



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 263 221 A5

 4(51) A 01 N 47/20
 A 01 N 47/22
 A 01 N 25/30

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

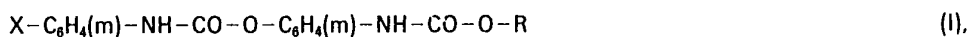
(21)	AP A 01 N / 301 321 5	(22)	31.03.87	(44)	28.12.88
(31)	No8604904	(32)	02.04.86	(33)	FR

(71) siehe (73)
 (72) Darchy, Francois, FR
 (73) Rhone-Poulenc Agrochimie, 69009 Lyon, FR
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Flüssige herbicide Zusammensetzungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

(55) neuartige wäßrige herbicide Zusammensetzung, gute biologische Aktivität, billiger und sicherer als Zusammensetzungen mit organischen Lösungsmitteln, keine Düsenverstopfung durch Kristallbildung

(57) Die Erfindung betrifft flüssige herbicide Zusammensetzungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Erfindungsgemäß enthalten die flüssigen herbiciden Zusammensetzungen auf der Basis von Biscarbamat, die insbesondere für die Unkrautvernichtung bei Rübenkulturen geeignet sind, ein Biscarbamat der Formel (I)

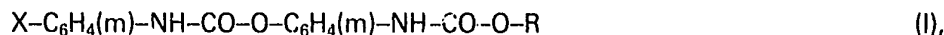


wobei bedeuten:

- (m), daß der aromatische Rest ein m-Di-yl-Rest ist,
 - X Wasserstoff oder C₁₋₃-Alkyl und
 - R C₁₋₃-Alkyl,
- in einer Menge von
- 10 bis 50 Ma.-%, sowie
 - 20 bis 60 Ma.-% Pflanzenöl,
 - 5 bis 40 Ma.-% mindestens eines grenzflächenaktiven Mittels mit emulgierenden und dispergierenden Eigenschaften und
 - 20 bis 60 Ma.-% Wasser.

Patentansprüche:

1. Flüssige herbicide Zusammensetzungen auf der Basis von Biscarbamat, **gekennzeichnet durch** ein Biscarbamat der Formel (I)



wobei bedeuten:

— (m), daß der aromatische Rest ein m-Di-yl-Rest ist,

— X Wasserstoff oder C₁₋₃-Alkyl und

— R C₁₋₃-Alkyl,

in einer Menge von

— 10 bis 50 Ma.-%, sowie

— 20 bis 60 Ma.-% Pflanzenöl,

— 5 bis 40 Ma.-% mindestens eines grenzflächenaktiven Mittels mit emulgierenden und dispergierenden Eigenschaften und

— 20 bis 60 Ma.-% Wasser.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** Phenmedipham als Biscarbamat.
3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, **gekennzeichnet durch** Leinöl, Sonnenblumenöl, Rüböl oder Sojaöl als Pflanzenöl.
4. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **gekennzeichnet durch** Rüböl oder Sojaöl als Pflanzenöl.
5. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **gekennzeichnet durch** den Gehalt von 0,01 bis 5% Heteropolysaccharid-Biopolymer.
6. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **gekennzeichnet durch** den Gehalt an einem Biopolymer, das durch Fermentation von Kohlenhydraten mit Xanthomonas-Bakterien erhältlich ist.
7. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **gekennzeichnet durch** ein Gemisch von mindestens zwei grenzflächenaktiven Mitteln, wobei das eine dispergierende und das andere emulgierende Eigenschaften aufweist.
8. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das grenzflächenaktive Mittel mit emulgierenden Eigenschaften unter Alkylphenolen, Polyalkylphenolen oder polyethoxylierten Polyaryalkylphenolen, polyethoxylierten aliphatischen Alkoholen, polyethoxylierten Fettsäureestern, polyethoxylierten Anhydrosorbitestern, Polyoxypropylenglycolen, polyethoxylierten Polyoxypropylenglycolen, Alkylenoxid-Copolymeren und Estern dieser Polyether ausgewählt wird.
9. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das grenzflächenaktive Mittel mit dispergierenden Eigenschaften unter Polyacrylsäure-, Ligninsulfonsäure-, Phenolsulfonsäure- oder Naphthalinsulfonsäuresalzen, polyethoxylierten Fettsäuren und ihren Salzen, polyethoxylierten Fettsäureaminen und ihren Salzen, Alkylbenzolsulfonaten und Alkyl-naphthalinsulfonaten, Sulfobernsteinsäureester-Salzen, Taurinderivaten und insbesondere Alkyltauraten, Phosphorsäure-Mono- oder -Diestern von polyethoxylierten Di- und Triphenylethylphenolen ausgewählt wird.
10. Verfahren zur Herstellung der flüssigen herbiziden Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **gekennzeichnet durch** Vermischen der festen und/oder flüssigen Bestandteile in an sich bekannter Weise.
11. Verwendung der flüssigen herbiziden Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie bei Rübenkulturen in Form einer durch Verdünnung mit Wasser erhältlichen Brühe eingesetzt werden.
12. Verwendung nach Anspruch 11, **gekennzeichnet durch** Anwendung einer Zusammensetzung mit einem Gehalt an einem Biscarbamat der Formel (I) in einer Menge von 1 bis 10 g/l und vorzugsweise von 1,1 bis 6 g/l.
13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, **gekennzeichnet durch** die Anwendung von 150 bis 2000 g/ha und vorzugsweise 250 bis 1000 g/ha Biscarbamat der Formel (I).

