



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

218596
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 25/30

(22) Přihlášeno 16 06 80

(21) (PV 4242-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 16 06 79
(P 29 24 403.9)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 30 04 81

(45) Vydáno 15 03 85

(72)

Autor vynálezu

ALBRECHT KONRAD dr., KELKHEIM, FRENSCH HEINZ dr.,
FRANKFURT/Main (NSR)

(73)

Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/MAIN (NSR)

(54) Kapalný herbicidní prostředek

1

Vynález se týká kapalných herbicidních prostředků ve formě vodných suspenzních koncentrátů stabilních při skladování, které zůstávají také při vyšších teplotách dobře tekuté, a které jako účinnou látku obsahují isoproturon nebo směsi isoproturonu s ioxynilem, bromoxynilem, mecopropem nebo solemi těchto posledních tří účinných látek, a jako formulační pomocná činidla obsahují alkalické soli kondenzačního produktu z fenolu obsahujícího sulfoskupiny a formaldehydu nebo z fenolu, alkalického sulfitu a formaldehydu, jakož i alkalické soli nebo popřípadě amonné soli, popřípadě amoniové soli parciálních esterů alkylpolyglykoetherfosfátů, přičemž poslední z uvedených látek propůjčují suspenzním koncentrátům v teplotním rozmezí od 10 do 70 stupňů Celsia teplotní viskozitní koeficient od asi 0,6 až do 0,95, vztaženo na zvyšování teploty v intervalech 20 °C, takže viskozity suspenzních koncentrátů se stoupající teplotou reversibilně ubývají.

Isoproturon [3-(4-isopropylfenyl)-1,1-dimethylmočovina] je známým herbicidem, který se používá k potírání škodlivých travin majících malá semínka (psárka polní, chundelka), jakož i ptačinec žabinec a druhů heřmánku v raném stadiu vývoje. Za účelem rozšíření spektra herbicidního účin-

2

ku se používají s výhodou jako příměsi rovněž známé účinné látky ioxynil [4-hydroxy-3,5-dijodbenzonitril], bromoxynil [3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitril] a mecoprop [2-(4-chlor-2-methylfenoxy)propionová kyselina].

Dá se tak současně pouze jednou aplikací potírat více plevelů. Přidáním ioxynilu a bromoxynilu k isoproturonu lze též hubit hluchavku, rozrazil a violku trojbarevnou. Smíšené přípravky obsahující isoproturon a mecoprop se mohou též použít k hubení svízele přituly. Herbicidní účinek takovýchto kombinací účinných látek je známý (viz např. DOS 23 43 985; dále Cole a Horsnail, Proceedings 1976, sv. 1, British Crop Protection Conference—Weeds, str. 111—113).

Obvykle se používají pesticidně účinné látky například ve formě emulgovatelných koncentrátů, stříkatelných prášků, jakož i suspenzních koncentrátů. Účinné látky, které jsou v technických rozpouštědlech těžko rozpustné, jako je například isoproturon, se obvykle používají například ve formě stříkatelných prášků. Pro přípravu stříkatelných prášků je však zapotřebí drahých mlecích a filtračních zařízení a často drahých syntetických kyselin křemičitých jako nosičů.

Stříkatelné prášky však mají tu nevý-

hodu, že se těžko odměřují, popřípadě dávkují a při ručním zacházení s nimi práší. Použivatel se může snadno těmito prášicími přípravky kontaminovat a může dojít ke škodám. Účinné látky, které jsou ve stříkatelných prašcích obsaženy ve formě rozpustných alkalických nebo amonných solí, působí mimo to často silně leptavě. Kromě toho jsou stříkací břečky stříkatelných prášků málo stabilní pokud se týká homogenity zředěných vodných suspenzí. Částice účinné látky a pevných látek sedimentují relativně rychle. Po půl hodině se nachází často již pouze polovina rozmíchané účinné látky v suspenzi. Toto způsobuje většinou nerovnoměrné rozdělení účinných látek na rostlinách.

Tekuté, vodné suspenze, stabilní při skladování, které například obsahují 20 až 50 proc. hmotnostních pevné jemně rozptýlené účinné látky, tyto nevýhody stříkatelných prášků nevykazují. Jejich příprava se provádí mletím hrubých vodných suspenzí účinné látky v třecím kulovém mlýně nebo v pískovém mlýně. Protože nejsou v tomto případě třeba filtrační zařízení, nejsou náklady na zařízení nijak zvlášť velké. Proto je vývoj účinných suspenzních koncentrátů stálých při skladování a vhodných pro praxi oproti stříkatelným práškům a emulgovatelným koncentrátům mnohem obtížnější.

