(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

202 230

Int.Cl.3

3(51) A 01 N 25/02

A 01 N 43/58

A 01 N 47/10

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2319 948 P3027959.5

07.09.83 DE

(71)siehe (73)

KLEUSER, DIETER, DR.; PAWLICZEK, JOSEF BERND, DR.; OESER, HEINZ-GUENTER, DR.; DE; BASF AG, LUDWIGSHAFEN, DE INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 59383/11/32 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24 (72)

(73)

(54)HERBIZIDE MITTEL

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Mittel auf der Grundlage einer Lösung eines Pyridazonderivats und eines Biscarbamats, enthaltend eine Lösung der Wirkstoffe in einem Säureamid der allgemeinen Formel, in der R¹ einen Alkylrest mit bis zu 8 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch Methyl oder Äthyl substituierten Phenylrest und R², R³ je einen Alkylrest mit zusammen bis zu 8 C-Atomen bedeuten und das Säureamid insgesamt 8 bis 15 C-Atome enthält. Formel

231994 8 -1-

"Herbizide Mittel

25

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die neuen Herbizide können in der Landwirtschaft als Unkrautbekämpfungsmittel angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, 1-Phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazon-(6)

(Chloridazon) als Herbizid zu verwenden (DE-PS 1 105 232,

GB-PS 871 674). Es ist ferner bekannt, das 3-Methoxycarbonylaminophenyl-N-(3'-methyl-phenyl)-carbamat (Phenmedipham) als Herbizid zu verwenden (DE-PS 1 567 151,

GB-PS 1 173 753). Es ist ferner bekannt, eine Mischung aus

Chloridazon und Phenmedipham als Herbizid zu verwenden
(DE-PS 1 642 216). Es ist ferner bekannt, Chloridazon in

N-Methylpyrrolidon zu lösen (DE-PS 1 216 010). Ferner ist
es bekannt, die Mischung aus Chloridazon und Phenmedipham
in einer Mischung aus N-Methylpyrrolidon und Morpholin zu
lösen (DE-PS 1 642 216).

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums von herbiziden Wirkstoffen kann man zur Herstellung einer Mischung zwei oder mehrere Formulierungen von zwei oder mehr Einzelwirkstoffen in einem Gefäß mischen (Tankmischung) oder in einer Fertigformulierung die Mischung der Wirkstoffe verwenden.

Eine Tankmischung ist die auf die Anwendungskonzentration eingestellte wäßrige Verdünnung aus der Mischung der
beiden Formulierungen der beiden Wirkstoffe, die in Form
eines Emulsionskonzentrats (flüssig), als Suspensionskonzentrat (Flowable) (flüssig-fest) oder als Spritzpulver
(Wettable Powder) (fest) vorliegen können. Bei solchen
Tankmischungen bereitet die Mischverträglichkeit der

15

20

25

Formulierungsart durch die chemisch-physikalischen Eigenschaften eines Wirkstoffes bedingt ist, bestimmen diese Eigenschaften die Auwahl der Lösungsmittel und der Hilfsstoffe, z.B. Emulgatoren, Dispergiermittel, Netzmittel. Bei zwei unterschiedlichen, ja selbst bei gleichen Formulierungsarten kann es deshalb zu Unverträglichkeiten in der Tankmischung kommen. Die Folgen sind u.a. Aufrahmung, Koagulation, Aggregation, Ausfällung, die es unmöglich machen, die Mischung auszubringen (zu verspritzen).

