

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 903418 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **903418**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁵)
A01N 43/707
A01N 43/58
A01N 43/12
A01N 25/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **20.09.1984**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **06.07.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **06.07.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **20.09.1984** PCT/DK1984/000092
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

29.02.1984 DK 1486/84 18.06.1984 DK 2978/84

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Berol Nobel (Suisse) S.A., 56, Grand-Rue CH-1700 Fribourg, Switzerland, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Nielsen, Erik, Danmark, TANSKA, (DK)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Forssén & Salomaa Oy, Lautatarhankatu 8 B, 00580 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Stabiloidut juoksevat herbisidivalmisteet

Stabiliserade flytande herbicidpreparat

(62) Jakamalla erotettu hakemuksesta - Avdelad från ansökan - Divided from application: **852010**

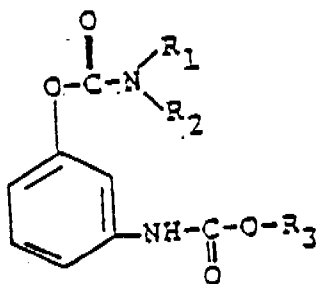
Stabiloidut juoksevat herbisidivalmisteet
Stabiliserade flytande herbicidpreparat

5 KEKSINNÖN ALA

Tämä keksintö kohdistuu herbisidisiin koostumuksiin, jotka sisältävät herbisidisesti vaikuttavia fenyylikarbamaatteja ja muita herbisidejä.

- 10 Englantilainen patenttijulkaisu n:o 1 127 050 (jossa anotaan prioriteettia saksalaisesta patenttihakemuksesta n:o Sch. 36 854 IVb/12o, päivätty 9. huhtikuuta 1965) (Scheringille) esittää substituoituja fenyylikarbamaatteja, joiden yleinen kaava A on

15



A

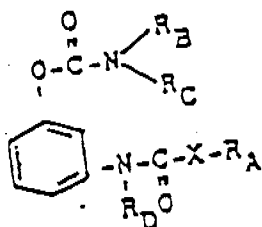
20

- jossa R_1 on alkyyliryhmä, sykloalkyyliryhmä tai aryyli-
25 liryhmä voi olla substituoitu halogeeniatomilla ja/tai alkyyliryhmällä ja/tai trifluorimetyyliryhmällä, R_2 on vetyatomi tai alkyyliryhmä, tai R_1 ja R_2 yhdessä typpi- ja/tai happiatomeja ja R_3 on alkyylili-, alkenyyli- tai alkynyyli-
30 logeniatomilla, jotka yhdisteet ovat käyttökelpoisia selektiivisessä rikkaruohojen torjunnassa viljelyalueilla. Herbisidinen vaikutus voidaan havaita sekä ennen tilanteiden syntymistä että niiden syntymisen jälkeen, jolloin mainittua yhdistettä A sisältävät valmisteet voidaan lisätä millä menetelmällä vain. Herbisidinen vaikutus on havaittavissa
35 myös kun yhdistettä A lisätään jo kotiutuneiden rikkaruohojen lehdille ja yhdisteet ovat erityisen käyttökelpoisia rikkaruohojen torjunnassa juurikaspelloilla, varsinkin herbisideinä, jotka lisätään tilanteiden syntymisen jälkeen sokerijuurikaspelloilla.

Erityisen edullinen yleisen kaavan A mukainen yhdiste on metyyli-(3-(3-tolyyli-karbomoyylioksi)fenyyli)karbamaatti, jolle myöhemmin on annettu yleinen nimi phenmedipham. Toinen erityisen edullinen yhdiste on etyyli-(3-fenyyli-karbomoyylioksifenyyli)karbamaatti, jolle myöhemmin on annettu yleinen nimi desmedipham. Metyyli(3-(3-tolyyli-karbomoyylioksi)-fenyyli)karbamaatti on kaupallisesti saatavissa kauppanimellä Betanal ja sitä käytetään erityisesti herbisidinä, jota lisätään tilanteen syntymisen jälkeen juurikasviljelyjen rikkaruohotorjunnassa, varsinkin sokerijuurikkaan, lisäysnopeudella 1 kg v.a. (vaikuttavaa aines-
 10 ta) /200-300 litraa/ha. On esitetty (Pesticide Manual, A World Compendium, The British Crop Protection Council, 6th Edition, 1979) että yhdiste vaikuttaa lehtien välityksellä vähin vaikutuksin solujen ja juurien kautta. Kolmessa kuukaudessa maaperässä havaittiin 71-86 %:n
 15 vaikuttavan ainesosan hajoaminen yhden päivän käsittelyn jälkeen.

Englantilaisen patenttijulkaisun mukaan, yhdisteet A valmistetaan orgaanisissa liuottimissa, kuten tetrahydrofuraanissa tai vedettömässä pyridiinissä.

Englantilainen patentti n:o 1 173 753 (Schering) esittää herbisidisesti vaikuttavia yhdisteitä, joiden kaava liittyy läheisesti edellä olevaan kaavaan A ja ovat yleisen kaavan B mukaisia yhdisteitä



B

joissa R_A on alkyyli- tai alkenyyli-ryhmä, joissa enintään 5 hiiliatomiä, alkenyyli-ryhmä, jossa 3 tai 4 hiiliatomiä, sykloalkyyli-ryhmä, jossa 3-6 hiiliatomiä, fenyyli-ryhmä, bentsyyli-ryhmä tai metoksietyyli-ryhmä, R_B on alkyyli-ryhmä, jossa 1-8 hiiliatomiä, alkenyyli-ryhmä, jossa 2-4 hiiliatomiä, sykloalkyyli-ryhmä, jossa 3-6 hiiliatomiä, valinnaaisesti halogeenilla substituoitu fenyyli-ryhmä, metoksifenyyli-ryhmä, metyyli-ryhmä tai kloorietyyli-ryhmä, R_C on vety tai alkyyli-ryhmä, jossa 1-3 hiiliatomiä, tai R_B ja R_C yhdessä niihin liitetyn typpi-atomin kanssa muodostavat piperidinoryhmän, ja R_D on vety tai metyyli, X on happi tai rikki, paitsi yhdisteet, joita käytetään vaikuttavina ainesosina herbisidisessä valmisteessa englantilaisen patentin n:o 1 127 050 mukaan.

Englantilaisen patenttijulkaisun n:o 1 173 753 esimerkkien mukaan 3- (karbamoyylioksi)karbanilaattien valmistus suoritetaan orgaanisissa liuottimissa, kuten eetterissä, etyyliasetaatissa, bentseenissä, jne.

Tetrahydrofuraani, pyridiini ja monet muut orgaaniset liuottimet ovat tunnettuja siitä, että ne ovat terveydelle vaaraksi. Orgaanisten liuottimien käyttö vaatii niiden erottamisen efluenteista ja ekonomiselta näkökannalta on välttämätöntä, että ne käytetään uudestaan.

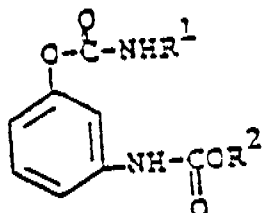
Nyt on havaittu, että arvokas luokka herbisidisesti vaikuttavia substituoituja fenyylikarbamaatteja, jotka käsittävät yleisen kaavan A mukaiset yhdisteet voidaan valmistaa vesiväliaineessa, antaessaan hyvän saannon ja erinomaisen puhtauden.

Ympäristöllisestä näkökannasta on tietenkin toivottavaa, että kemialliset reaktiot suoritetaan myrkyttömissä liuottimissa ja eniten toivottavaa on aina, että reaktiot suoritetaan vesiväliaineessa.

30

Tanskalainen patenttihakemus n:o 2210/85 kohdistuu menetelmään yleisen kaavan I mukaisten substituoitujen fenyylikarbamaattien valmistamiseksi

35

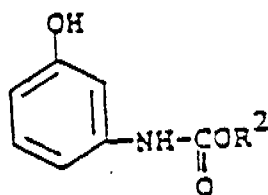


10

15

jossa R_1 on C_1-C_6 alkyyliryhmä, C_3-C_6 sykloalkyyliryhmä tai aryyyliryhmä, joka aryyyliryhmä voi olla substituoitu halogeeniatomilla ja/tai C_1-C_6 alkyyliryhmällä ja/tai trifluorimetyyliryhmällä, ja R_2 on C_1-C_6 alkyyli-, C_2-C_6 alkenyyli- tai C_2-C_6 alkynyyli-ryhmä, joka voi olla substituoitu päätyhalogeeniatomilla antamalla yleisen kaavan II mukaisen N-hydroksifenyylikarbamaattien

25

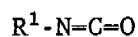


30

jossa R^2 on kuten edellä määritelty, reagoida joko

i) yleisen kaavan IV mukaisten isosyanaattien kanssa

35

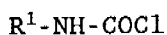


IV

tai

ii) yleisen kaavan V mukaisten karbamihappokloridien kanssa

5



V

jossa R^1 on kuten edellä määritelty, joka menetelmä on tunnettu siitä,
 10 että sekä reaktiot i) että ii) suoritetaan vesiväliaineessa. N-hydrok-
 sifenyylikarbamaattien II valmistus voidaan myös suorittaa vesiväliai-
 neessa.