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft flüssige herbicide Zusammensetzungen auf der Basis von m-Biscarbamat als Wirkstoff und insbesondere in Form einer Dispersion des Wirkstoffs in einer organisch-wässrigen Emulsion.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Unter m-Biscarbamat werden Herbicide der folgenden Formel (I) verstanden



wobei bedeuten:

- (m), daß der aromatische Rest ein m-Di-yl-Rest ist,
- X Wasserstoff oder C_{1-3} -Alkyl und
- R C_{1-3} -Alkyl.

Typische Beispiele für Herbicide dieser Familie sind Phenmedipham (Verbindung der Formel (I), in der $\text{X} = \text{R} = \text{CH}_3$) und Desmedipham (Verbindung der Formel (I), in der X Wasserstoff und R Ethyl sind.) Diese Produkte sind insbesondere für die Unkrautvertilgung in Rübenkulturen nach dem Auflaufen geeignet.

Diese Verbindungen und insbesondere Phenmedipham werden im allgemeinen in Form von emulgierbaren Konzentraten verwendet, die einerseits ein organisches Lösungsmittel und andererseits ein grenzflächenaktives Mittel enthalten. Diese Hilfsmittel werden als notwendig erachtet, da ohne ihnen das Phenmedipham bei der Anwendung zur Kristallisation neigt, wodurch es nicht in die Pflanzen eindringen und seine herbicide Wirkung ausüben kann.

Bisher ist die Möglichkeit von wässrigen Phenmedipham-Emulsionen zwar angedeutet worden (FR-A-1 536 108, USSR-A-671 798 und EP-A-102 003), stabile wässrige Zusammensetzungen mit guter biologischer Aktivität standen jedoch bisher nicht zur Verfügung.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung konzentrierter wässriger Biscarbamatzusammensetzungen und insbesondere Phenmediphamzusammensetzungen, die insbesondere im allgemeinen billiger und sicherer sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wässrige konzentrierte Phenmediphamzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die bei ihrer Verdünnung mit Wasser zu Brühen mit einer guten biologischen Aktivität führen, d. h. mit einer herbiciden Wirkung der gleichen Größenordnung, wie die von Brühen aus bekannten emulgierbaren Konzentraten.

Bei der Verdünnung mit Wasser sollten die erfindungsgemäßen konzentrierten wässrigen Phenmediphamzusammensetzungen keine Phenmediphamkristalle bilden, die größer als $40 \mu\text{m}$ sind, da Mikrokristalle mit einer Größe über $40 \mu\text{m}$ die Düsen der Zerstäubungsvorrichtungen verstopfen können.

