



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8601397**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Vloeibare gestabiliseerde herbicide samenstellingen op basis van bis-carbamaat.**
- ⑤1 Int.Cl⁴.: A01N 47/18, A01N 25/02.
- ⑦1 Aanvrager: Rhone-Poulenc Agrochimie te Lyon, Frankrijk.
- ⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8601397.
- ②2 Ingediend 30 mei 1986.
- ③2 Voorrang vanaf 4 juni 1985.
- ③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 8508589 .
- ⑥2 - -

- ④3 Ter inzage gelegd 2 januari 1987.

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

Vloeibare gestabiliseerde herbicide samenstellingen op basis van bis-carbamaat.

De uitvinding heeft betrekking op vloeibare gestabiliseerde herbicide samenstellingen op basis van m-bis-carbamat. In het bijzonder heeft zij betrekking op samenstellingen in de vorm van geconcentreerde emulgeerbare oplossingen.

5 Onder m-bis-carbamat verstaat men herbicides van de formule 1 op het formuleblad, waarin X waterstof of een alkylrest met 1-3 koolstofatomen en R een alkylrest met 1-3 koolstofatomen voorstelt.

Representatieve voorbeelden van herbicides van deze klasse zijn:

- een phenmedipham: triviale naam voor de verbinding van de formule 1, waarin X en R methyl voorstellen.

- desmedipham: triviale naam voor de verbinding van de formule 1 waarin X waterstof en R ethyl voorstelt.

15 Deze verbindingen zijn in het algemeen beschikbaar in de vorm van vloeibare samenstellingen, die men verdund met water voor het gebruik tot oplossingen, die de actieve stof bevatten in de noodzakelijke concentratie.

Er zijn reeds talrijke types recepteringen voor phenmedipham voorgesteld. Een van de meest gangbare preparaten is een emulgeerbaar concentraat, waarin men isoforon gebruikt als oplosmiddel volgens het Franse octrooischrift 1.536.108 en een stabiliseringsmiddel van het zure type volgens het Franse octrooischrift 2.028.876, evenals een oppervlakteactieve stof.

20 Het ongemak van deze concentraten is gelegen in de aanwezigheid van isoforon, dat nadelen heeft met name vanwege de giftigheid ervan en de geurproblemen en eveneens door het feit dat deze concentraten een sterke neiging hebben kristallen af te zetten tijdens de verdunning met water.

30 Bovendien kunnen de concentraten op basis van isoforon geen zeer hoge concentratie aan phenmediphan hebben.

8601397

Er zijn ook preparaten voorgesteld, die zowel fysisch als chemisch gestabiliseerd zijn (Frans octrooischrift 2.462.101 en 2.530.122) die dimethylformamide of dimethylaceetamide bevatten en een oppervlakteactieve stof, zoals een alkylfenolpolyethoxyfosfaat. Deze preparaten worden aangeboden met de verzekering dat de actieve stof chemisch gestabiliseerd is en het preparaat fysisch stabiel is tegen bewaring in geconcentreerde vorm.

Opgemerkt wordt dat de vorming van microkristallen (kristallen groter dan of gelijk aan 40 micron) tijdens de verdunning met water schadelijk is, met name doordat zij de verspreidingsinrichtingen van de oplossing, gebruikt door de boeren, kan verstoppen; zij kan ook schadelijk zijn voor de herbicideactiviteit.

De uitvinding heeft nu ten doel samenstellingen te verschaffen die in alle opzichten stabiel zijn, hieronder begrepen zowel tijdens bewaring in geconcentreerde vorm als tijdens verdunning met water.

Een ander doel van de uitvinding is samenstellingen te verschaffen met verbeterde activiteit, dat wil zeggen leidende tot goede herbicideresultaten terwijl toch afgenomen doses actieve stof worden toegepast.

Een ander doel van de uitvinding is te komen tot concentraten met een hoog phenmediphamgehalte.