On myös havaittu, että substituoituja fenyylikarbamaatteja ja muita
 15 herbisidejä voidaan erityisen edullisesti sisältää öljyä sisältävissä
 koostumuksissa, kuten on kuvattu enemmän yksityiskohtaisemmin seuraa-
 vassa.

Termi "vesiväliaine" merkitsee väliainetta, jossa ainakin 50 %:a, edul-
 20 lisesti ainakin 90 % ja edullisimmin 100 % liuottimesta on vettä.

Kun väliaine on seos joka sisältää vettä, muut siihen sisältyvät neste-
 komponentit voivat olla veteen sekoittuvia tai veteen sekoittumattomia
 liuottimia, jotka valitaan liuotinryhmästä, joka ei reagoi lähtöainei-
 25 den kanssa, kuten asetoni, bentseeni tai ksyleeni.

On erityisen edullista suorittaa prosessi olennaisen 100 %:ssa vedessä,
 siis liuottimessa jo olennaisesti ei ole muita nestemäisiä komponentte-
 ja läsnä.

30

Reaktion päätyttyä reaktiotuote, joka on hyvin vaikeasti liuotettavissa
 veteen, voidaan joko eristää ja puhdistaa tavanomaisesti, esim. suodat-
 tamalla ja pesemällä vedellä ja sen jälkeen kuivaamalla tai se voidaan
 poistaa vesifaasista uuttamalla orgaanisella liuottimella (tai liuotin-
 35 seoksella), joka on olennaisesti veteen sekoittumaton tai sekoittuu ve-
 teen vain vähäisessä määrässä.

Liuotinuuttaminen on edullinen menetelmä halutun lopputuotteen erottamiseksi, koska liuotinuuttovarusteet ovat halvemmat kun suodatus- ja kuivatusvarusteet.

5

Normaalisti kuivatusprosessi johtaa lopputuotteen jonkin määräiseen hajoamiseen ja siksi on edullista jättää pois kuivatusvaihe.

10 Uuttava liuotin (tai liuotinseos) on sopivasti sama liuotin (tai liuotinseos) jota käytetään myöhemmin kaupallisten yhdisteitä I sisältävien nestekoostumusten muodostuksessa, esim. ketonit kuten isoforoni. Liuotinfasiin ja vesifasiin erotuksen helpottamiseksi saattaa olla edullista lisätä tiheyttä lisäävää ainetta vesifasiin, esim. natriumkloridia. Koska lopputuote I on stabiilisempi happamissa olosuhteissa, on edul-

15 lista että reaktioväliaineen pH säädetään happamaksi ennen orgaanisen uuttoliuoksen lisäämistä, tai aineen I liuosta orgaanisessa liuottimessa (tai liuotinseoksessa) voidaan pestä vedellä happamassa pH:ssa (esim. noin 2) ja sisällyttämällä siihen tiheyttä lisäävä aine, kuten natriumkloridi.

20

Faasiin erotus voidaan suorittaa sentrifugoinnilla tai yksinkertaisella painovoimaerotuksella. Faasierotuksen jälkeen yhdisteen I orgaanista liuosta voidaan sitten käyttää yhdisteiden muodostuksessa. Orgaaninen faasi voidaan tarvittaessa kuivata kuivaavalla aineella, esim.

25 Na_2SO_4 :lla.

Valmistuksen jälkeen lopputuote, joka on liuenneena uuttoliuottimessa, voidaan suoraan muodostaa nestemäisiksi konsentraateiksi hyvin helposti, koska kaikki komponentit nestekoostumuksen muodostamiseksi ovat

30 silloin nestemuodossa.

Substituoidut fenyylikarbamaatit voidaan käyttää joko yksinään tai yhdessä jonkun toisen tai joidenkin toisten herbisidien ja/tai muiden aineiden kanssa, esim. lannoitteiden, rikkaruohon torjuntaan.

35

Näitä voidaan käyttää konsentroitujen koostumuksien muodossa, jotka ovat tarkoitettut liuotettavaksi veteen silloin kuin niitä käytetään, koostumusten, niiden ollessa esim. sen tyyppisiä, joita käytetään rikkaruohon torjuntaan.

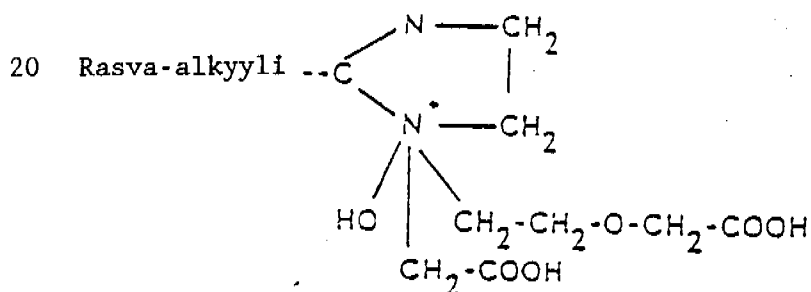
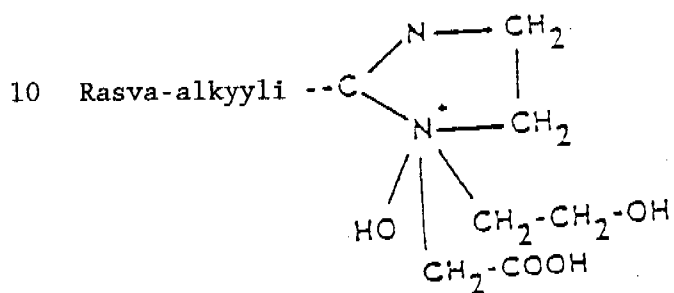
5

Kaupallisten nestemäisten herbisikonsentraattien muodostuksessa substituoituista fenyylisulfonylkarbamaateista I, sisällytetään tavallisesti liuotin, joka kykenee liuottamaan fenyylisulfonylkarbamaatin I ja joka helpottaa koostumuksen myöhempää liukenemistä siellä, jossa koostumusta aiotaan käyttää. Kuten jo osoitettiin, isoforonia käytetään normaalisti liuottimenä sellaisten koostumuksien muodostuksessa, koska isoforoni on oikein hyvä liuotin, koska fenyylisulfonylkarbamaatit I ja fenyylisulfonylkarbamaatit I ovat kemiallisesti suhteellisen stabiileja isoforoniliuoksessa, varsinkin kun fenyylisulfonylkarbamaatteja I on pesty tai käsitelty hapolla pH:ssa noin 2-4 ennen niiden liuottamista isoforoniin. Toinen etu isoforonin käyttämisessä on se, että se on vain heikosti liukeneva veteen (jos veteenliukenevaa liuotinta käytettäisiin konsentraatissa, se pyrkisi liukenemaan vesifaasiin, kun käyttöön valmista nestevalmistetta valmistetaan paikanpäällä lisäämällä vettä, mikä voisi aiheuttaa fenyylisulfonylkarbamaatin saostuksen ja siten biologisen aktiivisuuden vähenemisen ja ruiskutusvarustuksen tukkeutumisen).

Tavallisesti sisällytetään ionisia emulgointiaineita, kuten kalsiumdekyylibenseenisulfonaattia kaupallisiin phenmediphamin isoforoniliuoksiin. Fosforihappoesterien suolojen käyttöä emulgointiaineina on myös ehdotettu. Keksijät ovat havainneet, että amfolyytit ovat mielenkiintoisia ja käyttökelpoisia emulgointiaineita phenmediphamin isoforoniliuoksiin, erityisesti yhdessä ei-ionisten pinta-aktiivisten aineiden kanssa. Otaksutaan, että amfolyyttien ioninen luonne vastavaikuttaa pyrkimystä, jossa phenmedipham muuten saostuu ensin öljynä ja myöhemmin mikrokiteinä, kun koostumus sekoitetaan veteen käyttövalmiin liuoksen valmistamiseksi. Uskotaan, että amfolyytin tehtävänä on toimia emulgointiaineina ja dispersointiaineina mille vain saostetulle aktiiville aineelle öljyolotilassa niin, että kiinteä saoste myöhästyy tai se vältetään kokonaan.