Ferner sollte die konzentrierten wässrigen Zusammensetzungen eine gute zeitliche physikochemische Stabilität aufweisen. Die Aufgaben werden anspruchsgemäß gelöst durch flüssige herbicide Zusammensetzungen auf der Basis von Biscarbamat der Formel (I)



wobei bedeuten:

- (m), daß der aromatische Rest ein m-Di-yl-Rest ist,
- X Wasserstoff oder C_1-C_3 -Alkyl und
- R C_1-C_3 -Alkyl,

in einer Menge von

- 10 bis 50 Ma.-%, sowie
- 20 bis 60 Ma.-% Pflanzenöl, d. h. Öl aus ölhaltigen Samen,
- 5 bis 40 Ma.-% mindestens eines grenzflächenaktiven Mittels mit emulgierenden und dispergierenden Eigenschaften und
- 20 bis 60 Ma.-% Wasser.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise Phenmedipham als Biscarbamat der Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind in der Praxis Flüssig-flüssig-Emulsionen oder Fest-flüssig-Dispersionen. Als Pflanzenöl geeignet sind Leinöl, Sonnenblumenöl und vorzugsweise Rüböl und Sojaöl. Diese Öle werden im allgemeinen durch Extraktion und/oder Auspressen und/oder Zerdrücken der ölhaltigen Samen erhalten.

Wie oben angegeben, hat das in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendete grenzflächenaktive Mittel emulgierende und dispergierende Eigenschaften. Vorzugsweise wird ein Gemisch von zwei grenzflächenaktiven Mitteln eingesetzt, wovon das eine dispergierende und das andere emulgierende Eigenschaften aufweist. Unter grenzflächenaktivem Mittel mit emulgierenden Eigenschaften wird hier eine Verbindung verstanden, die nach dem kräftigen Vermischen in einem Drehmischer eines Gemisches gleicher Volumina an Wasser und Pflanzenöl und 10 Ma.-% der Verbindung verhindert, daß sich dieses Gemisch in zwei getrennte Flüssigphasen nach dem einstündigen Stehen wieder trennt. Ein grenzflächenaktives Mittel mit dispergierenden Eigenschaften ist hier eine Verbindung, die nach dem kräftigen Vermischen in einem Drehmischer eines Gemisches von 100 g Phenmedipham mit 1 l Wasser und 50 g Dispergiermittel verhindert, daß das Gemisch nach einstündigem Stehen wieder ausfällt.

In einer anderen erfindungsgemäßen Ausführungsform wird als grenzflächenaktives Mittel mit dispergierenden und emulgierenden Eigenschaften ein Gemisch mindestens eines ionischen und mindestens eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels verwendet.

Bei Verwendung eines Gemisches von grenzflächenaktiven Mitteln, d. h. entweder eines Gemisches eines Mittels mit emulgierenden und eines Mittels mit dispergierenden Eigenschaften oder eines Gemisches eines ionischen und eines nichtionischen grenzflächenaktiven Mittels, beträgt das Masseverhältnis der beiden Arten an Bestandteilen des Gemisches im allgemeinen von 1:9 bis 9:1 und vorzugsweise von 1:3 bis 3:1. Als ionische grenzflächenaktive Mittel mit dispergierenden Eigenschaften geeignet sind Polyacrylsäure-, Ligninsulfonsäure-, Phenolsulfonsäure- oder Naphthalinsulfonsäuresalze, polyethoxylierte Fettsäuren und ihre Salze, polyethoxylierte Fettsäureamide und ihre Salze, polyethoxylierte Fettsäureamide und ihre Salze, Alkylbenzolsulfonate und Alkylnaphthalinsulfonate, Sulfobenzolcarbonsäureester-Salze, Taurinderivate und insbesondere Alkyltaurate, Mono- oder Diphosphorsäureester von polyethoxylierten, Alkoholen oder Phenolen und insbesondere von polyethoxylierten Di- oder Triphenylethylphenolen. In der Mehrzahl dieser Produkte haben die Alkylketten von 6 bis 20 Kohlenstoffatome und die Polyethoxylketten im allgemeinen von 6 bis 30 Ethoxygruppen.

Beispiele für grenzflächenaktive Mittel mit emulgierenden Eigenschaften oder nichtionische Mittel sind Alkylphenole, Polyalkylphenole, polyethoxylierte Polyaryalkylphenole und insbesondere Derivate mit C₈₋₁₂-Alkylgruppen, polyethoxylierte aliphatische Alkohole und insbesondere solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, polyethoxylierte Fettsäureester und insbesondere solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, polyethoxylierte Anhydrosorbitester (Sorbitanester), Polyoxypropylenglycole, polyethoxylierte Polyoxypropylenglycole, Alkylenoxidcopolymere und Ester dieser Polyether. Bei den meisten dieser Produkte haben die Polyethoxyl- oder Polyoxyalkylketten von 2 bis 30 Ethoxy- oder Oxyalkylengruppen. Die Emulgierwirkung der nichtionischen grenzflächenaktiven Mittel mit emulgierenden Eigenschaften kann ggf. durch ein ionisches grenzflächenaktives Mittel verstärkt werden, wie alkalischen C₈₋₁₂-Alkylbenzolsulfonaten oder Polyetherphosphorsäureestern.