Emulgovatelné koncentráty a stříkatelné prášky existují prakticky jako jednofázové systémy a mohou se skladovat například ve formě roztoku nebo práškovitého produktu poměrně bez problémů. Je pouze třeba, aby v době použití mohly tvořit po zředění vodou emulze, popřípadě suspenze, přičemž podle mezinárodních zkušebních předpisů například pro stříkatelné prášky musí být ve stříkatelné břečce suspendována po půl hodině stání ještě 50 % hmotnostních částic účinné látky. Naproti tomu představují vodné suspenzní koncentráty pevných účinných látek dvoufázové systémy pevná látka — kapalina, ve kterých na pevné částičky účinné látky neustále působí síly, jako je termický pohyb molekul, sedimentační síla a vzájemná přitažlivost. Mají-li se však suspenzní koncentráty použít v praxi, musí být stabilní při skladování více než dva roky, to je jemné rozdělení částic účinných látek zůstat zachováno a zaručeno alespoň po tuto dobu. Disperze musí zůstat tekuté. Zhoustnutí suspenzí, sedimenty, které nejsou spontánně rozštěpatelné, musí být vyloučeny. Od přirozenosti jsou tyto dvoufázové systémy nestabilní a mají sklon k rozměšování, který zesiluje s prodlužující se dobou skladování a se skladovací teplotou.

V mnoha případech disperze houstnou a tvoří se viskózní sedimenty, které již nelze více redispergovat na kapaliny. Často se dispergované částice účinné látky náhle vyvločkují, jestliže se suspenzní koncentráty mísí s jinými pesticidními přípravky. Toto

se stává zejména v tom případě, kdy přimíchávané prostředky obsahují soli, nebo kdy účinné látky mají samy charakter solí, například ve formě solí karboxylových kyselin nebo jestliže se přidávají jako fenoláty. K takovému vyvločkování může dojít například při přimíchávání pesticidních prostředků ke zředěným stříkacím břečkám pesticidních suspenzních koncentrátů připraveným pro použití, ale také, popřípadě více nebo méně zpomaleně, již při skladování suspenzních koncentrátů pevných účinných látek, ke kterým byly přimíseny tyto účinné látky ve formě solí nebo fenolátů. Toto platí zejména pro výše popsané suspenzní koncentráty kombinací účinných látek isoproturonu s mecopropem, bromoxynilem a ioxynilem, po kterých je v praxi značná poptávka.

V suspenzních koncentracích se mohou odehrávat v závislosti na čase a teplotě procesy, které ovlivňují kvalitu produktu. Podle teoretických představ by měla být suspenze stabilní i tehdy, jestliže se tato může připravit z většího počtu dispergačních, smáčecích a viskozitu měnících prostředků, které jsou vhodné pro speciální účely použití, ve správné koncentraci a tyto se rozetrou s částicemi, které se mají dispergovat, a které se elektrostaticky optimálně nabíjí na stejný náboj tak, že tím vyvolané vzájemné odpudivé síly mohou překonávat velmi silně a se stoupající jemností částic se zvětšující Van der Waalsovy přitažlivé síly.

Zvětšující se jemnost částic může naopak působit proti odpovídajícím způsobem se zvyšující termické pohyblivosti sedimentační síly. Zvyšující se stejným elektrostatickým nábojem částic se vyvolává zesílená polarizace obklopujících molekul vody. To má za následek, že se na částičky účinné látky usazuje zvětšující se hustý hydrátový obal polarizovaných molekul vody, který působí, že viskozita suspenze poklesne a produkt je lépe přelévateľný. Působí-li vhodná povrchově aktivní činidla, že tento hydrátový obal zůstává zachován také při stoupající teplotě skladování, pak přitažlivé síly působící mezi částicemi, jsou dále i přes zvyšující se termickou mobilitu stísněny. Nejsou-li naopak částičky úplně stejně nabitý nebo přebytkem povrchově aktivních činidel ztratily již částečně náboj, pak se mohou disperze stabilní při normální teplotě při vyšší teplotě skladování v průběhu doby zahušťovat nebo mohou tvořit viskózní neredispergovatelné sedimenty, přičemž v těchto případech při zvyšující se pohyblivosti částic účinné látky se zvyšující se teplotou energie těchto částic je dostatečná k tomu, že disperze z důvodů méně dobře vyvinutého hydrátového obalu se stávají tak viskózními, že jejich přitažlivé síly mohou účinkovat. Dochází k thixotropnímu efektu a k převrstvení hydrátového obalu v závislosti na čase, čímž se disperze stává

nestabilní. Toto jsou teoretické předpoklady, které mají pomoci tyto pochody závislé na čase vysvětlit, ve skutečnosti probíhají tyto pochody nesterenně ve více vrstvách a měřicí metody, jako například měření zeta-potenciálu pro zjištění optimálního náboje částice, nejsou pro koncentrované disperze použitelné. Obdobně to platí také při přípravě velmi nízkoviskózních disperzí. Neboť jak ukazuje praxe, je již těžké na základě heterogenity používaných kritérií vybrat z velkého počtu formulačních přísad právě takové, které by byly vhodné pro přidání v dalších dlouhotrvajících zkouškách stability.

Dále je známé, že se při vývoji tekutých disperzních přípravků stálých při skladování za použití účinných látek technické kvality v žádném případě nelze spoléhat pouze na obsah jednotlivých složek produktu v suspenzi, protože nepatrné změny podílů vedlejších produktů v jednotlivých složkách účinné látky rozhodujícím způsobem mohou omezovat stabilitu takto připravených disperzí. Musí se proto raději zkoušet reprodukovatelnost konečného optimálního složení četnými pokusy s přípravky také vzhledem na různé technické šarže účinných látek a přípravky se v případě potřeby modifikují a popřípadě od základu přepracovávají.

