancję czynną w postaci roztworu wykazują w praktyce znaczne niedogodności w porównaniu ze stałymi substancjami. Opakowanie i przewóz środków w postaci roztworów wodnych są kosztowniejsze i kłopotliwsze niż substancji stałych. Poza tym w okresie zimowym zachodzi niebezpieczeństwo zamarzania wodnych roztworów. Istnieje również możliwość krystalizacji substancji czynnych w niższych temperaturach, tym bardziej, że na ogół roztwory wodne substancji czynnych wytwarza się dla

2

handlu w postaci zagęszczonej, gdyż daje to oszczędność na kosztach przewozu.

Próby przyrządzania soli kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego w postaci stałej, nie dały praktycznego wyniku.

Sole metali alkalicznych kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego są silnie higroskopijne i dlatego nie dają się wyosobnić z roztworów wodnych.

Sole amin nie są wprawdzie higroskopijne, jednak nie dają się również łatwo wyosobnić, gdyż przy wytwarzaniu przez zobojętnienie technicznego kwasu za pomocą amin, otrzymuje się je w postaci oleju i mazi trudno poddających się krystalizacji. Nawet przy zastosowaniu czystego kwasu i bezwodnych organicznych rozpuszczalników udaje się otrzymać tylko oleje bardzo trudno krystalizujące. Również przy odparowywaniu roztworów wodnych takich soli aminowych otrzymuje się mazie, które bardzo powoli i tylko częściowo uzyskują postać krystaliczną.

Stwierdzono, że środek chwastobójczy w postaci stałej można otrzymać przy zastosowaniu jako substancji czynnej nowej soli metyloamoniowej kwasu α -(2,4-dwuchlorofenoksy)-propionowego o wzorze podanym na rysunku.

Wymienioną nową sól metyloamoniową kwasu α -(2,4-dwuchlorofenoksy)-propionowego wytwarza się prostym technicznie sposobem w postaci stałej nie tylko z czystego kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego, ale także z kwasu technicznego, któ-

ry zawiera różne zanieczyszczenia i który przeważnie otrzymuje się w stanie wilgotnym.

Łatwe otrzymywanie soli metyloamoniowej w postaci stałej jest nadspodziewane, zważywszy, że niemożliwe jest wytworzenie soli kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego, z amoniakiem lub z aminami takimi jak: metyloamina, dwumetyloamina, dwumetyloamina, trójmetyloamina albo z odpowiadającymi hydroksyalkilaminami, które krystalizowałyby dobrze z roztworów wodnych. Jeżeli takie wodne roztwory poddaje się odparowaniu to otrzymuje się oleje, które nie krystalizują zupełnie lub tylko częściowo.

Wyżej wymienionych soli nie udaje się również wytworzyć przy użyciu rozpuszczalników organicznych. Dotyczy to zwłaszcza użycia technicznego kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego, który również może być stosowany jako materiał wyjściowy do otrzymywania tych soli.

Sól metyloamoniową kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego otrzymuje się w postaci stałej poddając reakcji kwas i aminę w odpowiednim rozpuszczalniku, w stosunku stechiometrycznym i następnie wyodrębniając otrzymaną sól zwykłym sposobem z rozpuszczalnika.

Jako materiał wyjściowy można również stosować techniczny kwas 2,4-dwuchlorofenoksypropionowy, który zawiera na ogół jako zanieczyszczenia około 2% swoich izomerów i homologów, 0,2—1,5% części nie sublimujących i 1—5% wolnego 2,4-dwuchlorofenolu. Oprócz tego kwas techniczny zawiera wodę w ilości 2—10%.

Metyloaminę można użyć w postaci gazowej albo w postaci roztworu wodnego lub roztworu, w rozpuszczalnikach organicznych.

Korzystne jest stosowanie wody jako rozpuszczalnika. Można jednak stosować i rozpuszczalniki organiczne takie jak alkohole, np. metanol, izopropanol; eter, np. eter etylowy i dioksan; estry, np. octan etylu i octan butylu; węglowodory alifatyczne, np. benzyna, węglowodory alifatyczne chlorowane, np. czterochloroetan i węglowodory aromatyczne ewentualnie chlorowane, np. benzen, ksylen, chlorobenzen i dwuchlorobenzen.

Korzystnie sól metyloamoniową kwasu α -(2,4-dwuchlorofenoksy)-propionowego wytwarza się przez zobojętnienie wodnego roztworu metyloaminy kwasem 2,4-dwuchlorofenoksypropionowym w postaci stałej albo wodną zawiesinę tego kwasu, celowo nie odprowadzając ciepła zobojętnienia. Powstaje przy tym klarowny roztwór o temperaturze 30 do 80°C, z którego po ochładzaniu wytrąca się sól łatwą do wyodrębnienia. Otrzymane ługi macierzyste zawierające jeszcze znaczne ilości rozpuszczonej soli mogą być, np. użyte jako rozpuszczalnik dalszych partii surowców, co zapewnia oszczędny sposób pracy. Prócz tego wodne roztwory ługów macierzystych mogą być użyte do wytwarzania ciekłych herbicydów.

