



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8401575**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Gestabiliseerde vloeibare N-gesubstitueerde carbamaatpreparaten voor toepassing als herbiciden.**
- ⑤1 Int.Cl.³: A01N 47/10, A01N 25/22.
- ⑦1 Aanvrager: Kemira Oy te Helsinki.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8401575.
- ②2 Ingediend 16 mei 1984.
- ③2 Voorrang vanaf 18 mei 1983.
- ③3 Land van voorrang: Finland (FI).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 831741 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 17 december 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

T

Gestabiliseerde vloeibare N-gesubstitueerde carbamaatpreparaten voor
toepassing als herbiciden

De uitvinding heeft betrekking op de stabilisatie tegen ontleding van het werkzame bestanddeel van selectief werkende N-gesubstitueerde carbamaten, in het bijzonder herbicide preparaten van carbamoyl-oxyfenylcarbamaat.

5 Herbiciden kunnen werken als totale plantendoders of selectief op zodanige wijze dat het gewas zo weinig mogelijk door de behandeling beschadigd wordt. Zowel de werkzaamheid als de vatbaarheid voor beschadiging worden vaak beslissend beïnvloed door de vorm, waarin het werkzame bestanddeel en het preparaat zijn. Het minst schadelijk voor de gebrui-
10 ker en het minst vatbaar voor het risico van beschadiging zijn water bevattende formuleringen, waarin het werkzame bestanddeel hetzij in water opgelost hetzij gesuspendeerd is. Echter voorkomt hetzij een slechte oplosbaarheid hetzij een ontleding door hydrolyse vaak de formulering van een preparaat van het werkzame bestanddeel.

15 Aangezien echter water zonder uitzondering het oplosmiddel is, wanneer een carbamaat tijdens de groei wordt gespoten, dient een werkzaam bestanddeel, dat in een organisch oplosmiddel is opgelost, met behulp van oppervlakte-actieve middelen, emulgeermiddelen, tot menging met water te worden gebracht om een emulsie voort te brengen. De samen-
20 stelling van het emulgeermiddel is in hoge mate beslissend, niet alleen vanwege de stabiliteit van de emulsie, maar ook vanwege de biologische doelmatigheid. Echter wordt veelal een vaste vorm van een preparaat, een verspuitbaar zout, een spuitpoeder, granule of stuifmiddel gekozen, afhankelijk van de eigenschappen van het werkzame bestanddeel en de ge-
25 wenste methode van toepassing. Vaste preparaten hebben in het algemeen betere opslageigenschappen en geven geen problemen met betrekking tot het verpakkingsmateriaal, maar hun werkzaamheid is vaak geringer dan die van oplossingen van het werkzame bestanddeel bij het moleculaire niveau.

30 Het is bekend, dat carbamoyl-oxyfenylcarbamaten met de algemene formule 1, waarin R₁ alkyl, cycloalkyl of aryl, eventueel gesubstitueerd met halogeen en/of alkyl en/of trifluormethyl is, R₂ waterstof of alkyl is of R₁ en R₂ tezamen met het stikstofatoom een heterocyclische ring voorstellen, die bovendien N- en/of O-atomen kan bevatten
35 en R alkyl, alkenyl of alkynyl is, eventueel gesubstitueerd met een halogeen op de eindstandige plaats, goede herbicide eigenschappen hebben (Belgisch octrooischrift 679.283).