Außer den angegebenen Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen von 0,01 bis 5 und vorzugsweise von 0,05 bis 1 % eines hydrophilen Heteropolysaccharid-Biopolymers als Eindickmittel enthalten.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren hydrophilen Heteropolysaccharid-Biopolymere sind bekannte Produkte mit einer Molekülmasse über 200 000 und vorzugsweise über 1 000 000. Sie weisen Pseudoplastizitätseigenschaften auf und werden im allgemeinen durch Einwirkung (d. h. durch Fermentation) von Kohlenhydraten mit Xanthomonas-Bakterien erhalten. Diese Biopolymere werden gelegentlich auch mit sehr verschiedenen anderen Ausdrücken angegeben, wie hydrophile Xanthomonas-Kolloide, Heteropolysaccharid-Gummi, Xanthangummi, extrazelluläre Heteropolysaccharide aus Xanthomonas oder Pseudomonas. „Biopolymer“ bedeutet hier, daß es sich um Polymere aus einem biologischen Verfahren handelt (d. h. bakterielle Fermentation).

Bei den zur Herstellung dieser Biopolymere verwendeten Bakterien handelt es sich meistens um Xanthomonas campestris; es können jedoch auch andere Xanthomonas-Arten verwendet werden, wie Xanthomonas carotae, Xanthomonas incanae, Xanthomonas begoniae, Xanthomonas malvaeorum, Xanthomonas vesicatoria, Xanthomonas translucens oder Xanthomonas vasculorum. Für die Fermentation mit Xanthomonas-Bakterien geeignete Kohlenhydrate sind beispielsweise Glucose, Saccharose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Stärke oder Kartoffelstärke.

Wie bei Pflanzenschutzmitteln üblich, können auch den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bekannte Zusatzstoffe zugegeben werden und insbesondere Frostschutz- und/oder Schaumbremsmittel. Diese Produkte erleichtern die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, sie sind jedoch nicht unbedingt notwendig.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in an sich bekannter Weise durch Vermischen der flüssigen und/oder festen Bestandteile hergestellt werden.

Bei der Handhabung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen entsteht keinerlei Staub; die Zusammensetzungen sind nicht teuregefährlich und benötigen auch keine organischen Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäßen flüssigen herbiciden Zusammensetzungen werden im Rübenanbau und insbesondere im Zuckerrübenanbau verwendet. Dabei wird ein Feld einer Rübenkultur nach dem Auflaufen mit einer wirksamen Menge einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die mit Wasser zu einer Brühe verdünnt worden ist, behandelt. Die eingesetzte Brühe enthält im allgemeinen 1 bis 10 g und vorzugsweise 1,1 bis 6 g Wirkstoff je Liter eingesetzter Brühe (mit Wasser verdünnt). Auf diese Weise werden im allgemeinen 150 bis 2000 g/ha und vorzugsweise 250 bis 1000 g/ha Wirkstoff der Formel (I) aufgebracht.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiele

Es werden sechs Zusammensetzungen mit einem Volumen von 1 l und je 100 g Phenmedipham durch Vermischen in einer Mühle hergestellt. Das Phenmedipham hatte vor dem Vermischen eine Kristallgröße von 1 bis 30 µm.

Jede Zusammensetzung enthielt außerdem folgende Bestandteile:

Zusammensetzung Nr. 1:

- 500 g Rüböl,
- 25 g polyethoxyliertes Tris(phenylethyl)phenol-phosphat (Mono- und/oder -Diester); 18 Ethoxygruppen,
- 13 g eines Gemisches von 5 g polyethoxyliertem Tributylphenol (8 Ethoxygruppen) und 8 g eines polyethoxylierten verzweigten C₁₁₋₁₃-Alkohols (10 Ethoxygruppen),
- 2 g Heteropolysaccharid-Biopolymer,
- 50 g Propylenglycol (Frostschutzmittel),
- 3 g Polysiloxanol (Schaumbremsmittel) und
- 307 g Wasser.

Zusammensetzungen Nr. 2 bis 4:

In der Zusammensetzung Nr. 1 wird nacheinander das Rüböl durch eine gleiche Menge an Sojaöl (Nr. 2), Leinöl (Nr. 3) und Sonnenblumenöl (Nr. 4) ersetzt.