Bei einer Fertigformulierung einer Mischung geht man dagegen von einer Formulierung mit mindestens zwei Wirkstoffen aus, die zusammen, als Emulsionskonzentrat, als Suspensionskonzentrat (Flowable) oder als Spritzpulver (Wettable Powder) formuliert, vorliegen können. Diese Formulierungen können durch Verdünnung mit Wasser direkt in Spritzbrühen mit der gewünschten Anwendungskonzentration überführt werden. Dabei ist prinzipiell jede Kombination von verschiedenen Wirkstoffarten möglich. Die Formulierung zweier oder mehrerer Wirkstoffe nach einer Formulierungsart wird jedoch durch Unterschiede beispielsweise in den Löslichkeiten, den Schmelzpunkten, den spezifischen Gewichten sowie in der Stabilität erheblich beeinflußt bzw. unmöglich gemacht. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, ein geeignetes, einheitliches Hilfsstoffsystem, wie Emulgatoren, Netzmittel oder Dispergiermittel für die zu mischenden Wirkstoffe zu finden.

Als besonders schwierig erweist sich hierbei die Flüssigformulierung (Emulsionskonzentrat) zweier oder auch
mehrerer fester Wirkstoffe, die extrem unterschiedliche
Löslichkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln aufweisen,
wobei zusätzlich aus Gründen der Stabilität einer der
Wirkstoffe die Auswahl der Lösungsmittel schon von vorne-

Therein sehr begrenzt sein kann. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Emulsionsstabilität solcher Mischungen, da z.B. die Kristallisationsneigung der verschiedenen Wirkstoffe in den Spritzbrühen aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten bei der Anwendung (Spritzung) störend wirken kann. Die Kristalisationsneigung der Wirkstoffe wird erhöht, je besser die Lösungsmittel in Wasser löslich sind, weil sich bei der Verdünnung dieser Lösungsmittel mit Wasser keine Emulsion sondern eine wäßrige Lösung bildet, in der die Wirkstoffe nicht mehr löslich sind und daher zur Auskristallisation neigen. Die genannten Schwierigkeiten treten insbesondere bei den bekannten herbizid gut wirksamen Mischungen von Chloridazon mit Phenmedipham auf (DE-PS 1 642 216). Gegenstand der vorliegenden Erdindung sind daher flüssige Herbizidmischungen in Form stabiler Emulsionskonzentrate (EC) von Pyridazonderivaten mit Biscarbamaten in einem Lösungsmittel.

Die Pyridazonderivate lassen sich nur in extrem polaren, 20 für EC-Formulierungen wenig geeigneten Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und Dimethylsulfoxid in ausrechender Menge lösen, während Biscarbamate zwar sehr gut löslich aber extrem instabil in den genannten Lösungsmitteln sind, und nur in Isophoron oder Cyclohexa-25 non ausreichend stabil formulierbar sind, wobei diese Lösungsmittel Pyridazonderivate aber nicht oder kaum lösen und daher für diese Verbindungen ungeeignet sind. Mischungen aus beiden Lösungsmittelarten sind zwar prinzipiell möglich, doch muß dabei der Anteil an der polaren Kompo-30 nente so hoch gewählt werden, daß man wieder in den Bereich mangelnder Stabilität der Biscarbamate oder der schlechten Löslichkeit der Pyridazonderivate gerät.

5

Tabelle 1:

Beispiele für Löslichkeit von Chloridazon und einem Biscarbamat

5 Substanz 1: Chloridazon

10

Substanz 2: Biscarbamat -

15 H₅C₂O-C-NH O C1

20

Isophoron 6,0 33,7 1,2 Cyclohexanon 7,0 35,0 3-4 N-Methylpyrrolidon 22,5 30,8 100 Dimethylsulfoxid 29,3 55,3 100 Dimethylformamid 22,1 47,2 100	r T (lösung bei Deratur (F	nz in 100 g i Raumtem-	des Lösungsmittels (%) Gew.% Lösungs- mittel in Wasser (%)
N-Methylpyrrolidon 22,5 30,8 100 Dimethylsulfoxid 29,3 55,3 100	Isophoron	6,0	33,7	1,2
Dimethylsulfoxid 29,3 55,3 100	Cyclohexanon	7,0	35,0	3-4
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	N-Methylpyrrolidon	22,5	30,8	100
Dimethylformamid 22,1 47,2 100	Dimethylsulfoxid	29,3	55,3	100
	Dimethylformamid	22,1	47,2	100

25

In der Tabelle 2 wird die Wirkstoffstabilität der oben genannten Substanz 2 in verschiedenen Lösungsmitteln als Beispiel aufgeführt. Die Substanz 1 zeigt in diesen Lösungsmitteln hinsichtlich der Stabilität keine Schwie-

rigkeiten. Die Konzentration an Wirkstoff war bei diesen Untersuchungen 0,002 molar. Die Analyse wurde mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) durchgeführt.