Příprava suspenzních koncentrátů isoproturonu je toho právě příkladem. Tak může v technickém měřítku ve velkém připravený isoproturon například podle postupu přípravy a podle použitých metod čištění obsahovat buď 97 % hmotnostních čisté účinné látky vedle asi 2 % hmotnostních orto-isomeru a 1 % hmotnostní metaisomeru, nebo 97 % hmotnostních čisté účinné látky vedle 1,5 až 3 % hmotnostních metaisomeru a až 1 % hmotnostní orto-isomeru.

Nalezení složení disperze stále při skladování se již tímto nepatrným kolísáním kvality isoproturonu mimořádně ztěžuje. Tyto uvedené těžkosti se ještě zvyšují při kombinaci isoproturonu s ioxynilem, bromoxynilem, mecopropem nebo jejich solemi, jako jsou například alkalické soli nebo soli s aminy, v případě použití těchto dalších účinných látek rovněž v technické kvalitě.

Ukazuje se, že složení disperzí nebo postupy k jejich přípravě, jak jsou popsány v literatuře, při jejich použití při přípravě suspenzních koncentrátů isoproturonu nebo při kombinacích isoproturonu s ioxynilem, bromoxynilem a mecopropem nevede k produktům stabilním při skladování. Tak nelze zlepšit suspendovatelnost isoproturonu ani přidáním částečně hydrolyzovaných polyvinylacetátů, například podle amer. patentu č. 4 071 617. Ukazuje se, mimoto, že ve skladovaných disperzích se zvětšuje tvorba viskózních sedimentů, které nejsou redispersgovatelné. Totéž platí v případě použití neionogenních emulgátorů, rostlinných gumovitých látek a anionaktivních povr-

chově aktivních látek do přípravků, například podle amer. patentu č. 3 948 636 nebo britského patentu č. 1 480 110.

Neionogenní emulgátory obsahující polyglykoetherové skupiny a použité například v množstvích až asi 2 % hmotnostní, mohou kromě toho způsobovat růst krystalů při relativně malé rozpustnosti isoproturonu ve vodě. Použití blokových polymerů polyetherglykolů, získaných například adicí ethylenoxidu na kondenzační produkt propylenoxidu a propylenglykolu, vedle dispergačních činidel a také za přídavku kyselin křemičitých, například podle DOS 2 547 968 nebo DOS 2 651 046, vede k disperzím, které při skladování tuhnou na produkty, které se těžko řežou. Uvedené blokové polymery polyetherglykolů působí kromě toho určité překrystalování suspendovaných částic účinné látky za vzniku hrubších částic. Ze suspenzních koncentrátů isoproturonu, které obsahují polykarboxylové vinylpolymery, jako je například polymetakrylát, se odlučují viskózní sedimenty, například při zpracování isoproturonu podle amer. patentu č. 3 060 084.

Jestliže se zpracuje isoproturon do přípravku například podle DOS 2 651 046, získají se také nepoužitelné suspenzní koncentráty nestabilní při skladování, které při skladování při vyšších teplotách, například při 50 °C, houstnou. Také disperze, které například podle amer. patentu č. 3 157 486 obsahují jako pomocné formulační činidlo ligninsulfonáty, a které podle tam uvedených příkladů neobsahují žádná další smáčecí činidla, jsou nestabilní při skladování.

Uvedené suspenzní koncentráty nejsou často dostatečně schopné mletí v třecích kulových mlýnech nebo v pískových mlýnech, které je třeba použít při jejich přípravě. To se stává zejména v případě takových přípravků, jejichž viskozita je silně závislá na teplotě, takže tyto suspenze se při teplotách mezi asi 35 a 55 °C postupně zahušťují. Takovýchto teplot se však u zařízení pro mletí dosahuje snadno i v případech, kdy chladicí plášť je chlazen vodou. Teplo uvolňující se při rozmělnění mletého produktu způsobuje u jmenovaných přípravků vzrůst viskozity, což naopak vede ke zhoršenému odevzdávání tepla od mleté látky vodě proudící v chladicím plášti, takže teplota mletého produktu rychle dále stoupá a snadno může dosáhnout 90 °C, přičemž disperze často úplně ztuhnou nebo se dokonce může dosáhnout, popřípadě překročit teplota tání nízkotajících účinných látek.

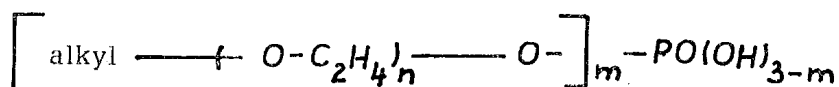
Takové disperze isoproturonu, které houstnou se stoupající teplotou, nebo takové, které se při testu stability při skladování při 50 °C po dnech nebo týdnech zahušťují a tvoří neredispersgovatelné sedimenty, se získají i tehdy, použijí-li se při jejich přípravě běžná dispergační činidla, jako jsou například sodné soli ligninsulfonových kysel-

lin, sodné soli kondenzačních produktů formaldehydu se siřičitanem sodným a fenolu, popřípadě nonylfenolu, popřípadě naph-tolu, popřípadě naftalensulfonových kyselín, dále smáčecí činidla, jako jsou například sodné soli alkylbenzensulfonových kyselín nebo alkylsírových kyselín nebo butynaftalensulfonových kyselín, dále polyglykoethery mastných alkoholů nebo blokové polymery polyetherglykolů.