Zusammensetzung Nr. 5:

- 300g Rüböl,
- 100g polyethoxylierter geradkettiger C₁₁₋₁₃-Alkohol (10 Ethoxygruppen),
- 93g des in der Zusammensetzung Nr. 1 verwendeten Gemisches an Hilfsstoffen (außer Öl und Wasser).

Zum Vergleich wird eine Zusammensetzung Nr. 6 verwendet, die ein unter dem Namen Betanal handelsübliches Gemisch ist und aus einem emulgierbaren Konzentrat auf der Basis von Isophoron als Lösungsmittel besteht.

Diese Zusammensetzungen, die während mindestens 6 Monaten vollkommen stabil sind, werden auf ihre physikalischen und Pflanzenschutzigenschaften untersucht.

Physikalische Eigenschaften:

Kristallisation nach der Verdünnung mit Wasser:

Da bekannt war, daß Kristalle mit einer Größe über 40µm schädlich sind, wurde die Fähigkeit der Zusammensetzungen zur Kristallbildung nach der Verdünnung mit Wasser untersucht:

20ml zu untersuchender Zusammensetzung werden innerhalb 40 Sekunden unter Rühren (zur Homogenisierung) in 980ml Wasser eingebracht. Die Bildung eines Niederschlags wird durch Zugabe von 300mg festem Phenmedipham eingeleitet. Nach 24 Stunden wird durch ein Filter mit einer Maschenweite von 40µm filtriert. Der Niederschlag wird 1 Minute mit einem Wasserstrahl gewaschen, gewonnen, getrocknet und ausgewogen.

Dieser Versuch wird zur Kontrolle der nach Verdünnung mit Wasser erhaltenen Brühen der Zusammensetzungen Nr. 1 bis 6 verwendet. Die Zusammensetzungen werden einerseits zu Brühen mit einem Gehalt an Phenmedipham von 2,5g/l und andererseits 1,5g/l verdünnt. Diese Verdünnungen entsprechen in etwa den Brühen, die bei herbiciden Behandlungen von Kulturen verwendet werden, während die konzentrierten Zusammensetzungen gelagert und vor der Verdünnung zu einer Brühe gehandhabt werden.

In keiner der Zusammensetzungen Nr. 1 bis 5 erschienen Mikrokristalle mit einer Größe über 40µm.

Die Zusammensetzung Nr. 6 hingegen führt zu Mikrokristallen mit einer Größe über 40µm. Bei einer Verdünnung von 2,5g/l liegen 27 Ma. % des Phenmediphams der ursprünglichen konzentrierten Zusammensetzung in Form von Mikrokristallen mit einer Größe von über 40µm vor; bei einer Verdünnung von 1,5g/l beträgt diese Menge sogar 84%.

Herbicide Eigenschaften:

Zur Bestätigung, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignete herbicide Eigenschaften aufweisen, wurde die Letaldosis bestimmt, bei der 90% der zu vernichtenden Pflanzen vernichtet werden (LD₉₀ in g/ha). Brühen verschiedener Konzentrationen, die durch Verdünnen mit Wasser der konzentrierten Zusammensetzungen Nr. 1 bis 6 erhalten wurden, wurden aufgebracht. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zusammensetzung Nr.	Setaria veridis	Senf	Knöterich, Winde
1	700	350	300
2	300	320	300
3	1 200	600	400
4	1 200	650	400
5	330	350	300
6	600	300	250

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine herbicide Wirkung aufweisen, die der bekannter, handelsüblicher emulgierbarer Konzentrate entspricht. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen haben jedoch den wichtigen Vorteil, daß keine zu großen Mikrokristalle entstehen.

Zum Vergleich wurde eine Zusammensetzung Nr. 7 untersucht, die der Zusammensetzung Nr. 1 entspricht, in der jedoch die 500g Pflanzenöl durch 400g Wasser ersetzt wurden. Die physikalischen Eigenschaften der Zusammensetzung Nr. 7 entsprachen den physikalischen Eigenschaften der Zusammensetzung Nr. 1; die Zusammensetzung Nr. 7 jedoch hatte eine LD₉₀ von über 2000 bei den oben angegebenen Unkräutern, d. h. die herbicide Wirkung ist sehr viel geringer.