Przy użyciu rozpuszczalników organicznych można pracować zarówno w fazie jednorodnej jak i niejednorodnej. Metyloaminę można w tych przypadkach doprowadzać w stanie gazowym albo w roztworze lub zawiesinie kwasu. Sól do rozpuszczalnika można oddzielić przez oddestylowanie roz-

puszczalnika albo przez odsączenie lub odwirowanie jeżeli jest ona nierozpuszczalna w rozpuszczalniku.

Niezależnie od tego czy użyto czysty czy też techniczny kwas 2,4-dwuchlorofenoksypropionowy otrzymuje się zawsze bezpośrednio sypki proszek, który opakowany w sposób prosty za pomocą powszechnie stosowanej aparatury, ewentualnie po domieszananiu rozcieńczalnika, nadaje się do wysyłki bez szczególnych środków ostrożności.

Sól metyloamoniowa kwasu α -(2,4-dwuchlorofenoksy)-propionowego jest bezbarwnym proszkiem, który wyosobniony z wody posiada temperaturę topnienia 147—150°C. Przekrystalizowany z izopropanolu topnieje w temperaturze 150—152°C. Sól ta nie jest higroskopijna.

Sól metyloamoniową kwasu α -(2,4-dwuchlorofenoksy)-propionowego stosuje się w podobny sposób jak znane sole kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego do zwalczania chwastów takich jak *Stellaris* i *Galium* w kulturach zbóż takich jak pszenica, żyto, jęczmień, owies.

Środek chwastobójczy według wynalazku powinien mieć wysoką zawartość substancji czynnej, co przyczynia się zwłaszcza do uproszczenia przewozu. Na ogół zawartość czynnej soli metyloamoniowej wynosi 70—99% wagowych. Resztę mogą stanowić zanieczyszczenia pochodzące z kwasu technicznego. Zanieczyszczenia te nie posiadają niekorzystnych właściwości przy zastosowaniu mieszaniny jako środka chwastobójczego.

Jeżeli środek jest przeznaczony do zastosowania jako ciecz do spryskiwania, można do substancji czynnej dodać jeszcze rozpuszczalnych w wodzie rozcieńczalników, jak chlorek sodowy, chlorek potasowy i siarczan sodowy. Proszek do rozpylania może zawierać rozcieńczalniki w postaci stałej.

Wodne roztwory cieczy do spryskiwania wytwarza się na miejscu zastosowania przez rozpuszczenie preparatu w potrzebnej ilości wody. Gotowe do użytku cieczy do spryskiwania posiadają na ogół zawartość substancji czynnej, w odniesieniu do wolnego kwasu 0,1—15% wagowych, korzystnie 1—10%. Rozprowadzanie odbywa się powszechnie stosowanym sposobem przez spryskiwanie albo rozpylanie.

Zastosowana ilość wynosi na ogół 2—5 kg/ha w przeliczeniu na kwas 2,4-dwuchlorofenoksypropionowy.

Przyrządzenie środka w postaci stałej wytwarza się przez zmieszanie substancji czynnej według wynalazku ze zwykłymi stałymi rozcieńczalnikami, jak naturalne mączki skalne, np. kaolin, tlenek glinowy, talk i kreda albo z mączkami syntetycznymi, takimi jak wysokorozproszony kwas krzemowy i krzemiany. Stężenie substancji czynnej wynosi na ogół 0,1—10%, zwłaszcza 1—5% wagowych w przeliczeniu na wolny kwas. Zużycie wynosi na ogół 2—5 kg kwasu na hektar.

Przykład I. Do 50 ml około 25% wodnego roztworu metyloaminy dodaje się mieszając 100 g technicznego kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego o następującym składzie: 83,9% czystego kwasu, 5,2% izomerów i homologów kwasu, 0,8% składników nie dających się sublimować, 3,0% wolnego 2,4-dwuchlorofenolu, 7,1% wody.

Otrzymuje się roztwór klarowny, który nastawia się do wartości pH 7,5 do 8,5 przez dodatek aminy albo kwasu. Przy ochładzaniu roztworu, którego temperatura wynosi około 50–55°C wytrącają się bezbarwne kryształy, które odsąca się po około 5 godzinach w temperaturze około 15–20°C. Po wysuszeniu kryształków na powietrzu otrzymuje się około 55–65 g jasnoszarego, bezbarwnego proszku, o temperaturze topnienia 147–150°C. Te surowe kryształy posiadają następujący skład: 93,8% czystej soli metyloamoniowej kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego (=82,9% kwasu czystego), 2,9% izomerów i homologów kwasu, 0,1% pozostałości nierozpuszczalnej, 0,7% 2,4-dwuchlorofenolu 2,5% wody.

Przez rozpuszczenie w izopropanolu sól można oczyścić, przy czym otrzymuje się bezbarwne kryształy, o temperaturze topnienia 150–152°C. Analiza elementarna kryształów daje następujące wyniki: $C_{10}H_{13}O_3NCl_2$ (ciężar cząsteczkowy 266).