8401575

Die werkzame bestanddelen, waarin R_2 in de voorgestelde algemene formule H is, bijvoorbeeld methyl 3-m-tolylcarbamoxyloxyfenylcarbamaat, zijn het meest doelmatig gebleken. Ook is waargenomen, dat de toepassing van uiterst grote hoeveelheden emulgeermiddel in preparaten van het emulsieconcentraat de biologische werking kan versterken (Fins octrooischrift 44.178). Preparaten, die in vaste vorm zijn, zijn vrijwel niet werkzaam, aangezien het werkzame bestanddeel blijkbaar op het moleculaire niveau moet zijn om voldoende werkzaam te zijn. Aangezien de genoemde werkzame bestanddelen in water onoplosbaar zijn, worden vloeibare preparaten gebruikt, waarin het werkzame bestanddeel in organische oplosmiddelen is opgelost en waaraan oppervlakte-actieve middelen zijn toegevoegd. Ook is echter waargenomen, dat vloeibare formuleringen van dit type niet voldoende stabiel zijn en dat daarin het werkzame bestanddeel ontleeft, in het bijzonder wanneer zij bij vrij hoge temperaturen worden opgeslagen. Vroeger gesuggereerde stabilisatoren zijn azijnzuur, fosforzuur, zoutzuur, ammoniumwaterstoffosfaat, ammoniumchloride, ijzer(III)chloride en mengsels van deze verbindingen (Amerikaans octrooischrift 1.954.396) en oxaalzuur, malonzuur, maleïnezuur, glycolzuur, melkzuur, citroenzuur, ftaalzuur, 5-nitroisoftaalzuur, 2-nitrobenzoëzuur, 3,5-dinitrobenzoëzuur, 4-chloor-3-nitrobenzoëzuur, 2-chloor-3,5-dinitrobenzoëzuur, methaansulfonzuur, benzeensulfonzuur, p-tolueensulfonzuur en tetrapropyleenbenzeensulfonzuur (Fins octrooischrift 51.648).

Verrassenderwijze werd nu gevonden, dat vloeibare preparaten, die als werkzaam bestanddeel één of meer verbindingen met de algemene formule 2 bevatten, waarin R en R' alifatische, alicyclische of aromatische groepen zijn, die eventueel stikstof, zuurstof en/of halogeenatomen bevatten, en die tenminste één organisch oplosmiddel en eventueel één of meer emulgeermiddelen bevatten, het beste gestabiliseerd worden door zwavelzuur, waarvan de concentratie in het preparaat ongeveer 0,01 - 2 gew.%, bij voorkeur 0,04 - 0,10 gew.% is.

Het werkzame bestanddeel is bij voorkeur een carbamoyl-oxyfenylcarbamaat met de algemene formule 1, waarin R_1 alkyl, cycloalkyl of aryl, eventueel gesubstitueerd met halogeen en/of alkyl en/of trifluormethyl is, R_2 waterstof of alkyl is of R_1 en R_2 tezamen met het stikstofatoom een heterocyclische ring voorstellen, die tevens N- en/of O-atomen kan bevatten, en R alkyl, alkenyl of alkynyl is, eventueel op de eindstandige plaats met een halogeen gesubstitueerd.

In het Finse octrooischrift 51.648 wordt beweerd, dat de voorgestelde organische zuren werkzaamere stabilisatoren zijn dan de in het

Amerikaanse octrooischrift 2.954.396 vermeldde zuren en een poging is gedaan om deze superioriteit door dunne laag chromatografie te laten zien. Nu wordt echter door gespecificeerde vloeistof chromatografische analyses van in glazen flessen bij +4, +20, +40 en +70°C opgeslagen
5 monsters getoond, dat door toepassing van zwavelzuur een duidelijk verbeterde stabiliteit van het werkzame bestanddeel wordt bereikt, hetgeen er op wijst, dat het niet alleen voldoende is de pH van het preparaat tot op bepaald niveau, bij voorkeur beneden 4, te verlagen en daarbij de ontleding van het werkzame bestanddeel te voorkomen, maar dat door
10 middel van hygroscopisch zwavelzuur het tegelijkertijd mogelijk is zelf elke kleine hoeveelheid water meegebracht door de oplossingen en/of emulgeermiddelen, te binden.

Door opslag bij hogere temperaturen is het mogelijk de ontleding door hydrolyse van de werkzame bestanddelen in preparaten te versnel-
15 len, die, naast de genoemde werkzame bestanddelen (de boven beschreven algemene formule) als oplosmiddelen gebruikelijke organische oplosmiddelen bevatten, zoals dimethylformamide, dimethylsulfoxide, N-methylpyrrolidon, xyleen, tolueen, isoforon, tetraline, cyclohexanon en cyclohexanol en als emulgeermiddelen bekende oppervlakte-actieve midde-
20 len, zoals alkylsulfaten, alkylethersulfaten, alkylolamiden, sulfonaten, sulfonzuren, geëthoxyleerde fenolen en geëthoxyleerde ricinusolie, polyglycolethers en geëthoxyleerde vetalcoholen naast de genoemde stabilisatoren.