Deze preparaten zijn vloeibare homogene samenstellingen, gekenmerkt doordat zij bevatten:

- 5-500 g per l actieve stof van de formule 1, bij voorkeur 100-250 g per l, waarbij de actieve stof bij voorkeur phenmedipham is,
- 100-700 g per l tributylfosfaat,
- 50-300 g per l van een organisch oplosmiddel dat mengbaar is met water en dat een goed oplossend vermogen heeft met betrekking tot carbamaat met de formule 1, waarbij men als bruikbaar oplosmiddel kan noemen dimethylformamide, cyclohexanon,

8601397

dimethylsulfoxyde, acetofenon, maar bij voorkeur N-methylpyrrolidon,

- 50-300 g per l niet-ionische oppervlakteactieve stof (fen), die in het algemeen emulgeerbare (of emulgerende) eigenschappen hebben en waaraan men eventueel andere oppervlakteactieve stoffen kan toevoegen met name anionische emulgeerbare hulpoppervlakteactieve stoffen, die niet meer dan 50% van het geheel van niet-ionische oppervlakteactieve stof uitmaakt. Hierboven wordt steeds met gram per liter (g/l) bedoeld grammen beschouwde stof per liter vloeibare samenstelling volgens de uitvinding, waarvan zij deel uitmaakt. In de praktijk zijn de preparaten volgens de uitvinding homogene oplossingen tenminste bij omgevingstemperatuur (20°C).

Onder de niet-ionische oppervlakteactieve stoffen die men gebruikt volgens de uitvinding kunnen genoemd worden de polyethers en met name de alkylfenolen of polyalkylfenolen of polyarylalkylfenolen, die gepolyethoxyleerd en/of gepolyoxypropyleerd zijn (met name de derivaten met een alkylgroep met 8-12 koolstofatomen), de alifatische gepolyethoxyleerde en/of gepolyoxypropyleerde alcoholen met 6-20 koolstofatomen meer in het bijzonder oleylalkohol en cetylalkohol), de esters van gepolyethoxyleerde en/of gepolyoxypropyleerde vetzuren met 6-20 koolstofatomen, de gepolyethoxyleerde en/of gepolyoxypropyleerde esters van anhydrosorbitol (= sorbitan), de polyoxypropyleenglycolen, de gepolyethoxyleerde polyoxypropyleenglycolen, de copolymeren van alkyleenoxyde en de esters van deze polyethers. Bij de meeste van deze produktendragen de polyethoxyketens of polyalkyleenketens in het algemeen 2-30 ethoxy- of oxyalkyleengroepen.

Als anionische oppervlakteactieve stof, die men als emulgator toevoegt, kunnen genoemd worden de gepolyethoxyleerde fosfaten van (1-monofenylethyl)fenol van de formule 2, waarin m een geheel getal is tussen 1-80, Ar een 1-fenylethylrest voorstelt, met voordelig 8-16 koolstofatomen, die zelf eventueel

8601397

gesubstitueerd is, z een geheel getal gelijk aan 1, 2 of 3, en y de hydroxylgroep voorstelt of de groep van de formule 3, waarin m, Ar en z de aangegeven betekenis hebben.

5 Bij voorkeur is deze oppervlakteactieve stof de mono-ester of de diester gevormd uit fosforzuur met gepolyethoxyleerd bis- of tris (1-monofenylethyl)fenol. De monoester van gepolyethoxyleerd tris(monofenylethyl)fenol heeft de formule 4.

10 Als ander anionisch oppervlakteactief middel (emulgerend toevoegsel) kunnen nog genoemd worden de zouten van alifatische monoesters van zwavelzuur bijvoorbeeld natriumlaurylsulfaat, de zouten van aromatische sulfonzuren zoals calcium- of natriumdodecylbenzeensulfonaat, en de alkylarylsulfonaten van calcium.

15 Men kan ook andere gebruikelijke anionische of niet-ionische oppervlakteactieve stoffen gebruiken zonder van de kern van de uitvinding af te wijken.

De hoeveelheden oppervlakteactieve stof kunnen binnen wijde grenzen variëren.

20 De samenstellingen volgens de uitvinding worden bereid in de vorm van geconcentreerde emulgeerbare oplossingen. Het is daarna voldoende om te verdunnen met een bepaalde hoeveelheid water om brijen te verkrijgen, die klaar zijn voor het gebruik.