Obliczono:

C—45,20, H—4,88, O—18,10, N—5,26, Cl—26,70%

Otrzymano:

C—44,81 H—4,89, O—18,07, N—5,42, Cl—27,12%

Otrzymany produkt techniczny można stosować bezpośrednio jako środek chwastobójczy. Jeżeli ma on służyć do przygotowania roztworu wodnego cieczy do spryskiwania, to można dodać do niego sproszkowanego albo krystalicznego chlorku sodowego w ilości od 10–20% w odniesieniu do ostatecznej mieszaniny.

W podobny sposób można wytworzyć substancję czynną według wynalazku przez wkraplanie 33% roztworu wodnego metyloaminy do wodnej zawiesiny kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego. Wydajność substancji stałej zależy przy tym od stopnia rozcieńczenia i temperatury, przy której substancja została odsączona. Ług macierzysty otrzymany przy tym może znowu być użyty jako rozcieńczalnik. Wyżej opisaną sól można też wytworzyć wprowadzając gazową metyloaminę w ilościach stechiometrycznych do roztworów albo zawiesin kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego w rozpuszczalniku organicznym. Otrzymaną nierozpuszczalną sól można oddzielić od rozpuszczalników przez odsączenie albo przez odwirowanie. Jeżeli sól jest częściowo rozpuszczalna w rozpuszczalniku organicznym należy go po zobojętnieniu soli odparować. Otrzymana

przy tym sól nie różni się pod względem właściwości fizycznych od soli otrzymywanej w środowisku wodnym.

Sól metyloaminy można, np. także wytworzyć doprowadzając i przy tym mieszając około 0,6 kg gazowej albo skroplonej metyloaminy do ogrzanej do około 50°C zawiesiny składającej się z 4,7 kg kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego i 10 litrów chlorobenzenu przy czym temperaturę mieszaniny utrzymuje się w granicach 60–75°C. Aminy dodaje się tyle, aby wartość pH mieszaniny reakcyjnej wynosiła około 8,5 (między 7,5 i 9,5). Następnie mieszając, mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej i wydzieloną sól wyodrębnia z ługu macierzystego przez odsączenie na nuczcy albo przez odwirowanie. Po odparowaniu pozostałego chlorobenzenu w próżni otrzymuje się około 4,8–5 kg soli metyloaminy kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego o temperaturze topnienia 148–151°C.

Oddzielony ług macierzysty bez dalszego oczyszczania stosuje się w następnym cyklu przerobowym.

Wytworzone tym sposobem sole wykazują zawartość czystej soli metyloamoniowej kwasu 2,4-dwuchlorofenoksypropionowego w ilości 90–99% wagowych. Sole te można stosować jako środki chwastobójcze bezpośrednio albo zmieszane z rozpuszczalnymi solami albo też z rozcieńczalnikami w postaci stałej.

Przykład II. Próba po wzejściu.

W celu przyrządzenia środka chwastobójczego miesza się 1 część wagową substancji czynnej z tyłoma częściami wagowymi wody, aby stężenie końcowe odpowiadało pożądanemu stężeniu.

Tak przyrządzonym preparatem spryskuje się do orosienia rośliny poddane próbie, których wysokość wynosi 5–15 cm. Po trzech tygodniach określa się stopień zniszczenia roślin i określa go liczbami od 0 do 5,0, które mają następujące znaczenie: 0 — brak działania, 1 — pojedyncze lekkie miejsca oparzenia, 2 — wyraźne uszkodzenia liści, 3 — pojedyncze liście i łodygi obumarłe, 4 — roślina częściowo zniszczona, 5 — roślina całkowicie obumarła.

W następującej tablicy podano wyniki prób przy zastosowaniu substancji czynnej, środka według wynalazku oraz dla porównania soli potasowej kwasu α -(2,4-dwuchlorofenoksy)-propionowego w różnych stężeniach.

T a b l i c a
Próba po wzejściu

Substancja czynna	Stężenie substancji czynnej *)	Rośliny badane							
		Triticum	Avena	Hordeum	Gallum	Stellaria	Polygonum	Urtica	Sinapis
Kwas 2,4-dwuchlorofenoksypropionowy jako									
Sól potasowa (znana)	0,2	0	1	0	5	5	5	5	5
	0,1	0	0	0	5	5	5	5	5
	0,05	0	0	0	5	4	4	5	5
Sól metyloamoniowa	0,2	0	0	0	5	5	5	5	5
	0,1	0	0	0	5	5	5	5	5
	0,05	0	0	0	5	4–5	4	4–5	5

*) w % wagowych w przeliczeniu na kwas α -(2,4-dwuchlorofenoksy)-propionowy.

Zastrzeżenie patentowe

Środek chwastobójczy w postaci stałej, **znamienny**
tym, że zawiera sól metyloamoniową kwasu alfa-

-(2,4-dwuchlorofenoksy)-propionowego jako sub-
stancję czynną.