De uitvinding wordt hierna meer gedetailleerd met behulp van voor-
25 beelden beschreven.

Parallele vloeibare formuleringen werden bereid, waarbij het werkzame bestanddeel methyl 3-m-tolylcarbamoxyloxyfenylcarbamaat, 16,0 gew.% was, dat biologisch doelmatig is gebleken en waarmee een goede ervaring gedurende de jaren is verkregen, het emulgeermiddel 24,0 gew.% (een
30 mengsel van alkylbenzeensulfonaat en gepolyethoxyleerd alkylfenol) isoforon 60 gew.% of een isoforon en tetralinemengsel 56 + 4% was en een stabilisator in de volgende hoeveelheden was, waarbij de overeenkomstige hoeveelheid was verminderd uit de hoeveelheid oplosmiddel: geconcentreerd zwavelzuur 0,05%, citroenzuur 1%, boterzuur 1% of benzoëzuur
35 1%.

	Preparaat 1:	werkzaam bestanddeel	16,0 gew.%
		emulgatoren	24,0 gew.%
		geconcentreerd zwavelzuur	0,05 gew.%
		isoforon	59,95 gew.%
5			
	preparaat 2:	werkzaam bestanddeel	16,0 gew.%
		emulgatoren	24,0 gew.%
		geconcentreerd zwavelzuur	0,05 gew.%
		tetraline	4,0 gew.%
		isoforon	55,95 gew.%
10			
	preparaat 3:	werkzaam bestanddeel	16,0 gew.%
		emulgatoren	24,0 gew.%
		citroenzuur	1,0 gew.%
		isoforon	59,0 gew.%
15			
	preparaat 4:	werkzaam bestanddeel	16,0 gew.%
		emulgatoren	24,0 gew.%
		boterzuur	1,0 gew.%
		isoforon	59,0 gew.%
20			
	preparaat 5:	werkzaam bestanddeel	16,0 gew.%
		emulgatoren	24,0 gew.%
		benzoezuur	1,0 gew.%
		isoforon	59,0 gew.%
25			

De monsters werden in glazen flessen bij +4°C en +70°C bewaard en werden onmiddellijk bij het begin van het experiment en na 1 maand en 6 maanden opslag geanalyseerd door vloeistofchromatografie bij dezelfde
 30 temperaturen met betrekking tot zowel het werkzame bestanddeel methyl 3-m-tolylcarbomoyloxyfenylcarbamaat en het ontledingsprodukt ervan 3-methoxycarbonylaminofenol.

8401575

	Proefmateriaal	temperatuur °C	concentratie (gew.%)					
			werkzaam bestanddeel			ontledingsprodukt		
			onmid- dellijk	1 mnd.	6 mnd.	onmid- dellijk 6 mnd.		
5	-----							
	preparaat 1	+4	15,8	15,8	16,1	0	0	
		+70	15,8	16,0	15,7	0	0	
	preparaat 2	+4	15,8	16,0	16,0	0	0	
10		+70	15,8	16,0	16,0	0	0	
	preparaat 3	+4	16,2	16,2	16,0	0	0	
		+70	16,2	14,8	3,9	0	7,0	
15	preparaat 4	+4	15,4	15,4	15,4	0	0	
		+70	15,4	14,5	7,0	0	5,1	
	preparaat 5	+4	15,6	15,6	15,7	0	0	
		+70	15,6	14,8	11,7	0	2,4	
20								

De resultaten laten zien, dat het preparaat, dat onder toepassing van zwavelzuur gestabiliseerd is, onontleed blijft bij temperaturen van zowel +4°C als +70°C gedurende de 6 maanden van opslag (preparaten 1 en 2), maar een preparaat, dat bij +70°C stabiel is, wordt niet verkregen door middel van de andere stabilisatoren citroenzuur, boterzuur en benzoëzuur.

Bij het tweede experiment werden preparaten, die als werkzaam bestanddeel methyl 3-m-tolylcarbamoxyloxyfenylcarbamaat, een emulgeermiddel 24 gew.%, als stabilisator geconcentreerd zwavelzuur 0,05 gew.% of alternatief citroenzuur 1,0 gew.% en als oplosmiddel isoforon bevatten, bij +20, +40 en +70°C bewaard. De monsters werden in glazen flessen bij de genoemde temperaturen gedurende 6 maanden bewaard en werden geanalyseerd met betrekking tot het werkzame bestanddeel door vloeistofchromatografie onmiddellijk bij het begin van het experiment en na 1 maand, 2 maanden en 6 maanden bewaren.