5

Tabelle 2: Wirkstoffstabilität der Substanz 2 (Biscarbamat)

	Lösungsmittel	Temperatu	r Abbau in Abhängigke	eit von der Zeit
10	N-Methylpyr- rolidon (rein	30°C	Wirkstoffgehalt Gew.%	100 96,7 76,3
	0,05 % H ₂ 0)		Abbauzeit (min)	5 30 210
		50°C	Wirkstoffgehalt (%)	92,3 76,5 52,8
•			Abbauzeit (min)	5 20 60
15	Dimethylfor- mid (technisch)	50°C	Wirkstoffgehalt (%) Abbauzeit (min)	99,5 98,1 95,5 5 20 60
		70°C	Wirkstoffgehalt (%)	98,5 87,2 57,4
		•	Abbauzeit (min)	7 30 63
		80°c	Wirkstoffgehalt (%)	85,4 54,7 32,9
	e e e e e e e e e e e e e e e e e e e		Abbauzeit (min)	7 23 37
20	Isophoron	80°C	Wirkstoffgehalt (%)	
			Abbauzeit (Std)	24

Berücksichtigt man, daß Formulierungen durchaus über einen Zeitraum von 1 - 2 Jahren bei Temperaturen von 30 bis 40°C lagerstabil sein sollen, so verdeutlichen die obengefundenen Daten die Schwierigkeit, eine Fertigformulierung aus Pyridazonen mit Biscarbamaten herzustellen. Eine weitere, ebenfalls zu beachtende Schwierigkeit liegt in der Auswahl eines geeigneten Hilfsmittelsystems, wie Emulgatoren und Netzmitteln, das die Stabilität der Biscarbamate nicht zusätzlich negativ beeinflussen darf.

30

So zeigt die Fertigformulierung, die in der DE-PS 1 642 216 unter Beispiel 6/I aufgeführt ist und das wenig geeignete

"N-Methylpyrrolidon neben Morpholin enthält, ein schlechtes Laberstabilitätsverhalten.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zweier Formulierungen mit den Wirkstoffen Chloridazon (Substanz 1) und Phenmedipham als Beispiele zusammgengefaßt.

Es wurde der Abbau des Phenmedipham bei verschiedenen Temperaturen verfolgt.

10

15

20

25

35	30	20	15	10	5
Tabelle 3: Wirks	1rkstoffabbau	toffabbau in Formulierungen			
Rezeptur (g/1)		Temperatur	Phenmed Zeit	Phenmedipham-Abbau Wirkstoffgehalt	
50 Phermedipham	pham	Rt	4 Wochen	79,5 %	
<pre>150 Chloridazon 200 Netzmittel¹⁾ 50 Emulgiermittel²⁾</pre>	$egin{array}{c} { m zon} \\ { m ell} \end{array} ight) \ { m mittel}^2)$	50 ₀ c	4 Wochen	4,8 %	
ad 1000 g D1	ad 1000 g Dimethylformamid				
167 Chloridazon	zon	50°C	1 Stunde	30,8 %	
83 Phenmedipham	pham			•	•
300 N-Methylpyrrolldon	pyrrol1don		2 Stunden	16,4 %	
24 Morpholin			3 Stunden	12,8 %	
100 Emulgiermitt	$mittel^{2})$				
326 Cyclohexanon- Destillations- rückstände	anon- tions- de	70 ₀ c	1 Stunden 2 Stunden	3,21 % total abgebaut	
vgl. DE-PS 16 42 Beispiel 6/I	6 42 216,				·

1) ethoxyllertes Isooctylphenol

2) ethoxyllertes Rizinusöl

Eine deutliche Verbesserung der Stabilität des Phenmediphams erhält man zwar durch eine Mischung aus Dimethylformamid und Isophoron anstelle des Dimethylformamids allein (Wirkstoffgehalt nach 4 Wochen bei 50°C ca.