Nyní bylo nalezeno, že lze připravit kapalné herbicidní prostředky ve formě vodných suspenzních koncentrátů stabilních při skladování, které zůstávají dobře tekuté i při vyšších teplotách, a které jako účinnou látku obsahují isoproturon nebo směsi isoproturonu s ioxynilem, bromoxynilem, mecopropem nebo se solemi posledních tří uvedených účinných látek a dále obsahují pomocná formulační činidla, tak, že se jako pomocná formulační činidla použijí alkalická sůl, s výhodou sodná sůl, kondenzační produkt fenolu obsahujícího sulfoskupiny a formaldehydu nebo fenolu, alkalického siřičitanu a formaldehydu, jakož i alkalické soli, amonné soli nebo amoniové soli, s výhodou sodné soli, parciálních esterů alkylpolyglykoetherfosfátů, zejména mono- nebo di-(alkylpolyglykoether)-fosfátů, jejichž alkylpolyglykoetherové zbytky sestávají z případně substituovaných alky-

lových skupin, které též mohou obsahovat dvojně vazby, s výhodou s 6 až 24, zejména 12 až 18 atomy uhlíku a polyglykoetherové skupiny s výhodou až 20, zejména 4 až 12 ethylenoxidových jednotek, na zbytek, přičemž soli parciálních esterů fosforečné kyseliny propůjčují suspenzním koncentrátům v teplotním rozmezí od 10 do 70 °C, zejména od 20 do 60 °C, teplotní viskozitní koeficient asi 0,6 až 0,95, vztaženo na zvyšování teploty v intervalech 20 °C, přičemž viskozita suspenzních koncentrátů se stoupající teplotou reversibilně ubývá.

Předmětem předloženého vynálezu je tedy kapalný herbicidní prostředek ve formě vodného suspenzního koncentráту obsahující 4-isopropylfenyldimethylmočovinu, popřípadě ve směsi s 4-hydroxy-3,5-dijodbenzonitrilem, 3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitrilem, 2-(4-chlor-2-methylfenoxy)propionovou kyselinou nebo jejich solemi, dále alkalickou sůl kondenzačního produktu fenolu a formaldehydu, přičemž tento kondenzační produkt obsahuje sulfoskupiny, a další pomocné formulační činidlo na bázi derivátů polyethylenglykol etherů, který se vyznačuje tím, že jako derivát polyethylenglykol etherů obsahuje alkalickou, amonnou nebo amoniovou sůl parciálního esteru fosforečné kyseliny obecného vzorce



kde alkyl obsahuje 6 až 24 atomů uhlíku a popřípadě obsahuje dvojně vazby, n je 4 až 20 a $1 \leq m \leq 2$.

Herbicidní prostředek vykazuje v teplotním rozmezí od 10 do 70 °C, zejména od 20 do 60 °C, teplotní viskozitní koeficient asi 0,6 až 0,95, vztaženo na zvyšování teploty v intervalech 20 °C.

Jako soli parciálních esterů alkylpolyglykoetherfosfátů se používají s výhodou soli mono- nebo diesterů ortofosforečné kyseliny, zejména směsi těchto dvou solí parciálních esterů. Výhodné jsou alkalické soli, zejména sodné soli. Přípravu solí parciálních esterů alkylpolyglykoetherfosfátů používaných podle předloženého vynálezu, které jsou známé, lze provádět známými způsoby.

Jako amoniové soli přicházejí popřípadě v úvahu například soli s mono-, di- nebo trialkylaminy, kde alkyly obsahují 1 až 4 atomy uhlíku, nebo s mono-, di- nebo trialkanolaminy s 1 až 4 atomy uhlíku v alkanolech.

Výhodně se používají například alkalické soli, zejména sodné soli, například mono- nebo diesterů ortofosforečné kyseliny s polyglykoethery vyšších alkoholů nebo mastných alkoholů, jako jsou například alkohol z kokosového tuku, alkoholy z vosku

nebo syntetické alkoholy s polyglykoetherovými skupinami s až 20, s výhodou 2 až 20, zejména 4 až 12 ethylenoxidovými jednotkami. V mnoha případech je též výhodné použití solí parciálních esterů fosforečných kyselín s alkylpolyglykoetherovými zbytky z nenasyčených vyšších alkoholů nebo nenasyčených mastných alkoholů. Alkylové skupiny mohou být též substituovány, například alkoxy skupinami nebo atomy halogenu. Výhodné jsou však nesubstituované alkylové skupiny. Lze použít také směsi různých solí parciálních esterů fosforečné kyseliny.

Použité množství solí parciálních esterů fosforečné kyseliny používané podle vynálezu, je s výhodou asi 0,5 až 8 % hmotnostních, vztaženo na hotový suspenzní koncentrát. Lze však také použít množství, která jsou větší nebo menší než zde uvedená množství, což však obecně nepřináší žádné zvláštní výhody.