35

Esimerkkeinä amfolyyteistä, joita voidaan käyttää phenmediphamin isofo-
roniliuoksissa voidaan mainita N-alkyyli- β -aminopropaanihapot (joissa
alkyyli merkitsee ryhmiä, joissa 8-22 hiiliatomia), N-alkyyli-N-dime-
tyyliaminoetikkahappo (betaiini) ja imidatsoliini-amfotensidit kuten
5 seuraavan kaavan mukaiset yhdisteet

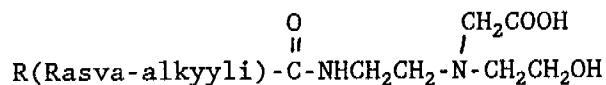


ja karboksिमetyloidut ja etyloidut seuraavien kaavojen johdannaiset
30

Karboksिमetyloidut johdannaiset:

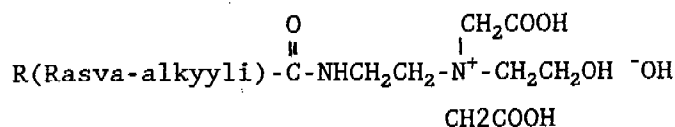
Monokarboksyylihappo

35



Dikarboksyylihappo

5

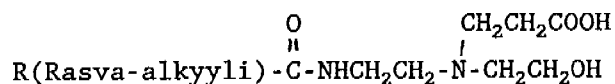


10

Karboksietyloidut johdannaiset:

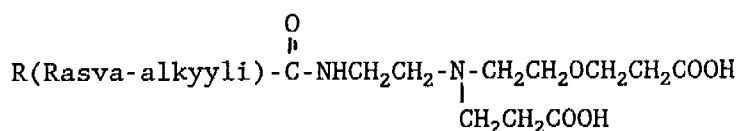
Monokarboksyylihappo

15



Dikarboksyylihappo

20



25 jossa rasva-alkyyli on C₈₋₂₂ alkyyli.

Normaalisti phenmediphamin konsentroitujen isoforoniliuosten phenmediphamkonsentraatio on alueella 10-20 %. Kun yhtä tai useampaa amfolyyttiä käytetään emulgointiaineena liuoksissa, amfolyytin tai amfolyyttien määrä on/ovat on 1-20 paino-%, edullisesti 2-12 paino-%, edullisemmin 3-7 paino-%, laskettuna koostumuksen painosta. Tässä keksinnössä tältä näkökannalta edullinen amfolyytti käytettäväksi on koko-alkyyli-β-aminopropaanihappo, jonka määrä edullisesti on 2-10 paino-%, edullisemmin 3-7 paino-%, esim. n. 5 paino-% yhdisteestä.

35

Eräs etu amfolyyttien käyttämisessä emulgointiaineena fenyylikarbamaattien I isofofoniliuoksissa on että amfolyytit sopivat yhteen kaikkien tyyppisten emulgointiaineiden kanssa sekä anionisten, kationisten että ei-ionisten ja ovat samalla hyviä emulgointiaineita kiinteitä aineita varten ja siksi ne ovat yleensä hyvin käyttökelpoisia kun koostumus tehdään vedestä, käyttövalmiiden liuosten valmistamiseksi yhdessä esim. pestisidien ja muiden herbisidien kanssa.

Esillä olevan keksinnön mukainen stabiloitu nestemäinen herbisidikoostumus sisältää ainakin yhtä yhdistettä, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää 5-amino-4-kloori-2-fenyyli-3(2H)-pyridatsinonin(kloridatsoni), 2-etoksi-2,3-dihydro-3,3-dimetyyllibentsofuran-5-yyli-metaanisulfonaatin (etofumesaatti), ja 4-amino-4,5-dihydro-3-metyyli- 6-fenyyli-1,2,4-triatsin-5-onin (metamitroni), jossa yhdiste(et) on/ovat hienosti jauhetuissa tilassa dispergoituneena/noina nestefaasiin, joka sisältää yhden tai useamman öljykomponentin määrässä 5-75 paino-% ja yhden tai useamman pinta-aktiivisen aineen määrässä 5-60 paino-% ja mahdollisesti vettä ja joka kykenee muodostamaan öljy-vedessä emulsion tai mikroemulsion veteen sekoittaessa.

20

Keksinnössä valmistetaan siis koostumuksia, jotka sisältävät toisen tyyppisiä herbisidejä ja pestisidejä kuin fenyylikarbamaatteja I. Nämä ovat 5-amino-4-kloori-2-fenyyli-3(2H)pyridatsinoni(kloridatsoni), 2-etoksi-2,3-dihydro-3,3-dimetyyllibentsofuraani-5-yyli-metaanisulfonaatti (etofumesaatti), ja 4-amino-4,5-dihydro-3-metyyli- 6-fenyyli-1,2,4-triatsin-5-oni (metamitroni), joita myös voidaan käyttää yhdessä toisensa tai fenyylikarbamaattien I kanssa.

Seuraavassa selostettua menetelmää voidaan käyttää sekä sellaisten koostumusten valmistukseen, jotka sisältävät substituotua fenyylikarbamaattia I, että keksinnön mukaisten mainittujen herbisidejä sisältävien koostumusten valmistamiseen, minkä takia seuraavassa selostuksessa myös on viitattu fenyylikarbamaatteihin I.

Mielenkiintoisena vaihtoehtona fenyylikarbamaatin I isofofoniliuoksille keksijät ovat havainneet, että substituotujen fenyylikarbamaattien I

ja keksinnön mukaisten herbisidien biologinen aktiivisuus on edullisen korkea kun keksinnön mukaiset herbisidit ja fenyylikarbamaatit "aktivoituu" niiden ollessa yhdisteiden suspensiomuodossa hienoksi jauhetussa tilassa nestefaaseissa, jotka sisältävät yhden tai useamman öljyisen komponentin ja yhden tai useamman pinta-aktiivisen aineen, nestefaasin ollessa kykenevä muodostamaan öljy-vedessä emulsion tai mikroemulsion, kun se sekoitetaan veteen paikan päällä käytettäessä käyttövalmiin lopullisen valmisteen valmistamiseksi. Öljykomponentti on sopivasti veteen liukenematon aine, joka valitaan ryhmästä, joka sisältää mineraaliöljyt, kasviöljyt, monoalkoholien tai dihydristen tai muiden alhaisten (esim. 4-6 hydroksifunktiot) polyalkoholien nestemäiset synteettiset alemmat karboksyylihapoesterit, klooratut öljyt, eetterit, veteenliukenemattomat alkoholit, ketonit ja polyglykolit ja niiden seokset. Esimerkkeinä mineraaliöljyistä voidaan mainita varttinäöljy, aromaattiset yhdisteet, kuten propyylibentseeni ja dodekylibentseeni, parafiiniöljyt, jne.; esimerkkeinä kasviöljyistä voidaan mainita soijaöljy, rapsinsiemenöljy, oliiviöljy jne.; esimerkkeinä nestemäisistä alkoholistereistä voidaan mainita 2-etyyli-heksyylistearaatti ja 2-etyyli-heksyyliadipaatti, jne.; esimerkkeinä klooratuista öljyistä voidaan mainita klooritut C10-C24 hiilivedyt ja klooratut aromaattiset hiilivedyt; esimerkkeinä eettereistä voidaan mainita oktyyli-fenyyleetteri jne.; esimerkkeinä alkoholeista voidaan mainita dekanoli; ja esimerkkeinä veteen liukenemattomista polyglykoleista voidaan mainita polypropyleeniglykoli, valinnaisesti substituoitu polyetyleeniglykolilla jne. Öljykomponentit ovat lisäksi sellaisia yhdisteitä, jotka täyttävät kaikki ne olosuhteet, että niiden pitäisi olla nestemäisiä normaaleissa lämpötiloissa, olla veteen sekoittumattomia suhteessa 1:10 - 10:1 painon mukaan laskettuna, sisältää ainakin 67 paino-% vetykarbyyliä tai vetykarbyleenä ja valinnaisesti halogeenia, laskettuna sen kokonaiskemiallisesta koostumuksesta, ja olla sellainen, jossa substituoitujen fenyylikarbamaattien I tai keksinnön mukaisten herbisidien liukoisuus on pienempi kuin 1 paino-%. (Polypropyleeniglykoli, joka on edullinen öljyinen ainesosa, omaa kaavan $\text{HO}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Kun n on iso luku, vetykarbyleenin määrä polypropyleeniglykolissa on