5 60 %), doch ist diese keinesfalls ausreichend für praktische Zwecke.

Auf Grund der oben gefundenen Daten sollten also für eine Fertigformulierung Lösungsmittel verwendet werden, die folgende Bedingungen erfüllen:

- a) geringe Wasserlöslichkeit (= geringe Kristallisationsneigung der Wirkstoffe)
- b) gute Biscarbamatstabilität
- 15 c) relativ gutes Lösungsvermögen für Pyridazonderivat und Biscarbamat

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von herbiziden

Mitteln in Form von Lösungen mit verbesserter Stabilität
der Wirkstoffe gegen Zersetzung beim Aufbewahren der
Lösungen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue Herbizide in Form von Lösungen mit verbesserter Stabilität gegen Zersetzung bereitzustellen.

Es wurde gefunden, daß eine flüssige Herbizidmischung auf der Grundlage eines Pyridazonderivats und eines Biscarbamats die obengenannten Bedingungen erfüllt, wenn sie eine Lösung der Wirkstoffe in einem Säureamid der allgemeinen Formel

_ 9 _

- enthält, in der R¹ einen Alkylrest mit bis zu 8 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch Methyl oder Äthyl substituieren Phenylrest und R², R³ je einen Alkylrest mit zusammen bis zu 8 C-Atomen bedeuten und das Säureamid-insgesamt 8 bis 15 C-Atome enthält. Beispiele von Säureamiden sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt. Bestimmt wurden die Löslichkeiten der Substanzen 1 (Chloridazon) und 2 (Biscarbamat) wie sie in Tabelle 1 aufgeführt sind, sowie die Wasserlöslichkeit der Lösungsmittel.
- Die Herstellung der in Tabelle 4 aufgeführten Amide erfolgte in bekannter Weise durch die Umsetzung der Säurechloride mit den entsprechenden Aminen unter Zusatz von Hilfsbasen.

20

25

10

15

20

F Tabelle 4: Löslichkeiten der Substanzen 1 und 2 in Säureamiden bei Rt

25

30

35

Wasserlöslichkeit der Lösungsmittel (%) (Chloridazon) (Biscarbamat) Substanz 1 Substanz 2 Löslichkeit in (%)

Strukturformel

 cH_3

 CH_{2}

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$CH_{3}$$

12,2

$$H_{5-C-N}$$

10

15

20

25

30

35

r Tabelle 4 Forts.

Wasserlöslichkeit der Lösungsmittel (%) Löslichkeit in (%) Substanz 1 Substanz 2 (Chloridazon) (Biscarbamat)

Strukturformel

Nr.

Ŋ

10,8

9

9,6

10,4

0=

 ∞

10

15

20

25

30

Tabelle 4 Forts.

Strukturformel

Nr.

35

Wasserlöslichkeit der Lösungsmittel (%) Löslichkeit in (%) Substanz 1 Substanz 2 (Chloridazon) (Biscar-bamat)

29,1

9

10

8,3

0

10

15

20

25

30

35

Wasserlöslichkeit der Lösungsmittel (%) Löslichkeit in (%) Substanz 1 Substanz 2 (Chloridazon) (Biscar-bamat)

Nr. Strukturformel

Tabelle 4 Forts.

Pyridazondervate sind beispielsweise Chloridazon, 5-Amino-4-brom-2-phenyl-3(2H-)pyridazinon. Biscarbamate sind beispielsweise Phenmedipham, (3-Chlor-4-fluorphenyl)-carbaminsäure-3[(ethoxycarbonyl)amino]phenylester; (3,4-Tri-fluorphenyl)carbaminsäure-3-[(ethoxycarbonyl)amino]phenylester.