Soli parciálních esterů fosforečné kyseliny výše uvedeného typu jsou běžně dostupné pod obchodními názvy Forlanit P a Forlanon (firma Henkel KGaA).

Uvedené soli parciálních esterů fosforečné kyseliny používané podle vynálezu propůjčují suspenzním koncentrátům obsahujícím uvedené herbicidy a isoproturon v tep-

lotním rozmezí od 10 do 70 °C, zejména od 20 do 60 °C, teplotní viskozitní koeficient asi 0,6 až 0,95, vztaženo na teplotní interval 20 stupňů Celsia.

Pod výrazem teplotní viskozitní koeficient se rozumí faktor, který udává vztah měřené viskozity suspenzního koncentrátu při stoupající teplotě v intervalu 20 °C. Tento faktor představuje kvocient ze zjištěného viskozitního čísla při vyšší teplotě ve srovnání se změřeným číslem viskozity suspenzního koncentrátu při teplotě o 20 °C nižší. Je-li teplotní viskozitní koeficient nižší než 1, pak viskozita každého suspenzního koncentrátu se stoupající teplotou klesá, a je-li větší než 1, pak viskozita stoupá.

Na srovnatelných přípravcích lze ukázat, že například náhrada soli parciálního esteru alkylpolyglykoetherfosfátu za odpovídající podíl soli parciálního esteru srovnatelného alkylfosfátu, jehož alkylové zbytky neobsahují žádné polyglykoetherové skupiny (srovnej srovnávací příklad 1) nebo za srovnatelný tris-(alkylpolyglykoether)-fosfát, který není schopen tvořit soli (srovnej srovnávací příklad 2) vede k úplné ztrátě překvapivých a výhodných vlastností suspenzních koncentrátů podle předloženého vynálezu, jako je například stabilita při skladování, tekutost a teplotní viskozitní koeficient menší než 1.

Alkalické soli kondenzačních produktů fenolu a formaldehydu obsahujících sulfoskupiny jsou rovněž známé a jsou spolu s jejich přípravou popsány v DOS 1 945 100.

Lze je získat například jak reakcí fenolických složek s formaldehydem a alkalickým siřičitanem, popřípadě alkalickým bisulfitem v alkalickém prostředí, tak odpovídající reakcí fenolických složek sulfonovaných v jádře s formaldehydem. Takto získané silně alkalické kondenzační produkty lze s výhodou upravit na neutrální působením kyseliny, například kyseliny sírové, což má význam vzhledem k citlivosti mnohých biocidně účinných látek vůči alkáliím. Molární poměr fenolické složky k formaldehydu je v kondenzačních produktech s výhodou asi 1 : 1,3 až 1 : 2,5. Při kondenzační reakci se jako fenolické složky používají například fenoly s jedním jádrem obsahující sulfoskupiny, zejména nižšími alkyly substituované fenoly, nebo dvoujaderné, nekondenzované mono- nebo difunkční fenoly obsahující sulfoskupiny nebo jejich směsi a formaldehyd, nebo odpovídající fenoly neobsahující sulfoskupiny, formaldehyd a alkalický sulfit, popřípadě bisulfit. Výhodnými alkalickými solemi jsou sodné soli. Výhodnými fenolickými složkami jsou například na jádru sulfonované a nižšími alkyllovými skupinami na jádře substituované fenoly, zejména na jádře substituované kresoly, nebo odpovídající alkylfenoly nebo kresoly neobsahující sulfoskupiny. Také lze použít směsi z těchto fenolických složek.

Použité množství alkalické soli kondenzačního produktu fenolu a formaldehydu obsahujícího sulfoskupiny v přípravku podle vynálezu je s výhodou asi 1 až 10 % hmotnostních, vztaženo na hotový suspenzní koncentrát. Lze však použít i menší i větší množství, než je uvedené množství, obecně však to ale nepřináší žádné zvláštní výhody.

Předmětem předloženého vynálezu je tedy zejména kapalný herbicidní prostředek ve formě vodného suspenzního koncentrátu, obsahující jako účinnou látku isoproturon nebo směsi isoproturonu s ioxynilem, bromoxynilem, mecopropem nebo solemi posledních tří uvedených účinných látek, jakož i pomocná formulační činidla, který se vyznačuje tím, že obsahuje 15 až 60 % hmotnostních isoproturonu,

0 až 42 % hmot. ioxynilu, bromoxynilu, mecopropu nebo jejich solí,

2 až 10 % hmot. alkalické soli kondenzačního produktu fenolu a formaldehydu obsahujícího sulfoskupiny,

0,5 až 8 % hmot. alkalické soli parciálního esteru alkylpolyglykoetherfosfátu s 6 až 24 atomy uhlíku v alkylu a s 2 až 20 ethylenoxidovými jednotkami,

0, až 0,4 % hmot. křemičitanu hlinitého s lístkovou strukturou,

0,2 až 2 % hmot. odpěňovacího činidla, 0, až 10 % hmot. protimrazového činidla a zbytek do 100 % hmot. vody.

Jako křemičitan hlinitý s lístkovou strukturou lze užít obvyklé produkty používané jako pomocná suspenzační činidla, jako jsou například montmorillonity nebo bentonity.