25 Naast de reeds genoemde componenten kunnen de samenstellingen volgens de uitvinding eventueel diverse andere ingrediënten of toevoegsels bevatten, die gebruikelijk zijn op het gebied van de receptering van deze landbouwprodukten, met name andere oplosmiddelen, andere oppervlakteactieve stoffen, penetreringsmiddelen, corrosieinhibitoren, kleefmiddelen enzovoort.

30 De uitvinding heeft eveneens betrekking op een herbicide-behandelingswijze, met name van bietencultures, en in het bijzonder suikerbietencultures, waarbij men een veld beplant met suikerbieten na de ontkieming bespuit met een doelmatige hoeveelheid van een preparaat volgens de uitvinding, dat zodanig verdund is met water dat een brij gevormd wordt. Volgens deze behan-

8601397

delingswijze bevat de gebruikte brij in het algemeen 1-10 g
aktieve stof per liter toegepaste brij (verdund met water) bij
voorkeur 1,1-6 g/l. Volgens deze zelfde herbicidebehandelings-
wijze volgens de uitvinding past men in het algemeen 120-2000 g/
5 ha aktieve stof toe van de formule 1, bij voorkeur
250-1000 g/ha.

De volgende voorbeelden geven op niet beperkende wijze
de uitvinding weer en tonen hoe zij in het werk kan worden ge-
steld.

10 Voorbeelden:

Men bereid vloeibare preparaten in de vorm van gecon-
centreerde emulgeerbare oplossingen met de volgende componenten
in gram per liter oplossing (elk van de volgende preparaten heeft
een volume van 1 liter):

15 Preparaat no. 1:

Phenmedipham	160 g
tributylfosfaat	375 g
N-methylpyrrolidon	100 g
cyclohexanon	200 g
monofosforzure ester van gepolyethoxy-	
leerd tris(1-fenylethyl)fenol (16-18	
groepen per mol fenol) met 2 vrije	
zuurfuncties	20 g
nonylfenol gecopolycondenseerd met ethy-	
leen-en propyleenoxyde in een verhouding	
van 3/1; 42 oxyalkyleengroepen	130 g
calciumdodecylbenzeensulfonaat	45 g

Preparaat no. 2:

Phenmedipham	200 g
tributylfosfaat	530 g
N-methylpyrrolidon	100 g
gepolyethoxyleerd tris(1-fenylethyl)fenol	
fosfaat (gelijkend op dat van preparaat 1)	20 g
gepolycondenseerd nonylfenol	
(gelijkend op die van preparaat 1)	130 g
calciumdodecylbenzeensulfonaat	45 g

8601397

Preparaat no. 3:

	Phenmedipham	200 g
	tributylfosfaat	580 g
	N-methylpyrrolidon	50 g
5	gepolyethoxyleerd tris(1-fenylethyl)fenol-	
	fosfaat(gelijkend op die van preparaat 1)	20 g
	gecopolycondenseerd nonylfenol gelijkend	
	op die van preparaat 1	130 g
	calciumdodecylbenzeensulfonaat	45 g

10 Preparaat no. 4:

	Phenmedipham	225 g
	tributylfosfaat	550 g
	N-methylpyrrolidon	100 g
	polyethoxy tris(1-fenylethyl)fenolfosfaat	20 g
	(gelijkend op die van preparaat 1)	
15	gecopolycondenseerd nonylfenol	130 g
	(gelijkend op dat van preparaat 1)	
	calciumdodecylbenzeensulfonaat	45 g

Preparaat no. 5:

	Phenmedipham	160 g
	tributylfosfaat	395 g
20	N-methylpyrrolidon	100 g
	cyclohexanon	200 g
	gecopolycondenseerd nonylfenol (gelijkend	130 g
	op die van preparaat 1)	
	calciumdodecylbenzeensulfonaat	45 g

Als preparaat no. 6 gebruikt men het emulgeerbare concentraat op basis van isoforon, in de handel gebracht onder de naam Bétanal en dat 157 g/l phenmedipham bevat. Dit concentraat is volgens de Franse octrooischriften 1.536.108 en 2.028.876.