Da die Löslichkeit von festen Wirkstoffen in Emulsionskonzentraten auch bei niedrigeren Temperaturen, beispielsweise bis -5°C, gewährleistet sein sollte, kann es aus Kältestabilitätsgründen nötig sein, bei einigen der in Tabelle 4 aufgeführten Lösungsmitteln polare Zusatzlösungsmittel in einer Menge bis zu 10 bis 15 % (Gew.%) zuzusetzen. Als günstigstes Lösungsmittel erwies sich hierbei das Dimethylsulfoxid.

Als Emulgatoren werden die im Pflanzenschutz üblichen nichtionogenen bzw. anionaktiven Produkte eingesetzt. Solche Emulgatoren sind beispielsweise ethoxyliertes Rizinusöl, Ca-Salz der Dodecylbenzolsulfonsäure, ethoxyliertes Ölsäuremonoäthanolamid, ethoxyliertes Isooctylphenol. Netzmittel sind beispielsweise ethoxyliertes Octylphenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenolpolyglykolether.

Die flüssigen Herbizidmischungen gemäß der Erfindung enthalten beispielsweise 80 bis 150 g Pyridazonderivat je Liter Flüssigkeit, insbesondere 100 bis 120 g pro Liter. Die flüssigen Herbizidmischungen gemäß der Erfindung enthalten ferner beispielsweise 50 bis 100 g Biscarbamat pro Liter Flüssigkeit, insbesondere 70 bis 90 g pro Liter. Sie enthalten beispielsweise 30 bis 100 g Emulgiermittel je Liter Flüssigkeit, insbesondere 40 bis 60 g je Liter. Sie enthalten ferner beispielsweise 50 bis 120 g Netzmit-

10

15

20

25

- 15 -

tel je Liter Flüssigkeit, insbesondere 90 bis 110 g je Liter.

Beispiel 1:

5

(

In der folgenden Tabelle sind die Stabilitätsuntersuchungen von Phenmedipham bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Zeit zusammengefaßt. Es wurden 500 mg technischer Wirkstoff in 25 ml Lösungsmittel gelöst, die Lösungen bei der entsprechend gewählten Temperatur 24 Stunden gelagert und der Restwirkstoffgehalt analytisch mit Hilfe der HPLC-Methode bestimmt.

15

10

20

25

35	25 30	20	15	10
rabelle 5	101			
Lösungsmittel	ittel	Restwi Temperatur	drkstoff an Ir Zelt	Restwirkstoff an Phenmedipham eratur Zeit Wirkstoffgehalt
Isophoron	U	50°C 70°C	24 Std. 24 Std.	99,3 %
Dimethylformamid	formamid	50°c 70°c	24 Std. 24 Std.	9,3 % n.n. (nicht nachweisbar)
2-Äthylhe (Nr. 9 au	2-Athylhexancarbonsäureamid (Nr. 9 aus Tabelle 4)	50°C 70°C	24 Std. 24 Std.	98,1 % 98,0 %
N, N-Dipropyl (Nr. 7 aus T	N,N-Dipropylbuttersäureamid (Nr. 7 aus Tabelle 4)	50°C 70°C	24 Std. 24 Std.	100,00%
N,N-Diathyl-carbonsaurea	N,N-Diäthyl-3-methyl-benzol- carbonsäureamid (Nr. 11 aus Tabelle 4)	50°C 70°C	24 Std. 24 Std.	95,5 %

Ausführungsbeispiele

Beispiel 2

*

10

15

20

25

5 Es wurde ein Emulsionskonzentrat folgender Zusammensetzung hergestellt:

120 g/l Chloridazon

80 g/l Phenmedipham

100 g/l Dimethylsulfoxid

100 g/l Netzmittel (Isooctylphenol x 5,7 E0 (Ethylenoxid))

50 g/l Emulgiermittel (Isooctylphenol x 25 PO (Propylenoxid) x 40 EO)

ad 1000 ml 2-Athylhexancarbonsäure-N,N-dimethylamid

Die Lagerung dieses Emulsionskonzentrates bei 50°C für 4 Wochen zeigte nur einen geringfügigen Abbau des Phenmediphams.