$$\frac{3 \times 14}{3 \times 14 + 16} \times 100 = 72,4 \%$$

5

- Fenyylikarbamaattien I sekä keksinnön mukaisten herbisidien suspensioiden öljymäärä öljykomponenteissa ja pinta-aktiivisissa aineissa voi olla 5-75 %, varsinkin noin 15-65 paino-% laskettuna koostumuksesta. Pinta-aktiiviset aineet tai pinta-aktiivinen aine, joka voidaan valita
- 10 ryhmästä, joka koostuu ei-ionisista, anionisista, amfolyyttisistä ja kationisista pinta-aktiivisista aineista ja niiden seoksista, joiden osuus on normaalisti korkea, kuten 5-60 paino-%, varsinkin 10-40 paino-%, laskettuna koostumuksesta. Fenyylikarbamaatin I tai keksinnön mukaisen herbisidin määrä voi olla 1-60 paino-%, laskettuna koostumuksesta
- 15 ja sen osuus on normaalisti 5-40 paino-%, laskettuna koostumuksesta. Paitsi yhdistettä I tai keksinnön mukaisia herbisidejä, öljykomponenttia ja pinta-aktiivista ainetta, näiden konsentroitujen koostumusten nestefaasit voivat sisältää yhden tai useamman ainesosan, joka on valittu ryhmästä, joka sisältää glykolit, glykolieetterit ja niiden kom-
- 20 binaatiot, konsentraatioiden ollessa normaalisti 0,1-15 %, varsinkin 2-10 %, laskettuna koostumuksen painosta. Lisäksi voidaan sisällyttää 40 paino-% vettä tai jopa enemmän. Käytännössä pitää ottaa huomioon fenyylikarbamaatin tai herbisidin kemiallinen stabiliteetti yksittäisissä koostumuksissa, joka tulee määräämään maksimimäärän lisättävää vettä.
- 25 Jos vettä sisällytetään öljy/pinta-aktiivinen aine -seokseen ja sitten pH pitäisi säätää happamalle alueelle, edullisesti optimialueelle 2-4 fenyylikarbamaatin tai herbisidin kemiallisen optimistabiliteetin varmistamiseksi.
- 30 Öljykomponentti ja pinta-aktiivinen aine voidaan valita niin, että ne ovat keskenään liukenevia ja muodostavat stabiilin liuoksen, joka tehokkaasti kykenee suspendoimaan hienosti jaetut fenyylikarbamaatit I tai herbisidit ja niin että pinta-aktiivinen aine emulgoi tehokkaasti öljyn kun vettä lisätään, käyttövalmiin lopullisen valmisteiden muodosta-
- 35 miseksi. Pinta-aktiivinen aine voi myös edistää ruiskutetun pinnan tehokkaan kostumisen valmisteella. Öljykomponentti ja pinta-aktiivinen aine ja niiden määräsuhde voidaan myös valita niin, että ne kykenevät

- muodostamaan mikroemulsion, kun ne sekoitetaan yhtä suuren vesimäärän kanssa tai jopa kymmenkertaisen vesimäärän kanssa (mikroemulsio tunnetaan siitä, että se sisältää öljyä, emulgointiainetta (pinta-aktiivista ainetta) ja vettä hienojakoisessa tilassa, ja on selvä ja läpinäkyvä).
- 5 Mikroemulsio on stabiili ja sitä ei normaalisti voida erottaa sentrifugoimalla). Sen etuna, että öljykomponentti ja pinta-aktiivinen aine valitaan niin, että ne muodostavat mikroemulsion, on m.m. että fenyylikarbamaatti 1 tai herbisidi voidaan lisätä öljykomponenttiin/pinta-aktiiviseen aineeseen määrässä tilassa, ei siis ole välttämätöntä että
- 10 keksinnön mukaisessa prosessissa saatu fenyylikarbamaatti 1 tai herbisidi kuivataan kokonaan ennenkuin se yhdistetään öljykomponenttiin/pinta-aktiiviseen aineeseen. Toisena etuna öljykomponentin ja pinta-aktiivisen aineen valitsemiseen niin, että ne kykenevät muodostamaan mikroemulsion, on että mikroemulsio pyrkii sen luontaisen sta-
- 15 biilisuusuuden takia, pitämään fenyylikarbamaatin 1 tai herbisidin suspension stabiilina koostumuksen kuljetuksen ja käsittelyn aikana, jolloin vältetään näin sedimentaatio- ongelmia. Vielä yksi etu, joka liittyy koostumuksiin niiden ollessa mikroemulsion muodossa on se, että veteen laimentaminen käyttövalmiiden liuosten valmistamiseksi tapahtuu
- 20 ilman sellaisia ongelmia, kuten esim. aggregaattien muodostus, jne.

- Käyttökelpoisia pinta-aktiivisia aineita ovat ei-ioniset yhdisteet kuten polyetoksiloidut alkyylifenolit, polyetoksiloidut korkeammat alkanolit, polyetoksiloidut rasvahapot, polyetoksiloidut amiinit ja
- 25 amidit, monoglyseridit ja niiden johdannaiset. Alkyylaryylisulfonylhapot ja fosforihappoesterit ja niiden suolat tulevat myös olemaan käyttökelpoisia pinta-aktiivisia aineita. Fosforihappoesterit voivat olla polyetoksiloitujen korkeimpien alkanolien mono- ja diestereitä, polyetoksiloituja alkyylifenoleita, polyetoksiloituja distyryyli- ja tristyryylifenoleja ja etoksiloimattomia alkoholeja. Lisäksi amfolyytit
- 30 ovat käyttökelpoisia pinta-aktiivisia aineita. Muita pinta-aktiivisia aineita kuvataan esim. McCutcheon'in julkaisussa: Detergent & Emulsifiers, International Edition, 1983, Glen Rock, New Jersey 07452, USA. Muiden yhtiöiden vastaavat pinta-aktiiviset aineet ovat tietysti myös
- 35 käyttökelpoisia.

Uskotaan, että on edullista käyttää etoksyloitujen pinta-aktiivisten aineiden ja anionisten pinta-aktiivisten aineiden sekoituksia, edullisesti ei-ioninen/anioninen seos, kun ei-ioniset komponentit muodostuvat pinta-aktiivisten, aineiden seoksesta, joiden HLB-arvot ovat noin 5 9 (emulgointiaine) ja noin 12-13 (kostuttaja ja dispergointiaine).

Keksinnön mukaisen koostumuksen valmistuksessa, pinta-aktiiviset aineet voidaan sekoittaa öljykomponenttiin, jolloin saadaan läpinäkyvä liuos. Tähän liuokseen lietetään karkeasti jauhattua kuivaa substituoitua 10 fenyylikarbamaattia tai herbisidia. Seosta voidaan jauhaa lisää, esim. kuulamylyssä, jolloin ainakin 99 % substituoitusta fenyylikarbamaattista tai herbisidista on sellaista, jossa hiukkaskoko on pienempi kuin 10 mikronia ja 50 % on sellaista, jossa hiukkaskoko on pienempi kuin 3-5 mikronia.

15

Kun herbisidi tai substituoitu fenyylikarbamaatti, joka on valmistettu vesiliuoksessa, eristetään märkän pastana, kuiva-ainesisältö on normaalisti noin 65-75 % sentrifugoinnin jälkeen. On mahdollista käyttää tätä ainetta lietetynä öljy/detergenttiseokseen, jolloin vesi tunkeutuu 20 seoksessa niin, että nestefaasi käsittää stabiilin mikroemulsion, jota voidaan jauhaa lisää kuulamylyssä. Toisessa suoritussuorituksessa herbisidisesti aktiivinen yhdiste tai yhdisteet, jotka ovat vesipitoisen lietteen muodossa, voidaan jauhaa yhdisteen tai yhdisteiden saattamiseksi hienojakoiseksi, jonka hiukkaskoko on sopiva yhdisteen sisällyttämiseksi 25 loppukoostumukseen, valinnaisesti pinta-aktiivisen aineen lisäyksellä, jonka jälkeen neste sisältää yhden tai useampia öljykomponentteja ja yhtä tai useampia pinta-aktiivisia aineita tai komponentit, kun ne sekoitetaan muodostavat mainitun liuoksen, lisätään erikseen. Kummassakin tapauksessa tuloksena saatu nestefaasi muodostaa näin 30 ollen emulsion tai mikroemulsion. Tätä pidetään edullisena menetelmänä käyttämään hyväkseen vesipitoista lietettä, joka saadaan edellä kuvatussa vesifaasisynteesissä.

Pienillä glykolieetterimäärillä, esim. butyyliglykolilla on otaksuttavasti 35 vasti edullinen vaikutus viskositeettiin ja tarjoaa samalla mahdollisuuden laajempaan seossuhteeseen mikroemulsion ja veden välillä, kun

koostumus laimennetaan sitä käytettäessä. Koostumuksessa olevat pienet vesimäärät vaikuttavat usein viskositeettia kontrolloivasti, ja glykolit, kuten propyleeniglykoli, stabilisoi seoksia, jotka sisältävät rajoitettuja vesimääriä. Dispersiolla pitää olla asianmukainen viskositeetti. Toisaalta sen pitää olla niin juokseva, että se skoittuu nopeasti siihen veteen, jolla sitä laimennetaan, mutta toisaalta viskositeetin pitää olla riittävän korkea aktiivisten aineosien sedimentaation estämiseksi.

- 10 Öljyjä sisältävillä phenmediphamdisperisoilla on biologinen vaikutus, joka on verrattavissa valmisteisiin, jotka on tehty isoforonista.

Noin 0,3 kg:n suuruusluokan aktiivisen aineen lisäysmäärä per hehtaaria on havaittu olevan sopiva selektiiviseen rikkaruohontorjuntaan, kun kaksi tai useampi lisäys suoritetaan yhden kasvusesongin aikana tai kun aktiivinen aine ruiskutetaan nauharuiskuvälineiden kautta. Toisissa tilanteissa n. 1 kg:n aktiivisen aineen lisäysnopeus per hehtaari on normaalisti sopiva.

- 20 Koostumukset, jotka sisältävät sekä fenyylikarbamaatteja 1 ja komponentteja, jotka sisältävät kloridatsonia ja metamitronia ovat siten edullisia siinä, että aktiivisen ainesosan sisältöä voidaan pitää alhaisempana, koska edulliset fenyylikarbamaatit ovat vaikuttavampia per painoyksikkö, kun muut yllämainitut herbisidisesti vaikuttavat komponentit.