Jako odpěňovací činidla se používají obvyklé produkty na bázi tributylfosfátu nebo na bázi silikonů, přičemž silikonu jsou výhodné.

Jako protimrazová činidla přicházejí v úvahu obvyklá činidla snižující bod mrznutí vody, jako jsou například ethylenglykol, propylenglykol, glycerin. Výhodný je ethylenglykol.

Jako vodu lze při přípravě suspenzních koncentrátů použít například obvyklou pitnou vodu nebo užitkovou vodu, s výhodou vodu s 20° tvrdosti (německá tvrdost), lze však ale též použít odsolenou vodu.

Suspenzní koncentráty podle předloženého vynálezu jsou nízkoviskózní a dobře tekuté, zejména jestliže obsahují až do 50 % hmotnostních účinné látky nebo směsi účinných látek. Zachovávají si svou nízkou viskozitu nejen pouze při zahřátí, ale jsou také překvapivě reversibilně nízkoviskózní při zvýšení teploty, aniž by při tom došlo ke ztrátě suspenzačních vlastností a zředovacích vlastností, což je velmi důležité například zejména při skladování a používání v horkých klimatických pásmech.

Vícesložkové přípravky podle předloženého vynálezu lze dobře mlít, jsou i přes svou relativní nízkou viskozitu překvapivě výborně stabilní při skladování, mají vel-

mi dobrou smáčitelnost a ředitelnost při ředění koncentrovaných stříkacích břeček vodou a vykazují překvapivou snášenlivost vůči kombinačním přípravkům, které se často používají za účelem rozšíření spektra biologické účinnosti při přípravě zředěných suspenzí stříkacích břeček připravených k použití.

Obsah účinné látky v suspenzním koncentrátu je s výhodou 15 až 60 % hmotnostních, zejména 20 až 50 % hmotnostních, z čehož je alespoň 18 % hmotnostních isoproturonu v případě, že prostředek obsahuje navíc ioxynil, bromoxynil, mecoprop nebo jejich soli. Jako soli posledních tří uvedených účinných látek přicházejí pro použití v úvahu s výhodou soli rozpustné ve vodě, zejména alkalické soli nebo amoniové soli, například z aminů s nižšími alkylskupinami nebo alkanolskupinami.

Příprava suspenzních koncentrátů se provádí například tak, že se isoproturon popřípadě s dalšími účinnými látkami používanými podle vynálezu rozmíchá ve vodném roztoku, popřípadě suspenzi pomocného formulačního činidla a tato hrubá suspenze se například mletím v korundovém nebo zubovém mlýně předemele na jemnost částic asi 200 mikronů a nakonec se jemně rozele v kulovém nebo pískovém mlýně, přičemž částice isoproturonu, jakož i dalších účinných látek jsou v rozmezí velikostí 0,1 až 15 mikronů, přičemž hlavní podíl je pod 5 mikronů. Měření jemnosti se provádí pomocí kotoučové centrifugy nebo Coulter—Counter měřicím přístrojem.

Aplikace prostředku například v zemědělství, popřípadě na polích se provádí jednoduchým způsobem tak, že se k suspenzním koncentrátům obsahujícím isoproturon v odpovídajícím předepsaném množství přidá zředovací voda, krátce se rozmíchá a v účinných množstvích se aplikuje na rostliny. Zředěné vodné stříkací suspenze se vyznačují oproti srovnatelným stříkacím břečkám připraveným ze stříkatelných prášků nebo emulgovatelných koncentrátů zejména tím, že obsahují ještě po 24 hodinách stání účinnou látku skoro stejnoměrně rozdělenou. Suspenze stříkatelných prášků se naopak tomu velmi rychle rozměšují, po půl hodině stání je velmi často již polovina účinné látky usazena. Rovněž tak se z emulzí emulgovaných koncentrátů po 1 až 4 hodinách stání vylučují olejovité a krémovité podíly.

Suspenzní koncentráty podle předloženého vynálezu obsahující isoproturon vykazují oproti stříkacím břečkám připraveným pro použití překvapivě vynikající fyzikální snášenlivost se známými insekticidními a fungicidními přípravky, které se ve formě stříkatelných prášků nebo emulgovatelných koncentrátů přimíchávají do stříkatelných břeček připravených pro použití.

Předložený vynález je blíže objasněn v následujících příkladech.

Příklad 1

Rozemletím všech složek v kulovém mlýně se skleněnými kuličkami 2 mm v průměru se připraví tekutý vodný suspenzní koncentrát následujícího složení:

50,0 % hmot. isoproturonu,

6,0 % hmot. sodné soli kondenzačního produktu kresolu, formaldehydu a siřičitanu sodného,

3,0 % hmot. sodné soli mono-/diesteru alkylpolyglykoletherfosfátu, kde alkyl má 12 až 18 atomů uhlíku (Forlanit P, Henkel KGaA),

0,2 % hmot. práškového křemičitanu hlinitého (montmorillonit),

1,0 % hmot. silikonového odpěňovače (SE2, Wacker GmbH),

4,0 % hmot. ethylenglykolu a

35,8 % hmot. vody.