Bewaarstabiliteit

Deze 6 preparaten worden 7 dagen op -5°C gehouden zonder dat enige vorming van neerslag of kristallen wordt waargenomen. Geen enkele chemische achteruitgang wordt waargenomen na 1 maand bij 50°C.

Stabiliteit bij verdunning met water

Men doet een proef om de neiging van de preparaten om

8601397

kristallen te vormen bij verdunning met water vast te stellen, met dien verstande dat de vorming van kristallen met een afmeting boven 40 micron als schadelijk wordt beschouwd.

5 Bij 980 ml water doet men in 40 seconden en onder roeren (om te homogeniseren) 20 ml te onderzoeken preparaat. Men zet de vorming van een neerslag in door toevoegen van 300 mg vast phenmedipham. Na 24 uur filtreert men door een zeef meteen maaswijdte van 40 micron. Men wast het neerslag gedurende 1 minuut met behulp van een waterstraal. Het neerslag wordt gewonnen, 10 gedroogd en daarna gewogen.

De hierboven beschreven proef wordt gebruikt voor het onderzoek van de brijen, verkregen door verdunning met water van de preparaten nummers 1-6. Men heeft de proeven gedaan op brijen verkregen door verdunning van deze preparaten enerzijds 15 totdat een brij verkregen wordt met 2,5 g/l phenmedipham en anderzijds tot een brij die 1,5 g/l phenmedipham bevat. Dergelijke verdunningen zijn ongeveer van de orde van grootte van de verdunningen van de brijen, die de landbouwer toepast op de cultures bij de behandeling van onkruid, terwijl de geconcentreerde preparaten die zijn, welke worden bewaard en gehanteerd 20 voor verdunning ter verkrijging van een brij.

Hieronder worden de gewichtspercentages aangegeven van phenmedipham, die aanleiding hebben gegeven tot microkristallen met een grootte van meer dan 40 micron.

25	Preparaat No.	Percentage gemicrokristalliseerd phenmedipham	
		verdunning tot 1,5 g/l	verdunning tot 2,5 g/l
	1	6	4
	2	0	0
30	3	0,5	0,5
	4	1,5	1
	5	3	2
	6	50	16

8601397

Preparaat no. 6 is veel slechter dan de preparaten volgens de uitvinding.

Herbicideaktiviteit

5 Preparaat no. 1, verdund met water, wordt op twee bietencultures aangebracht, die geïnfecteerd zijn met diverse onkruiden. Er wordt een vergelijking gemaakt met preparaat no. 6 en het percentage sterfte wordt gemeten.

De volgende resultaten worden verkregen:

10	Preparaat No.	Dosis actieve stof in g/ha	Percentage vernietigd t.o.v. blanco			
			effect op biet		globaal effect op onkruid	
			1° cul- tuur	2° cul- tuur	1° cul- tuur	2° cul- tuur
15	6	1000	0	5	70	50
		officieel erkend				
	1	750	0	5	70	50
	6	500	0	0	70	40
	1	375	1	3	70	40

20 Men neemt waar dat de samenstelling volgens de uitvinding een uitstekende herbicideaktiviteit heeft en zelfs in staat stelt de dosis aan actieve stof met ongeveer 25% te verminderen ten opzichte van de dosis van het bekende in de handel gebrachte produkt en in het bijzonder met betrekking tot de normale dosis,