Edellä mainittua metamitroniyhdistettä käytetään herbisidinä juurikkaita varten, normaalisti n. 3-4 kg/ha:n annoksina. Metamitronia suositellaan joissakin tapauksissa fenyylikarbamaattien 1 sijasta, vaikka näitä käytetään vain n. 1 kg/ha:n annoksin, johtuen siitä, että metamitronilla on parempi biologinen vaikutus kierumataraa (*Galium aparine*), linnunkaalia (*Lapsana communis*) ja mustakoisoa (*Solanum nigrum*) vastaan. Paljon parempi biologinen vaikutus saadaan keltaisen päivänkakkaran (*Chrysanthemum segetum*), villin kamomillan (*Matricaria chamomilla*), pienen nokkosen (*Urtica urens*) ja yksivuotisen siniheinän (*Poa annua*) torjunnassa. Muut 15-20 juurikkaissa olevat rikkaruoholaadut,

jotka ovat yleisiä Tanskassa, on torjuttavissa yhtä hyvin phenmediphamilla ja metamitronilla.

- 5 Lisättäköön tähän, että 3-4 kg/ha:n metamitronin annokset ovat vähemmän aggressiivisia (fytotoksisia) juurikastaimille kuin 1 kg/ha:n phenmedipham käytettynä annokset.

- 10 Maanviljelijät käyttävät usein mieluiten metamikronin ja phenmediphamin seosta, jossa molempien valmisteiden annos on puolet tavallisesta annoksesta. Tällä tavalla saadaan täysin yhtä hyvä biologinen vaikutus kuin mikä saataisiin, jos käytettäisiin metamikronia yksin. Herbisidinen seos ei myöskään ole sen fyto toksisempi kuin mikä se olisi, jos käytettäisiin metamikronia yksin.

- 15 Metamitroni on normaalisti kaupallisesti saatavana 70 %:sena kostutettavana pulverina ja phenmedipham 16 %:sena emulsiokoostumuksena, joka sisältää isoforonia. Tähän asti maanviljelijät ovat itse sekoittaneet koostumukset ruiskutuksen yhteydessä. Käyttäjän ei kuitenkaan ole käytännöllistä sekoittaa kahta koostumusta, jotka ovat niin eri tyyppisiä.
- 20 Sekoitus suoritetaan parhaiten laimentamalla jokainen koostumus erikseen laimennusveden osassa ja suorittamalla sitten sekoitus. Metamitronin biologiseksi aktivoimiseksi mineraaliöljy lisätään usein sitten kun öljy on emulgoitunut ruiskutusliuokseen. Ruiskutusongelmien riskejä (suuttimien tukkeutumia) syntyy, jos sekoitusta ei suoriteta huolellisesti.
- 25 Käytettäessä useampia tuotteita se riski, että tuotteet sekoitetaan väärässä suhteessa suurenee. Lopuksi esillä olevalla tuotteella, joka on tunnettu siitä että sekä phenmedipham ja metamitron on dispersoitunut öljy/pinta-aktiivinen aine -seokseen, saavutetaan se, että käyttäjä - päin vastoin nykyistä käytäntöä - kokonaan välttyy kostutettavasta pulverista tulevan pölystä ja isoforonista käytöstä liuottimena.
- 30 na.

- Keksinnön mielenkiintoinen kohde on siten koostumus, joka sisältää phenmediphamia tai desmediphamia määrässä 2-15 paino-%, edullisesti 3-8
- 35 paino-%, esim. noin 6 paino-%, metamitronia määrässä 5-40 paino-%, edullisesti 10-30 paino-%, esim. noin 17 paino-%, joka on muodostettu

yhdessä öljyisen komponentin kanssa, kuten mineraaliöljyn, esim. varttinäöljyn määrässä 10-75 paino-%, esim. noin 30 paino-%, pinta-aktiivista ainetta tai pinta-aktiivisten aineiden seosta, joka sisältää etoksiloitua nonyylifenolia (3-9 etyleenioksidisyksikköä/molekyyli) ja valinnaisesti fosforihappoesterin suola, kuten BerolTM 724, monoetanooliamiinisulolaa ja/tai alkyylitai ariyylitai alkyyliairyylisulfonihapposuolaa, kuten dodekyylibentseenisulfonihappo-trietanoliamiinisulolaa tai lineaarista alkyylitai (C10-C22) sulfonihapposuolaa (LAS), pinta-aktiivisen aineen tai pinta-aktiivisten aineiden seoksen kokonaismäärän ollessa 5-50 paino-%, esim. noin 40 paino-%, butyyliiglykolia määrässä 0-10 paino-%, esim. noin 7,5 paino-%, ja valinnaisesti vettä, kaikki määrät laskettuna koko koostumuksesta. Seoskoostumus voidaan valmistaa sekoittamalla dispersio, joka sisältää phenmediphamia ja dispersio, joka sisältää metamiironia, joka dispersio voidaan valmistaa erikseen nestefaaseissa, jotka sisältävät öljykomponentin kuten varttinäöljyn määrässä noin 30-35 %, pinta-aktiivisen aineen seoksen, joka muodostuu alkyylitai ariyylitai alkyyliairyylisulfonihapon suolasta, kuten dodekyylibentseenisulfonihappo-trietanoliamiinin suolasta määrässä noin 8-10 paino-%, etoksiloitua nonyylifenolia määrässä noin 30-35 paino-% ja butyyliiglykolia määrässä noin 7-9 paino-%.

Phenmediphamin ja metamiironin liukoisuus mineraaliöljyyn on noin 0,1 %, öljyyn aromaattisisällöstä johtuen. Edellä kuvattuihin veteen emulgoitaviin nesteisiin, jotka ovat liuoksia, jotka sisältävät öljyä ja pinta-aktiivista ainetta, phenmediphamin ja metamiironin liukoisuus on noin 3 % kun nesteessä olevan pinta-aktiivisen aineen sisältö on samaa suuruusluokkaa kuin öljysisällön. Kun liukoisuus on noin korkea, voi olla että ilmenee phenmediphamin ja metamiironin kiteiden hidasta kehittymistä dispersioissa varastoinnin aikana eri lämpötilaolosuhteissa, mikä merkitsee sitä, että koostumukset ovat vähemmän stabiileja sellaisissa olosuhteissa. Mikroemulsioihin, joiden vesisisältö on noin 25 %, phenmediphamin liukeneminen vähenee kertoimella 10 noin 0,3 %:ksi. Metamiironin kohdalla ei tapahdu samanlaista vähenemistä. Lisäksi vaikuttaa siltä, että metamiironin dispersioiden laimentaminen veteen on aikaavievempää kuin phenmediphamin dispersioiden, luultavasti liuenneen

metamitroniosuuden johdosta. Kun emulsiot tai mikroemulsiot kerran ovat muodostuneet liuokseen ne ovat kuitenkin stabiileja.

Phenmediphamin ja metamitronin liukenemisen vähentämiseksi nesteessä ja sen vastavaikuttamiseksi, että metamitronikoostumusten dispersioitten liuottaminen veteen on niin aikaavievää, että öljyn osuutta nesteessä voidaan pitää korkeana ja pinta-aktiivisen aineen osuutta vastaavasti alhaisena ja voidaan käyttää öljyä, jonka aromaattisisältö on rajoitettu määräksi vähemmän kuin 30 paino-%, edullisesti vähemmäksi kuin 10 paino-%. (Esimerkkinä edullisesta öljystä tähän tarkoitukseen voidaan mainita mineraaliöljy, jonka kiehumapiste on yli 200°C ja viskositeetti vähemmän kuin 100 cSt lämpötilassa 40°C ja, kuten mainittiin edellä, aromaattisisältö pienempi kuin 30 paino-%, edullisesti pienempi kuin 10 paino-%.) On kuitenkin havaittu, että jos öljyn määrää lisätään määräksi noin 60 %:ksi ja pinta-aktiivisen aineen määrää vähennetään määräksi noin 10-15 %, koostumuksella on ilmeinen pyrkimys erottua sauvamaisiksi öljyn ja hienosti jaetun herbisidin sedimenteiksi, kun koostumus laimennetaan vedellä. Myös öljyn osuus, joka on emulgoitunut vesifaasiin, pyrkii uudelleen erottumaan, kuten ylempi faasi.