Tato disperze se rozele na takovou jemnost částic, že 90 % hmotnostních suspendovaných částic má průměr pod 5 mikronů, měřeno Coulter—Counter měřicím přístrojem.

Nalijí-li se 2 ml tohoto suspenzního koncentrátu do 99 ml vody, získá se spontánně se tvořící zředěná suspenze, která má povrchové napětí 36 až 42 dyn/cm⁻¹ při 20 stupních Celsia, a ve které jsou teprve po 12 hodinách viditelné pouze stopy sedimentovaných částic. Oproti srovnatelnému stříkatelnému prášku je zde susepndovatelnost přibližně 100 %, měřeno podle CIPAC zkoušecích metod.

Tato disperze je snadno přelévateľná a zůstává ještě po 3 měsících skladování při 0 a 50 °C stabilní. Podle skladovacího testu lze najít pouze 0,3 % obj. disperze ve formě sraženiny u dna, která je však dvojím zatřepáním spontánně redispergovatelná. Růst krystalů částic isoproturonu nebyl pozorován. S přibývajícím teplotou skladování vždy o 20 °C od 20 do 60 °C je disperze reversibilně nízkoviskózní, aniž by tím trpěla stabilita.

Stanovení teplotního viskozitního koeficientu se provádí měřením viskozity suspenzního koncentrátu pomocí Brookfieldova viskozimetru při teplotách 20, 40 a 60 °C. Přitom se suspenze nejdříve zbaví uzavřených vzduchových bublinek tím, že se v kulaté baňce za sníženého tlaku 20 mm vodního sloupce 30 minut třepe na vibračním přístroji. Disperze se potom naplní do měřicího přístroje Brookfieldova viskozimetru a v termostatu se zahřeje na teploty 20, 40 a 60 °C. Měření viskozity se provádí hustoměrem 2 při 2,5 a 10 otáčkách za minutu. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce.

Brookfieldův viskozimetr	Měřicí podmínky	Viskozita (mPas)	Teplotní viskozitní koeficient se stoupající teplotou v intervalech 20 °C (přepočteno)
hustoměr 2	2,5 ot/min při 20 °C	6320	0,675
	2,5 ot/min při 40 °C	4272	
	2,5 ot/min při 60 °C	2736	
hustoměr 2	10 ot/min při 20 °C	1924	0,640
	10 ot/min při 40 °C	1440	
	10 ot/min při 60 °C	920	

Viskozity suspenzního koncentrátu se stoupající teplotou ubývá. Teplotní viskozitní koeficient se sotva vyrovná vodě. Zjištěný koeficient tak dává důkaz, že hydrátový obal, kterým jsou jednotlivé částice obklopeny, je překvapivě stabilní, a to i při zvyšující se teplotě. Jinak viskozita s přibývajícím přitažlivostí mezi suspendovanými částicemi stoupá.

Příklad 2

Analogicky podle příkladu 1 se v kulovém mlýně se skleněnými kuličkami o průměru 2 mm rozemelou všechny složky na jemnost částic asi 5 mikronů a získá se suspenzní koncentrát následujícího složení:

20,0 % hmot. isoproturonu,
40,0 % hmot. sodné soli mecopropu (U 46 KV—Pulver, BASF AG),

2,0 % hmot. sodné soli kondenzačního produktu kresolu, formaldehydu a siřičitanu sodného,

4,0 % hmot. sodné soli mono-/diesteru alkylpolyglykoletherfosfátu s 12 až 18 atomy uhlíku v alkylu (Forlanit P., Henkel KGaA),

1,0 % hmot. silikonového odpěňovače (SE 2, Wacker GmbH),

0,05 % hmot. práškového křemičitanu hlinitého (bentonit) a

32,95 % hmot. vody.

Vzniklý suspenzní koncentrát má vynikající stabilitu při skladování a to i při dlouhodobém skladování při 50 °C. Je snadno přelévateľný. Jeho viskozita klesá se stoupající teplotou. Výsledky měření viskozity v 20 °C teplotních intervalech, prováděné podle příkladu 1, jsou shrnuty v následující tabulce:

Brookfieldův viskozimetr	Měřicí podmínky	Viskozita (mPas)	Teplotní viskozitní koeficient se stoupající teplotou v intervalech 20 °C (přepočteno)
hustoměr 2	2,5 ot/min při 20 °C	4224	0,90
	2,5 ot/min při 40 °C	3805	
	2,5 ot/min při 60 °C	3492	
hustoměr 2	10 ot/min při 20 °C	1326	0,91
	10 ot/min při 40 °C	1178	
	10 ot/min při 60 °C	1020	

Příklad 3

Analogicky podle příkladu 1 se v kulovém mlýně se skleněnými kuličkami o průměru 2 mm rozemelou všechny složky na jemnost částic asi 5 mikronů a získá se suspenzní koncentrát následujícího složení:

30,0 % hmot. isoproturonu,
10,0 % hmot. ioxynilu,
3,0 % hmot. sodné soli kondenzačního produktu fenolu a formaldehydu obsahujícího sulfoskupiny,

6,0 % hmot. mono-/dilaurylpolyglykol-etherfosfátu ve formě sodné soli, s 10 ethylenoxidovými jednotkami,

1,0 % hmot. silikonového odpěňovače (SE 2, Wacker GmbH),

0,05 % hmot. práškového křemičitanu hlinitého (montmorillonit) a

49,5 % hmot. vody.