8401575

	Stabilisator	Temperatuur	Concentratie werkzaam bestanddeel (gew.%)			
		°C	Onmiddellijk	2 mnd.	3 mnd.	6 mnd.

5	geconcentreerd	+20	16,4	16,3	16,4	16,3
	zwavelzuur 0,05%	+40	16,4	16,4	16,3	16,0
		+70	16,4	15,8	16,1	16,0
10	citroenzuur 1,0%	+20	14,9	15,0	15,0	15,1
		+40	14,9	15,0	14,3	14,4
		+70	14,9	12,7	10,2	3,8

De resultaten laten zien, dat het werkzame bestanddeel van het preparaat gestabiliseerd onder toepassing van citroenzuur enigszins reeds bij +40°C en duidelijk totaal in 2 maanden bij +70°C ontleed. Respectievelijk blijft de concentratie van het werkzame bestanddeel in het preparaat gestabiliseerd onder toepassing van zwavelzuur vrijwel onveranderd gedurende de proefreeks, ook bij temperaturen van +40 en +70°C.

In de derde proefreeks, waarbij het werkzame bestanddeel methyl 3-m-tolylcarbamoxyloxyfenylcarbamaat was, was het oogmerk de superioriteit van het zwavelzuur als stabilisator ook in preparaten zonder emulgeermiddelen, alsmede in mengsels, waaraan water opzettelijk is toegevoegd om de eventuele hydrolysering van het werkzame bestanddeel te bevorderen, op te helderen.

8401575

	preparaat 1:	werkzaam bestanddeel	16,0 gew.%
		emulgator A	24,0 gew.%
		geconcentreerd zwavelzuur	0,05 gew.%
		isoforon	59,95 gew.%
5			
	preparaat 2:	werkzaam bestanddeel	16,0 gew.%
		emulgator B	24,0 gew.%
		geconcentreerd zwavelzuur	0,05 gew.%
		isoforon	59,95 gew.%
10			
	preparaat 3:	werkzaam bestanddeel	16,0 gew.%
		emulgator C	24,0 gew.%
		geconcentreerd zwavelzuur	0,05 gew.%
		isoforon	59,95 gew.%
15			
	preparaat 4:	werkzaam bestanddeel	16,0 gew.%
		emulgator D	24,0 gew.%
		geconcentreerd zwavelzuur	0,05 gew.%
		isoforon	59,95 gew.%
20			
	preparaat 5:	werkzaam bestanddeel	16,0 gew.%
		water	0,15 gew.%
		geconcentreerd zwavelzuur	0,05 gew.%
		isoforon	83,80 gew.%
25			
	preparaat 6:	werkzaam bestanddeel	16,0 gew.%
		water	0,15 gew.%
		isoforon	83,85 gew.%
30			
	preparaat 7:	werkzaam bestanddeel	16,0 gew.%
		isoforon	84,0 gew.%
	emulgator A:	een mengsel van alkylbenzeensulfonaat en gepolyethoxyleerd alkylfenol	
35	emulgator B:	alkylbenzeensulfonaat	
	emulgator C:	gepolyethoxyleerd alkylfenol	
	emulgator D:	ricinusolievetzuurethyleenoxide-additieprodukt.	

De monsters werden in glazen flessen bij een temperatuur van +70°C

8401575

bewaard en werden door vloeistofchromatografie geanalyseerd onmiddellijk bij het begin van het experiment en na een opslag van 1 maand met betrekking tot het werkzame bestanddeel methyl 3-m-tolylcarbamoyloxyfenylcarbamaat.