20

Siten koostumuksissa, jossa korkea määrä sellaisia öljyjä, joiden aromaattisisältö on alhainen, on ilmeinen tarve käyttää hyvin tehokasta emulgointiainetta (pinta-aktiivinen) systeemiä. Tarpeeksi tehokas emulgointiainetta (pinta-aktiivinen aine), joka varmistaa tyydyttävän mineraaliöljyjen emulgoitumisen aromaattisisällön ollessa suhteellisen alhainen, voidaan saada esimerkiksi korvaamalla osa edellä mainitusta etoksyloiduista nonyyllifenoleista etoksyloiduilla dinonyyllifenoleilla ja yhdistämällä ne joko fosforihappoesterin suoloihin, kuten BerolTM 724 monoetanoliamiinisuoloon ja/tai alkyylili- tai aryylili- tai alkyylilaryyllisulfonihappoesterin suolaan, kuten dodekyylibentseenisulfonihappotrietanoliamiinin suolaan, pinta-aktiivisen aineen kokonaismäärän ollessa noin 5-20 %, esim. noin 10-15 %, koostumuksesta laskettuna, ja vähäaromattipitoisen mineraaliöljyn, esim. liuotinjalostetun parafiinimineraaliöljyn määrän ollessa, 40-75 paino-%, esim. noin 60 paino-%. Osa öljystä voidaan korvata alemmalla kiehuvalle petrolifraktiolla, kuten kerosenilla. Siten keksinnön mukaiset kiinnostavat koostumukset

sisältävät 15-40 paino-%, edullisesti 20-30 paino-% joko phenmediphamia tai metomitronia tai phenmediphamin ja metomitronin kombinaatiota dispergoituna nestefaasiin, joka sisältää mineraaliöljyä määrässä 10-75 paino-%, kuten noin 50-70 paino-%, esim. noin 60 paino-%, pinta-aktiivista ainetta tai pinta-aktiivisten aineiden seosta, jotka sisältävät etoksyloitua alkyylifenolia (sisältäen 3-9 etyleenioksidiyksikköä), jossa alkyyliryhmä sisältää 4-15, varsinkin 6-12 hiiliatomia ja/tai etoksyloitua dialkyylifenolia (sisältäen 4-14 etyleenioksidiyksikköä), joissa alkyyliryhmä sisältää 4-15, varsinkin 6-12 hiiliatomia ja valinnaisesti fosforihappoesterin suolaa ja/tai alkyyli- tai aryyli- tai alkyyliaryylisulfonihapposuolaa, pinta-aktiivisen aineen tai pinta-aktiivisten aineiden seoksen kokonaismäärän ollessa 5-25 paino-%, edullisesti 10-15 paino-%. Mineraaliöljy voi, esim., olla liuottimella jalostettu mineraaliöljy määrässä noin 50 % yhdistettynä aromaattiva-

15 paaseen keroseniin (kiehumpiste 190-240°C) määrässä noin 10 %, etoksyloitu dinonyylifenoli (sisältäen 9 etyleenioksidiyksikköä) voi, esim., olla läsnä määrässä noin 5 %, etoksyloitu nonyyylifenoli (sisältäen 4 etyylioksidiyksikköä) voi, esim., olla läsnä määrässä noin 3 % ja fosforihappoesterin (BerolTM 724) monoetanoliamiinosuola voi, esim., olla

20 läsnä määrässä noin 5 %. Dispersoidun phenmediphamin määrä pitäisi edullisesti muodostaa 20-40 %, edullisemmin 25-35 % koostumuksesta ja dispersoidun metomitronin määrä pitäisi edullisesti muodostaa 15-35 %, edullisemmin 20-30 % koostumuksesta. Yhdistettyjä koostumuksia voidaan valmistaa sekoittamalla phenmediphamin ja metomitronin dispersioita.

25 Tällä tavalla valmistetut dispersiot ovat helposti liuotettavissa veteen. Sekä phenmedipham että metomitron dispergoituu tyydyttävästi ja öljyfaasi muodostaa riittävän stabiilin emulsioita vedessä. Näissä öljy-detergenttiseoksissa, phenmediphamin ja metomitronin liukoisuus on noin 0,2 %. Koostumukset ovat edullisesti olennaisen vapaita vedestä,

30 joka lisää aktiivisten ainesosien kemiallista stabiliteettia.

Keksintöä kuvataan lähemmin seuraavilla esimerkeillä.

ESIMERKKI 1

35

Metyyli-(3-(3-tolyyli-karbomoyylioksi)fenyyli)karbamaatin valmistus

- Metyyli-N-(3-hydroksifenyyli)karbamaattia (8,35 g, 0,05 moolia) (valmistettu kuten esimerkissä 1) vedessä (75 ml) asetettiin 150 ml:n dekanterilasiin, joka oli varustettu sekoittimella, ja seosta sekoitettiin. 3/4 tunnin aikana 3-tolyyli-isosyanaattia (6,65 g, 0,05 moolia) lisättiin erotussuppilon avulla ilman lämpötilan säätöä. Lisäyksen aikana pH pidettiin arvossa 9,5 samanaikaisella 50 % NaOH-liuoksen lisäyksellä.
- 10 3-tolyyli-isosyanaatin lisäyksen jälkeen sekoittamista jatkettiin 1 tunnin ajan. Sen jälkeen tuote, joka oli hyvin hienojakoinen suspendoitunut pulveri, suodatettiin ja kuivattiin otsikkotuotteen saamiseksi (14,0 g, 93,3 %), s.p. 139-143°C.
- 15 HPLC-analyysi osoitti 94,1 %:n puhtautta, jäljellä olevan 5,9 %:n ollessa metyyli-N-(3-hydroksifenyyli)karbamaattia ja sivutuotetta N,N'-di-3-tolyyliureaa.

Metyyli-N-(3-hydroksifenyyli)karbamaatin valmistus

20

3-aminofenolia (10,9 g, 0,10 moolia) vedessä (100 ml) sijoitettiin 250 ml:n dekanterilasiin, joka oli varustettu sekoittimella, lämpömittarilla ja pH-elektrodilla. Suspensiota sekoitettiin ja jäähdytettiin lämpötilaan 10°C ulkopuolisella jäähdytyksellä.

25

Erotussuppilon avulla metyylikloroformaattia (9,45 g, 0,10 moolia) lisättiin suspensioon 1 tunnin ajan, jonka aikana sekoitettiin jatkuvasti ja lämpötilaa pidettiin arvossa 8-12°C. Esterin lisäyksen aikana pH säädettiin arvoksi 5,3 samanaikaisella 50 % NaOH-liuoksen lisäyksellä.

30 la.

- Esterin lisäyksen jälkeen sekoittamista ja pH-säätöä jatkettiin ½ tuntia, jolloin lämpötilan annettiin kohota huoneenlämpöön. Sen jälkeen pH alennettiin arvoksi 1,9 4N HCl:n avulla 1/4 tunniksi reagoimattoman 3-aminofenolin liuottamiseksi sen vetykloridimuodossa.
- 35

Tuote, joka oli hienojakoinen suspendoitunut pulveri, suodatettiin, pestiin jäävedellä (2 x 25 ml) ja kuivattiin metyyli-N-(3-hydroksifenyyli)karbamaatin (15,0 g, 90 %) saamiseksi, s.p. 94-95°C. Hydroksyy-liryhmän titraus 0,5 N NaOH:lla osoitti 98 % puhtautta.

5

ESIMERKKI 2

Metyyli-(3-(tolyylikarbamoyylioksi)fenyyli)karbamaatin liuotinuutto

10 1 litra reaktioseosta sisältäen noin 88 g metyyli-(3-(3-tolyylikarbamoyylioksi)fenyyli)karbamaattia valmistettiin kuten esimerkissä 1, mutta pulveria ei suodatettu pois. Muodostuneen lopputuotteen analyysi osoitti 94 %:sen puhtautta.

15 Reaktioseoksen pH säädettiin arvoksi 2 lisäämällä kloorivetyhappoa ja natriumkloridia (100 g) liuotettiin lietteeseen. Isophoronia (300 g) lisättiin sekoittaen ja sekoittamista jatkettiin, kunnes kiinteä aine oli liuonnut.

20 Isophoronifaasi erotettiin ja kuivattiin natriumsulfaatin avulla. Natriumsulfaatti suodatettiin pois ja etikkahappoanhydridiä (5,0 g) lisättiin.

25 Analyysi osoitti, että metyyli-(3-(3-tolyylikarbamoyylioksi)fenyyli)karbamaatin määrä oli 21,6 %.

ESIMERKKI 3

Stabiliteetti testejä

30

Metyyli-(3-(3-tolyylikarbamoyylioksi)fenyyli)karbamaatin isoforoliuos valmistettiin kuten esimerkissä 8 ja jaettiin neljään yhtä suureen osaan. Näytteille tehtiin varastointitestit, kuten seuraavassa taulukossa on kuvattu etikkahappoanhydridin lisäyksellä tai ilman sitä, 35 valinnaisesti natriumsulfaatin kuivauksen jälkeen. Testit suoritettiin 24 tunnin/25°C, 26 päivää/25°C ja 25 päivää/70°C jälkeen.