Vzniklý suspenzní koncentrát je nízkoviskózní a snadno se přelévá a nemá po skla-

dování 3 měsíce při 50 °C prakticky žádné sedimenty.

Teplotní viskozitní koeficienty, měřené podle příkladu 1 v 20 °C intervalech, se pohybují mezi 0,8 a 0,92.

Příklad 4

Analogicky podle příkladu 1 se v kulovém mlýně se skleněnými kuličkami o průměru 2 mm rozemelou všechny složky na jemnost částic asi 5 mikronů a získá se suspenzní koncentrát následujícího složení:

35,00 % hmot. isoproturonu,
10,00 % hmot. sodné soli bromoxynilu,
2,00 % hmot. sodné soli kondenzátu kresolu, formaldehydu a siřičitanu sodného,
3,00 % hmot. mono-/dialkylpolyglykol-etherfosfátu ve formě sodné soli, s 12 až 18 atomy uhlíku v alkylu a se 4 až 12 ethylenoxidovými jednotkami,

1,00 % hmot. silikonového odpěňovače (SE 2, Wacker GmbH),

0,05 % hmot. práškového křemičitanu hlinitého (bentonit) a
48,95 % hmot. vody.

Vzniklý suspenzní koncentrát je dobře přelévateľný a nevykazuje po skladování 3 měsíce při 50 °C prakticky žádnou sedimentaci.

Teplotní viskozitní koeficienty, měřené v 20 °C intervalech podle příkladu 1, se pohybují mezi 0,78 a 0,93.

Srovnávací příklad 1

Přípravek složení jako je popsáno v příkladu 1 obsahující ale místo sodné soli mono-/diesteru alkylpolyglykoetherfosfátu s 12 až 18 atomy uhlíku v alkylu (Forlanit P) 3,0 % hmotnostních sodné soli mono-/di-alkylfosfátu s 12 až 18 atomy uhlíku v alkylu (Forlanit G 452, Henkel KGaA), se rozemele postupem podle příkladu 1 v kulovém mlýně se skleněnými kuličkami o průměru 2 mm na suspenzní koncentrát s jemností částic asi 5 mikronů. Během mlecího procesu se směs stává viskóznější působením tepla uvolňujícího se při mletí, které způsobí zvýšení teploty asi na 50 °C, a které nemůže také být odváděno během mlecí-

ho procesu chlazením vodou 15 °C. Po skončení mlecího procesu se směs ochladí na teplotu místnosti, skleněné kuličky se oddělí na sítu a suspenzní koncentrát se zkouší postupem popaným v příkladu 1. Teplotní viskozitní koeficient je 1,1 až 1,2. Při skladovacím testu se při 50 °C ukázalo, že produkt je již po 1 měsíci rozdělen na vodnou vrstvu a viskózní sediment obsahující účinnou látku, který již není redispergovateľný.

Srovnávací příklad 2

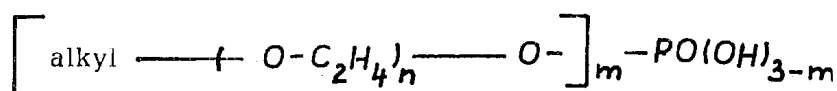
Přípravek analogický jako ve srovnávacím příkladu 1, ale obsahující místo sodné soli mono-/di-alkylfosfátu s 12 až 18 atomy uhlíku v alkylu (Forlanit F 452) 3,0 % hmotnostních tris(dodecyltetraglykoether)-fosfátu se rozemele a zpracuje postupem popsaným ve srovnávacím příkladu 1. Teplota během mlecího procesu rovněž stoupá asi na 50 °C a nelze ji snížit chlazením vodou 15 °C, protože viskozita směsi silně stoupá.

Teplotní viskozitní koeficient suspenzního koncentrátu je 1,2 až 1,4. Při skladovacím testu se při 50 °C ukázalo, že produkt již po 1 měsíci ztuhne na viskózní gelovitou hmotu, kterou již nelze vodou zředit.

P R E D M Ě T V Y N A L E Z U

Kapalný herbicidní prostředek ve formě vodného suspenzního koncentrátu obsahující 4-isopropylfenyldimethylmočovinu, popřípadě ve směsi s 4-hydroxy-3,5-dijodbenzonitrilem, 3,5-dibrom-4-hydroxybenzonitrilem, 2-(4-chlor-2-methylfenyloxy)propionovou kyselinou nebo jejich solemi, dále alkalickou sůl kondenzačního produktu fenolu

a formaldehydu, přičemž tento kondenzační produkt obsahuje sulfoskupiny, a další pomocné formulační činidlo na bázi derivátů polyethylenglykoetherů, vyznačený tím, že jako derivát polyethylenglykoetherů obsahuje alkalickou, amonnou nebo amoniiovou sůl parciálního esteru fosforečné kyseliny obecného vzorce



kde alkyl obsahuje 6 až 24 atomů uhlíku a popřípadě obsahuje dvojně vazby, n je 4 až 20 a $1 \leq m \leq 2$.