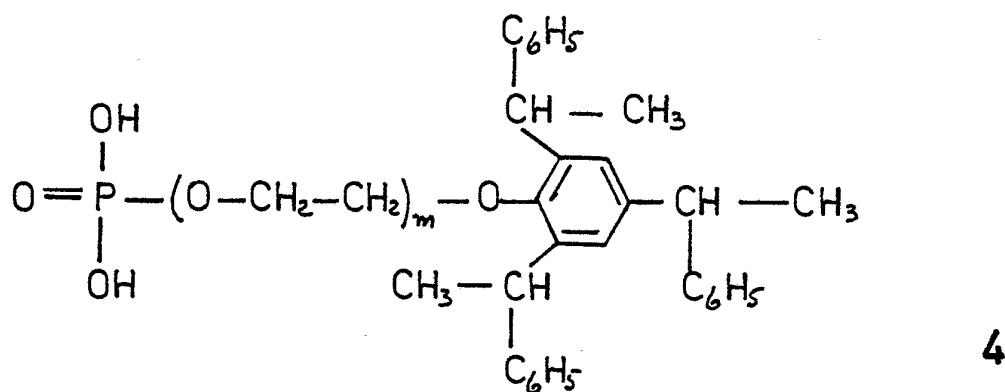
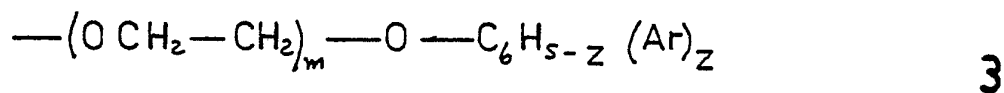
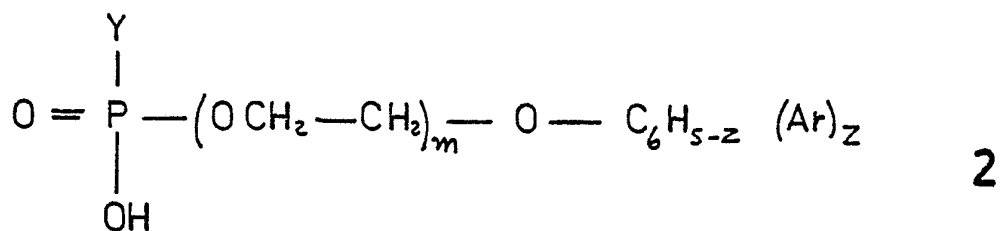
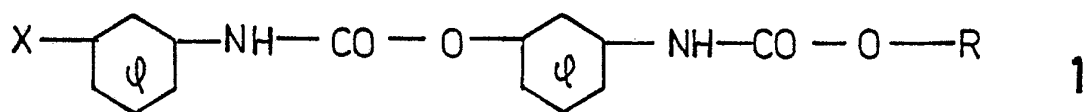
25 die officieel erkend is door de nationale landbouwautoriteiten. De selectiviteit (niet-vernietiging van de cultuur) is volkomen voldoende.

8601397

C O N C L U S I E S

1. Vloeibare homogene herbicidepreparaten, die
een biscarbamaat bevatten van de formule 1, waarin X waterstof
of een alkylrest met 1-3 koolstofatomen en R een alkylrest met
1-3 koolstofatomen voorstelt, met het kenmerk, dat zij bevatten:
- 5 - 5-500 g/l actieve stof van de formule 1, bij voorkeur
100-250 g/l,
 - 100-700 g/l tributylfosfaat,
 - 50-300 g/l van een organisch oplosmiddel, dat meng-
baar is met water en dat een goed oplossend vermogen heeft ten
10 opzichte van het carbamaat van de formule 1,
 - 50-300 g/l niet-ionische oppervlakteactieve stof
(fen).
2. Preparaten volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat het biscarbamaat phenmedipham is.
- 15 3. Preparaten volgens één der conclusies 1 of 2, met
het kenmerk, dat het organische oplosmiddel N-methylpyrrolidon
is.
4. Preparaten volgens één der conclusies 1-3, met het
kenmerk, dat zij bovendien een anionische oppervlakteactieve
20 stof bevatten in een hoeveelheid van niet meer dan 50 gew.% van
de totale niet-ionische oppervlakteactieve stof.
5. Herbicidebehandelingswijze, met het kenmerk, dat men
op een veld met een bietencultuur een doelmatige hoeveelheid
aanbrengt van een brij, verkregen door verdunning met water van
25 een preparaat volgens één der conclusies 1-4.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat
men een preparaat gebruikt met 1-10 g/l biscarbamaat van de
formule 1, bij voorkeur 1,1-6 g/l in de vorm van een met water
verdund preparaat.
- 30 7. Werkwijze volgens één der conclusies 5 of 6, met
het kenmerk, dat men 120-2000 g/ha biscarbamaat van de formule 1,
bij voorkeur 250-1000 g/ha toepast.

8601397



8601397

RHONE-POULENC AGROCHIMIE,

Lyon,
Parijs