TAULUKKO

Vaikuttavaa ainetta, paino-%				
5	Lisätty kuivaus- ja/tai stabilointiaine	24 tuntia/25°C	26 päivää/25°C	25 päivää/70°C
	-	20,68	20,93	20,56
	1,0 g AAA/50 ml	21,32	20,44	19,76
10	Na ₂ SO ₄	20,79	20,94	20,67
	Na ₂ SO ₄ +			
	1,0 g AAA/50 ml	21,56	20,43	19,69

15 AAA = etikkahappoanhydridi

ESIMERKKI 4

Phenmediphamin väkevä isoforoniliuos, jossa amfolyyttiä

20

Metyyli-(3-(3-tolyyli-karbamoyylioksi)-

fenyli)karbamaatti (Tekn. laatu)

165 g

Isophoroni

605 g

Ksyleeni

50 g

25 Maleiininanhydridi

30 g

Salisyylihappo

10 g

Etoksyloitu castor-öljy, HLB noin 13,5

90 g

Koko-alkyyli-β-aminopropaanihappo

50 g

30 Yhteensä

 1000 g

Karbamaatti liuotettiin isophoroniin ja ksyleeniin ja loput komponentit lisättiin.

ESIMERKKI 5

Phenmediphamin väkevä isoforoniliuos, jossa amfolyyttiä

5		
	Metyyli-(3-(3-tolyyli-karbamoyylioksi)-	
	fenylyli)karbamaatti (Tekn. laatu)	165 g
	Isophoroni	583 g
	Ksyleeni	50 g
10	Di-isobutyyli-sukkinaatti	50 g
	Typpihappo, 65 %, pH 2,5-3,0	12 g
	Etoksyloitu nonyylifenoli (HLB 13)	90 g
	Koko-alkyyli- β -aminopropaanihappo	50 g
15	Yhteensä	1000 g

Karbamaatti liuotettiin isophoroniin ja ksyleeniin ja loput komponentit lisättiin.

20

ESIMERKKI 6

Phenmediphamin dispersiot sisältäen nestefaasina öljyyn perustuvan mikroemulsion tai liuoksen

25

Mikroemulsiot I ja III ja liuos II valmistettiin ilman phenmediphamia sekoittamalla ainesosat. Sitten yksi paino-osa phenmediphamia (tekni-
nen laatu, 95 %) sisällytettiin kolmeen paino-osaan nestefaasia jokai-
seen liuoksista I, II ja III ja jokainen saaduista seoksista jauhettiin
30 kuulamylyssä, joka varustettiin lasipalloilla (ϕ 1 mm).

Mikroemulsioiden I ja III ja liuoksen II sameuslämpötilat ja niistä
muodostuneen mikroemulsion ilmestyminen vesihanaveden lisäyksellä ovat
taulukossa 1. Huomautettakoon, että ne kaikki esiintyvät homogenisina
35 nesteinä, jotka eivät erotu komponentteihinsa.

3:n viikon seisomisen jälkeen lämpötilassa 45-50oC kaikki phenmediphamia sisältävät dispersiot olivat yhtenäisiä kohtuullisen sekoituksen jälkeen.

TAULUKKO 1

	I	II	III
5	Vesi	29,5 %	21,0 %
	Monoetanoliamiini	2,6 %	
	BerolTM 724 1)	10,3 %	
	Trietanoliamiini	2,5 %	2,0 %
	SulfosoftTM 2)	5,7 %	4,5 %
10	Värttinäöljy 5)	17,2 %	18,2 %
	MarlophenTM 88 H 3)	12,1 %	12,8 %
	BerolTM 26 4)	5,2 %	8,2 %
	Butyyliglykoli	1,7 %	4,6 %
	Propyleeniglykoli		3,7 %
15	Yhteensä	75,0 %	75,0 %
	Ilmestyminen	Läpinäkyvä keltainen liuos	Läpinäkyvä keltaisenruskea kelt. liuos
20	pH (1:10 vesilaimen- nuksessasessa)	2,8	3,7
	Sameuslämpötila	60oC	58oC
	Laimennus 1:1	Läpinäkyvä keltainen liuos	Läpinäkyvä kelt.liuos
25	Laimennus 1:1 24 h:n jälkeen	Heikosti samea liuos	Läpinäkyvä hyytelö- mäinen liuos
	Laimennus 1:1	Läpinäkyvä hei- kosti samea liuos	Läpinäkyvä liuos
	Laimennus 1:50	Läpinäkyvä liuos	Läpinäkyvä
30		Samea, mutta läpinäkyvä liuos	heikosti samea liuos
	Tekninen laatu		
	phenmedipham, 96 %	25 %	25 %
	% phenmediphamia		
35	koostumuksessa	24 %	24 %

- 1) Hapan fosforihappoesteri (Berol Kemi)
- 2) Dodekyylibentseenisulfonihappo (Berol Kemi)
- 3) Etoksyloitu nonyylifenoli (8 etyleenioksidiyksikköä/molekyyli)
(Hüls)
- 5 4) Etoksyloitu nonyylifenoli (4 etyleenioksidiyksikköä/molekyyli)
(Berol Kemi)
- 5) GravexTM 19 (Shell)

10 ESIMERKKI 7

Phenmediphamin ja metamitronin dispersiot sisältäen öljyyn perustuvan liuoksen nestefaasina

- 15 Dispersiot I ja II, joiden sisältö on seuraavassa taulukossa valmistettiin samalla tavalla kun on kuvattu esimerkissä 6.

Ainesosat		Dispersio I	Dispersio II
20	Trietanoliamiini	2,6 %	2,5 %
	SulfosoftTM	5,9 %	5,7 %
	Värttinäöljy	29,3 %	28,4 %
	MarlophenTM 88H	19,1 %	18,5 %
	BerolTM 26	13,2 %	12,8 %
25	Butyyliglykoli	7,4 %	7,1 %
		77,5 %	75,0 %
	Metamitron,		
	Tekn.laatu, 98 %	22,5 %	
30	Phenmedipham,		
	Tekn. aste, 96 %		25,0 %
	Dispersion pH		
	(1:10 vesi laimennus)	3-4	3-4

Valmistettiin yhdistetty koostumus, joka sisälsi 75 paino-% dispersiota I ja 25 paino-% dispersiota II sekoittamalla dispersiot. Muodostunut koostumus olis viskoottinen koostumus, joka sisälsi noin 6 % phenmediphamia ja n. 17 % metamikronia, voitiin laimentaa vedellä jonkin verran pidemmällä sekoituksella ja tulokseksi saatiin stabiilit dispersiot.

ESIMERKKI 8

Metamitronin dispersio sisältäen öljyyn perustuvan liuoksen nestefaasi-
na.

Liuokset I ja II valmistettiin sekoittamalla ja yksi paino-osa metamitronia (tekninen laatu, 98 %) sisällytettiin kolmeen paino-osaan nestefaasia molempiin liuoksiin I ja II ja kummatkin tulosseokset jauhettiin kuulamylyssä, joka oli varustettu lasipalloilla (ϕ 1 mm).

Tulosliuosten I ja II sameuslämpötilat ja muodostuneiden mikroemulsioiden ilmestyminen liuoksiin vesijohtoveden lisäyksellä ovat taulukossa 2. Huomautettakoon, että ne kaikki esiintyvät homogeenisia nesteinä, jotka eivät erotu komponentteihinsa.

TAULUKKO 2

	I	II
25		
Monoetanoliamiini	2,9 %	2,7 %
BerolTM 724 1)	12,6 %	13,5 %
Värttinäöljy 5)	33,6 %	32,4 %
SolvessoTM 150*	3,5 %	3,4 %
30 MarlophenTM 88 H 3)	14,0 %	13,5 %
BerolTM 26 4)	8,4 %	8,1 %
60 % kokoalkyyli β -amino-propaanihapon dietyyli-glykoliliuos	0,0 %	1,4 %
35		
Yhteensä	75,0 %	75,0 %

	Ilmestyminen	läpinäkyvä	läpinäkyvä
		keltainen neste	keltainen neste
5	pH (1:10 vesiliuoksessa)	noin 3	noin 3
	Sameus lämpöt.	45oC	44oC
	Laimennus 1:1	läpinäkyvä	heikosti samea
		keltainen neste	neste
	Laimennus 1:10	läpinäkyvä	samea, mutta
10		neste	läpinäkyvä
	Laimennus 1:50	läpinäkyvä	läpinäkyvä
		neste	neste
	Tekninen laatu,		
	metamitron, 98 %	25 %	25 %
15			

* SolvessoTM 150 on 99 % aromaattinen hiilivety, leimahduspiste 166oC, kiehumispiste 187-210oC, saatavissa yhtiöltä Exxon Corporation.

20 ESIMERKKI 9

Metamikronin ja phenmediphamin dispersiot sisältäen öljyyn perustuvan liuoksen nestefaasina.

- 25 Dispersiot I ja II sisällöltään kuten ilmoitettu taulukossa 3 valmistettiin samalla tavalla kuin on kuvattu esimerkissä 6.