5

Proefmateriaal concentratie (gew.%)

		<u>onmiddellijk</u>	<u>1 maand</u>
10	preparaat 1	16,1	15,8
	preparaat 2	16,3	16,4
	preparaat 3	16,3	16,7
	preparaat 4	16,3	16,0
	preparaat 5	16,1	16,1
15	preparaat 6	16,5	10,4
	preparaat 7	15,7	13,1

De resultaten laten zien, dat zwavelzuur het werkzame bestanddeel stabiliseert ondanks de emulgeermiddelen, aangezien in de preparaten de
 20 concentratie van het werkzame bestanddeel hetzelfde blijft binnen de grenzen van de nauwkeurigheid van de analyse zowel bij verandering van de emulgatoren als volledig zonder emulgatoren. Een kleine toevoeging van water brengt eveneens een duidelijk grotere ontleding van het werkzame bestanddeel voort, hetgeen de vatbaarheid van het werkzame be-
 25 standdeel voor hydrolyseren laten zien.

In de vierde proefreeks werd het stabiliserende effect van zwavelzuur vergeleken met verschillende fenylcarbamat. Een onderzoek van de superioriteit van zwavelzuur ten opzichte van een ander anorganisch zuur, het fosforzuur (Amerikaans octrooischrift 2.954.396) was eveneens
 30 gewenst. Enig water (0,15%) werd toegevoegd om de eventuele hydrolysering van de werkzame bestanddelen te bevorderen. De formuleringen, die 16,0 gew% werkzaam bestanddeel, 24,0 gew.% emulgeermiddel ongeveer 60 gew.% isoforon, 0,15 gew.% water en als stabilisator 0,05 gew.% geconcentreerd zwavelzuur of 0,1 gew.% fosforzuur bevatten, werden onmiddellijk en 2 maanden na het begin van het experiment door vloeistofchromatografie geanalyseerd. De monsters werden bij +70°C en +40°C bewaard.
 35

8401575

5	preparaat 1: ethyl 3-fenylcarbamoyloxyfenylcarbamaat	16,0 gew.%
	emulgeermiddelen	24,0 gew.%
	water	0,15 gew.%
	geconcentreerd zwavelzuur	0,05 gew.%
	isoforon	59,8 gew.%
10	preparaat 2: N-m-tolylfenylcarbamaat	
	met formule 3	16,0 gew.%
	emulgeermiddelen	24,0 gew.%
	water	0,15 gew.%
	geconcentreerd zwavelzuur	0,05 gew.%
	isoforon	59,8 gew.%
15	preparaat 3: methyl N-(3-N'-butylcarbamoyl-	
	oxyfenyl)-carbamaat	16,0 gew.%
	emulgatoren	24,0 gew.%
	water	0,15 gew.%
	geconcentreerd zwavelzuur	0,05 gew.%
20	isoforon	59,8 gew.%
	preparaat 4: ethyl 3-fenylcarbamoyloxyfenylcarbamaat	16,0 gew.%,
	emulgatoren	14,0 gew.%
	water	0,15 gew.%
	geconcentreerd fosforzuur	1,0 gew.%
25	isoforon	58,85 gew.%
30	preparaat 5: N-m-tolylfenylcarbamaat	16,0 gew.%
	emulgatoren	24,0 gew.%
	water	0,15 gew.%
	geconcentreerd fosforzuur	1,0 gew.%
	isoforon	58,85 gew.%
35	preparaat 6: methyl N-(3-N'-butylcarbamoyl-	
	oxyfenyl)-carbamaat	16,0 gew.%
	emulgatoren	24,0 gew.%
	water	0,15 gew.%
	geconcentreerd fosforzuur	0,05 gew.%
	isoforon	58,85 gew.%

8401575

5	preparaat 7:	ethyl 3-fenylcarbamoxyloxyfenylcarbamaat	16,0 gew.%
		emulgatoren	24,0 gew.%
		water	0,15 gew.%
		isoforon	59,85 gew.%
10	preparaat 8:	N-m-tolylfenylcarbamaat	16,0 gew.%
		emulgatoren	24,0 gew.%
		water	0,15 gew.%
		isoforon	59,85 gew.%
15	preparaat 9:	methyl N-(3-N'-butylcarbamoxy-	
		oxyfenyl)-carbamaat	16,0 gew.%
		emulgatoren	24,0 gew.%
		water	0,15 gew.%
		isoforon	59,85 gew.%

	Proefmateriaal	Temperatuur	Concentratie (gew.%)	
		°C	werkzaam bestanddeel	
			onmiddellijk	2 maanden