Die Prüfung der Emulsionsstabilität einer durch Verdünnung des Emulsionskonzentrats mit Wasser hergestellten 0,5 oder 2,0% igen wäßrigen Emulsion über einen Zeitraum von 6 Stunden bei Raumtemperatur zeigte 0,4 bis 0,6 ml Bodensatz.

Beispiel 3

Entsprechend dem Beispiel 2 wurde ein Emulsionskonzentrat hergestellt, dem jedoch noch zusätzlich 3 g/l N-Isopropylsulfaminsäure zugesetzt wurde. Die Lagerung bei 50° C über 4 Wochen zeigte keinen Abbau der Biscarbamates Phenmedipham.

Beispiel 4

Es wurde ein Emulsionskonzentrat folgender Zusammensetzung hergestellt:

5

100 g/l Chloridazon

75 g/l Phenmedipham

100 g/l Netzmittel (Isooctylphenol x 5,7 EO (Ethylenoxid))

10

50 g/l Emulgiermittel (Isooctylphenol x 25 PO (Propylenoxid) x 40 EO)

1 g/l Bromessigsäure

ad 1000 ml N,N-Diäthyl-3-methyl-benzolcarbonsäureamid

Die Stabilitätsuntersuchung des Phenmedipham bei Lagerung der Formulierung bei 50°C über einen Zeitraum von einem halben Jahr zeigte keinen Abbau.

Beispiel 5

20

Es wurde ein Emulsionskonzentrat folgender Zusammensetzung hergestellt:

120 g/l Chloridazon

25

80 g/l (3-Chlor-4-fluorphenyl)carbaminsäure-3 (ethoxy-carbonyl)amino-phenylester (Substanz 2 aus Tabelle 1)

100 g/l Dimethylsulfoxid

100 g/l Netzmittel (Isooctylphenol x 5,7 E0 (Ethylenoxid))

30

50 g/l Emulgiermittel (Isooctylphenol x 25 PO (Propylenoxid) x 40 EO)

3 g/l N-Isopropylaminsäure

ad 1000 ml 2-Äthylhexancarbonsäure-N,N-dimethylamid

Nach vierwöchiger Lagerung bei 50°C zeigte sich kein Biscarbamatabbau.

Die Überprüfung der Emulsionsstabilität einer 0,5 oder 2,0 %igen wäßrigen Emulsion zeigte nach 6 Stunden bei Raumtemperatur geringfügig Bodensatz.

Beispiel 6

Entsprechend dem Beispiel 4 wurde ein Emulsionskonzentrat aus Chloridazon und Phenmedipham hergestellt, jedoch anstelle des N,N-Diäthyl-3-methyl-benzolcarbonsäureamids Dimethylformamid eingesetzt. Nach halbjähriger Lagerung der Formulierung bei 50°C zeigte sich hierbei ein Wirkstoffabbau des Phenmedipham von 36 %.

15

20

Ţ

3

25

* Erfindungsanspruch

Herbizide Mittel auf der Grundlage einer Lösung eines Pyridazonderivates und eines Biscarbamats, gekennzeichnet durch eine Lösung der Wirkstoffe in einem Säureamid der allgemeinen Formel

in der

 ${\ensuremath{\mathbb{R}}}^1$ einen Alkylrest mit bis zu 8 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch Methyl oder Äthyl substituierten Phenylrest und

 ${\rm R}^2$, ${\rm R}^3$ je einen Alkylrest mit zusammen bis zu 8 C-Atomemen bedeuten und das Säureamid insgesamt 8 bis 15 C-Atomementhält.

20

5

10

15

25