TAULUKKO 3

	I	II	
5			
	Hydro Para 19 6)	51,2	47,7
	HalpasolTM 190/240 7)	10,2	9,5
	BerolTM 26 4)	3,1	2,9
10	BerolTM 269 8)	5,1	4,8
	BerolTM 724 1)	4,4	4,4
	Monoetanoliamiini	1,0	1,0
		75,0 %	70,0 %
15			
	Tekninen laatu		
	phenmedipham, 96 %		30,0 %
	Tekninen laatu		
	metamitron, 98 %	25,0 %	
20			
	% phenmediphamia koostu-		
	muksessa		28,8 %
	% metamitronia koostu-		
	muksessa	24,5 %	
25			
	pH (1:10 vesiliuoksessa)	noin 3	noin 3

1) Hapan fosfortihappoesteri (Berol Kemi)

30 4) Etoksyloity nonyyllifenoli (4 etyleenioksidiyksikköä per molekyyli)
(Berol Kemi)

6) Liuottimella parannettu parafiinimineraaliöljy (Norsk Hydro)
(4 % aromaatteja, viskositeetti 19,7 cSt lämpötilassa 40oC)

7) Parafiinihiilivety, <0,1 % aromaattisia hiilivetyjä, kiehumapiste
35 190-240oC, leimahduspiste >70oC (Haltermann)

- 8) Etoksyloitu dinonyylifenoli (9 etyleenioksidiyksikköä per molekyyli
(Berol Kemi)

5 Sekoittuessa veteen nämä öljyä sisältävät nestefaasit eivät muodosta stabiileja läpinäkyviä mikroemulsioita kuten kuvattiin edellisissä esimerkeissä, vaan muodostavat tavanomaisia emulsioita, joista kuitenkin saostuu öljyä vain hyvin hitaasti. Pyrkimys erottaa öljysedimenttejä, jotka sisältävät hienoksi jauhettua metomitronia tai phenmediphamia, on mitätön.

10

Yhdistetty koostumus, jossa 77,5 paino-% dispersiota I ja 22,5 paino-% dispersiota II valmistettiin sekoittamalla dispersiot. Koostumus sisälsi n. 19 % metomitronia ja 6,5 % phenmediphamia.

- 15 Dispersio I (metomitron) ja yllämainittu seosdispersio ovat molemmat tiksotrooppisia. Vaikka ne vaikuttavat jotakuinkin viskoottisilta, ne ovat helposti sekoitettavissa (emulgoitavissa ja dispergoitavissa) 98-95 % veteen. Sekoittuminen helpottuu, koska dispersioiden tiheys on pienempi kuin veden.

20

Patenttivaatimukset

1. Stabiloitu nestemäinen herbisidikoostumus, joka sisältää ainakin yhtä yhdistettä, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää 5-amino-4-kloori-2-fenyyli-3(2H)-pyridatsinoonin(kloridatsoni), 2-etoksi-2,3-dihydro-3,3-dimetyyllibentsofuran-5-yyli metaanisulfonaatin (etofumesaatti), ja 4-amino-4,5-dihydro-3-metyyli-6-fenyyli-1,2,4-triaatsin-5-onin (metamitroni), jossa yhdiste(et) on/ovat heinosti jauhussa tilassa dispergoituneena/noina nestefaasiin, joka sisältää yhden tai useamman öljykomponentin määrässä 5-75 paino-% ja yhden tai useamman pinta-aktiivisen aineen määrässä 5-60 paino-% ja mahdollisesti vettä ja joka kykenee muodostamaan öljy-vedessä emulsion tai mikroemulsion veteen sekoittaessa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että se sisältää vettä nestefaasissa, ja että pH-arvo tässä nestefaasissa on hapan.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että ainakin osa pinta-aktiivisten aineiden seoksesta on amfolyyttinen yhdiste.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että öljykomponentti valitaan ryhmästä, joka käsittää mineraaliöljyt, kasviöljyt, monoalkoholien tai dihydrysten, trihydrysten tai muiden alempien (esim. 4-6 hydroksifunktiota) polyalkoholien alemmat karboksyylihappoesterit, klooratut öljyt, eetterit, veteen liukenemattomat alkoholit, ketonit ja polyglykolit.
5. Jonkin patenttivaatimusten 1-4 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että öljykomponentti valitaan ryhmästä, joka käsittää öljyisiä aineita, jotka ovat nestemäisiä normaalilämpötiloissa, ovat sekoittumattomia veteen suhteessa 1:10 - 10:1, sisältää ainakin 67 paino-% hydrokarbyyli- tai hydrokarbyleeniä yhdessä halogeenin kanssa, ja yleisen kaavan I mukaisten substituoitujen fenyylikarbamaattien liukoisuus on vähemmän kuin 1 paino-%.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että pinta-aktiivinen aine(et) on valittu ryhmästä, käsittää ei-ioniset, anioniset, amfolyyttiset ja kationiset pinta-aktiiviset aineet
5 ja niiden seokset.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että pinta-aktiivinen aine muodostaa 10-40 paino-% koostumuksesta.

10 8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että osa pinta-aktiivisesta aineesta on fosforihappoesterisuola ja/tai alkyyli- tai aryyli- tai alkaryylisulfonihapposuola, jolloin pinta-aktiivisten aineiden määrän kokonaismäärä on 5-25 paino-%.

15 9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-8 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että nestefaasi sisältää yhden tai useamman ainesosan, joka on valittu ryhmästä, joka käsittää veden, glykolit, glykolieetterit ja niiden kombinaatiot liuenneena tai homogenisesti jakautuneena nestefaasiin.

20

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että öljykomponentti ja pinta-aktiivinen aine ja niiden suhteelliset määrät ovat valittu niin, että nestefaasi muodostaa mikroemulsion tai läpinäkyvän emulsion kun se sekoitetaan veteen painosuhteessa

25 1:1 - 1:10.

Patentkrav

1. Stabiliserad vätskeformig herbicidsammansättning, som innehåller
åtminstone en förening, som är vald ur en grupp som innefattar 5-amino-
5 4-klor-2-fenyl-3(2H)-pyridazinon(kloridazon), 2-etoxi-2,3-dihydro-3,3-
dimetylbensofuran-5-ylmetansulfonat (etofumesat) och 4-amino-4,5-dihy-
dro-3-metyl-6-fenyl-1,2,4-triazin-5-on (metamitron), där föreningen
eller föreningarna är i finfördelat tillstånd dispergerade i en vätske-
fas som innehåller en eller flera oljekomponenter i mängden 5-75 vikt-
10 % och en eller flera ytaktiva ämnen i mängden 5-60 vikt-% och eventu-
ellt vatten och som förmår bilda en olja-i-vatten emulsion eller mikro-
emulsion i blandning med vatten.
2. Sammansättning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav,
15 att den innehåller vatten i vätskefasen och att pH-värdet i denna
vätskefas är surt.
3. Sammansättning enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav,
att åtminstone en del av blandningen av ytaktiva ämnen är en amfoly-
20 tisk förening.
4. Sammansättning enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att oljekomponenten väljs ur en grupp som inne-
fattar mineraloljor, växtoljor, lägre karboxylsyrastrar av monoalko-
25 holer eller dihydriska, trihydriska eller andra lägre (t.ex. 4-6
hydroxifunktioner) polyalkoholer, klorerade oljor, etrar, i vatten o-
lösliga alkoholer, ketoner och polyglykoler.
5. Sammansättning enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e -
30 t e c k n a d därav, att oljekomponenten väljs från en grupp som inne-
fattar oljeaktiva ämnen som är vätskeformiga i normala temperaturer, är
icke-blandbara i vatten i förhållanden på 1:10 - 10:1, innehåller åt-
minstone 67 vikt-% hydrokarbyl- eller hydrokarbylen tillsammans med
halogen, och lösligheten på de substituerade fenylkarbamaterna enligt
35 den allmänna formeln I är mindre än 1 vikt-%.

6. Sammansättning enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att det ytaktiva ämnet eller de ytaktiva ämnena
har valts från en grupp som innefattar icke-joniska, anjoniska, am-
folytiska och katjoniska ytaktiva ämnen och blandningar av dessa.

5

7. Sammansättning enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a d därav,
att det ytaktiva ämnet bildar 10-40 vikt-% av sammansättningen.

8. Sammansättning enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a d därav,
10 att en del av det ytaktiva ämnet utgörs av fosforsyraestersalt
och/eller alkyl- eller aryl- eller alkarylsulfonsyrasalt, varvid den
totala mängden av de ytaktiva ämnena är 5-25 vikt-%.

9. Sammansättning enligt något av patentkraven 1-8, k ä n n e -
15 t e c k n a d därav, att vätskefasen innehåller en eller flera ämnes-
delar som valts från en grupp som innehåller vatten, glykoler, glyko-
letrar och kombinationer av dessa upplösta eller homogent fördelade i
vätskefasen.

20 10. Sammansättning enligt något av patentkraven 1-9, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att oljekomponenten och det ytaktiva ämnet och
deras relativa mängder är valda så att vätskefasen bildar en mikroemul-
sion eller genomskinlig emulsion då den blandas i vatten i viktför-
hållandet 1:1 - 1:10.

25

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI K 98681
(= hakemus 852010)

CH _____

DE _____

DK _____

FR _____

GB _____

NO _____

SE _____

US _____

Merkittä hakemusjulkaisun esim. saksal. Offenlegungsschrift numeron
eteen ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen ja p.

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:



Allekirjoitus