5				
	preparaat 1	+40	15,0	15,4
		+70	15,0	15,2
	preparaat 2	+40	15,9	15,8
10		+70	15,9	15,9
	preparaat 3	+40	15,9	16,4
		+70	15,9	15,9
15	preparaat 4	+40	15,0	15,0
		+70	15,0	14,2
	preparaat 5	+40	15,9	16,0
		+70	15,9	14,8
20				
	preparaat 6	+40	15,9	16,4
		+70	15,9	14,1
	preparaat 7	+40	15,0	15,3
25		+70	15,0	11,0
	preparaat 8	+40	15,9	15,5
		+70	15,9	13,9
30	preparaat 9	+40	15,9	16,4
		+70	15,9	11,6

Uit de resultaten blijkt duidelijk, hoe zowel ethyl 3-fenylcarbamoyloxyfenylcarbamaat, N-m-tolylyfenylcarbamaat en methyl N-(3-N'-butylcarbamoyloxyfenyl)-carbamaat met zwavelzuur bij +40°C en +70°C gestabiliseerd kunnen worden. Met fosforzuur heeft bij +70°C ontleding plaats bij alle drie werkzame bestanddelen, hetgeen binnen deze opslagtijd onvoldoende is met het oog op de verkoopbaarheid van het eindprodukt. In de preparaten 7, 8 en 9, die geen enkel stabiliserend zuur bevatten,

8401575

ontleden de werkzame bestanddelen bij +70°C duidelijk het snelst.

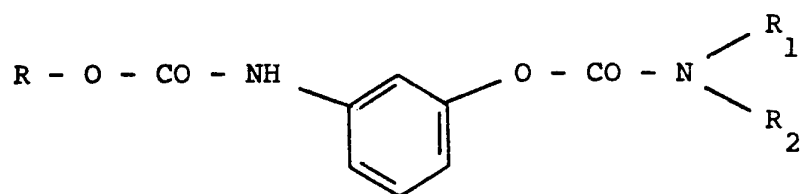
Aangezien het mogelijk is door middel van opslag bij verhoogde temperaturen de ontleding te versnellen in verband met opslag, laten de uitgevoerde experimenten duidelijk de superioriteit van zwavelzuur als
5 stabilisator in vergelijking met eerder bekende stabilisatoren zien.

8401575

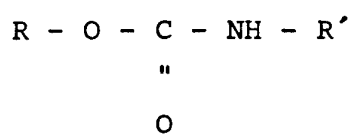
C O N C L U S I E S

1. Gestabiliseerde vloeibare preparaten voor toepassing als herbiciden, die als werkzaam bestanddeel één of meer N-gesubstitueerde carbamaten met de algemene formule 2 bevatten, waarbij R en R' alifatische, alicyclische of aromatische groepen zijn, die eventueel stikstof-, zuurstof- en/of halogeenatomen bevatten, welke preparaten voorts tenminste één organisch oplosmiddel en één of meer emulgatoren bevatten, met het kenmerk, dat deze preparaten als stabilisator zwavelzuur in een hoeveelheid van ongeveer 0,01 tot 2 gew.%, bij voorkeur 0,04 tot 0,1 gew.% bevatten.
2. Preparaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het als werkzaam bestanddeel een carbamoyloxyfenylcarbamaat met de algemene formule 1 bevat, waarin R₁ alkyl, cycloalkyl of aryl eventueel gesubstitueerd met halogeen en/of alkyl en/of trifluormethyl is, R₂ waterstof of alkyl is, of R₁ en R₂ tezamen met het stikstofatoom een heterocyclische ring voorstellen, die bovendien N- en/of O-atomen kan bevatten en R alkyl, alkenyl of alkynyl eventueel eindstandig met halogeen gesubstitueerd, is.

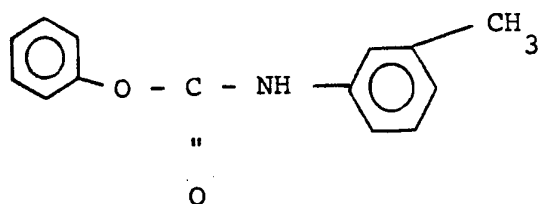
1.



2.



3.



8401575