



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 65888
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti- ja rekisterihallitus 10.03.1984
Patent meddelat

(51) Kv.Ik.³/Int.Cl.³ A 01 N 43/58, 25/04

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	800665
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	04.03.80
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	04.03.80
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	09.09.80
(44) Nähtävääkseen ja kuul. julkaiseen pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.04.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	08.03.79

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2909158.5

- (71) BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Dieter Kleuser, Frankenthal, August Wigger, Neuhausen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Vesisuspensioperustainen herbisidi - Herbicid på basis av en vattensuspension

Keksinnön kohteena on vesisuspensioperustainen herbisidi, joka sisältää 20-50 paino-% 1-fenyyli-4-amino-5-kloori-pyridatson-6-onia tai 1-fenyyli-4-amino-5-bromipyridatson-6-onia, 2-10 paino-% fenyyli-sulfonihapon, karbamidin ja formaldehydin kondensaatiotuotetta, 0,5 - 5 paino-% piihappoa ja 0,5-5 paino-% propyleeniglykolin, propyleenioksidin ja etyleenioksidin muodostamaa segmenttipolymeraattia.

On tunnettua, että 1-fenyyli-4-amino-5-kloori-pyridatsoni-(6) tai 1-fenyyli-4-amino-5-bromi-pyridatsoni-(6), tiolikarbamaatti, klooriasetamilidi ja 2,6-dinitroaniliini vaikuttavat kasvimyrkkyinä (DE-PS 1 105 232, US-PS 3 330 821, US-PS 3 185 720, DE-OS 2 328 340, DE-OS 2 241 408).

Sitäpaitsi tiedetään, että herbisidi säilyy stabiilin vesisuspension muodossa, kun 20-50 paino-% 1-fenyyli-4-amino-5-kloori-pyridatsoni-(6):a tai 1-fenyyli-4-amino-5-bromi-pyridatsoni-(6):a jauhetaan hienoksi yhdessä veden, 2-10 paino-%:n kanssa dispergointiaineita, 0,5-5 paino-%:n kanssa piihappoa, 0,5-5 paino-%:n kanssa propyleeniglykolin, propyleenioksidin sekä etyleenioksidin muodostamaa blokkipolymeeria (DE-OS 2 547 968).

Jos vaikutuskirjon laajentamiseksi on käytettävä kasvimyrkkyinä toimivien vaikuttavien aineiden seoksia, jotka sisältävät esim. pyridatsoneja ja tiolikarbamaatteja, klooriasetanilideja tai 2,6-dinitroaniliineja, niin annostelussa käytetään säiliösekoitusta tai valmista formulointia.

Säiliösekoitus on tiettyyn käyttäkonsentraatioon tehty, yksityisten vaikuttavien aineiden molempien formulointien vesilaimennus, kun yksityiset vaikuttavat aineet voivat olla formuloidut emulsiokonsentraatiksi, suspensiokonsentraatiksi (Flowable) tai ruiskejauheeksi (Wettable Powder), sellaisten säiliösekoitusten yhteydessä käytettyjen formulointien huono yhteensopivuus aiheuttaa usein vaikeuksia. Koska formulointitapa perustuu vaikuttavan aineen kemiallisfysikaalisten ominaisuuksiin, se edellyttää liuotimien ja apuaineden, kuten emulgaattoreiden, dispergoimisaineden, detergenttien valintaa. Kahden erilaisen ja vieläpä samanlaisten formulointilaatujen ollessa kysymyksessä yhteensopimattomuutta voi sentähden esiintyä säiliösekoituksen yhteydessä. Seurauksena on mm. emulsion rikkoutuminen, koagulointi, aggregaatio, jotka tekevät sekoittumisen mahdottomaksi.

Viimeistelyformuloinnissa lähdetään sitävastoin formuloinnista, joissa on vähintään kaksi vaikuttavaa ainetta, jotka voivat olla yhdessä emulsiokonsentraattina, suspensiokonsentraattina (Flowable) tai ruiskenesteenä (Wettable Powder). Nämä formuloinnit voidaan suoraan laimentaa ruiskenesteiksi, joilla on sopiva käyttökonsentraatio. Tällöin periaatteessa jokainen vaikuttavien aineiden laatujen yhdistelmä on mahdollinen. Jonkin formulointitavan mukaiseen, kahden tai useamman vaikuttavan aineen formulointiin kuitenkin vaikuttavat erot esim. liukoisuuksissa, sulamispisteissä, ominaispainoissa sekä kestävyudessa tai ne tekevät formuloinnin mahdottomaksi. Toinen vaikeus on löytää käytetyille, vaikuttaville aineille sopiva, yhtenäinen apuainejärjestelmä, kuten emulgaattorit, detergentit tai dispergointiaineet. Tämä koskee erityisesti kiinteiden sekä nestemäisten vaikuttavien aineiden seosta.

Nyt havaittiin, että herbisidi, joka perustuu vesipitoiseen suspensioon, joka sisältää 20-50 paino-% 1-fenyyli-4-amino-5-klooripyridats-6-onia tai 1-fenyyli-4-amino-5-bromipyridats-6-onia, 2-10 paino-% fenyyli-sulfonihapon, karbamidin ja formaldehydin konden-

saatiotuotetta, 0,5 - 5 paino-% piihappoa ja 0,5 - 5 paino-% propyleeniglykolin, propyleenioksidin ja etyleenioksidin muodostamaa segmenttipolymeeriä ja lisäksi tunnusomaisena piirteenä tiolikarbamaattia, jonka kaava on I



jossa

R^1 on enintään 4 hiiliatomia sisältävä alkyylili,

R^2 on enintään 4 hiiliatomia sisältävä alkyylili tai sykloheksyyli

ja

R^3 on enintään 4 hiiliatomia sisältävä alkyylili,

2,3-diklooriallyyli tai 2,3,3-triklooriallyyli, jolloin painosuhte pyridatsoni: tiolikarbamaatti tai dinitroaniliini 4:1 - 1:2 muodostavat stabiilin formuloinnin.

Ei ollut mitenkään odotettavissa, että lisättäessä vettä sisältävään suspensiokonsentraattiin kaavan I mukaista tiolikarbamaattia saadaan pyridatsoni, jolla ilman apuaineiden, kuten emulgattoreiden tai detergenttien lisäystä, on stabiili formulointi, koska tiedetään, että mainitun vaikuttavan aineryhmän veteen liukenemattomat aineosat eivät muodosta veden kanssa kestäviä dispersioita tai emulsioita.

On erityisen yllättävää, että laimennettaessa keksinnön mukaisia, väkevöityjä formulointeja vedellä käyttökonsentraatioon, jolloin 5-10 l formulointia laimennetaan 50-600 l:lla vettä, muodostuu samoin kestäviä ruiskeliuoksia. Näitä ei esimerkiksi voida valmistaa, jos laimennettuun ruiskeliuokseen, jossa on DE-OS 25 47 968 esimerkin 1 mukaista valmistetta 6 l ja 50-600 l vettä, lisätään vaikuttavan aineen edellä mainitussa painosuhteessa kaavan I mukaista tiolikarbamaattia. Tässä tapauksessa tapahtuu heti liäsätyn, veteen liukenemattoman yhdisteen erottuminen. Tiolikarbamaatin voimakas liittäminen DE-OS 25 47 968:n esimerkin 1 mukaiseen valmisteeseen johtaa kestävän, konsentroidun monifaasisijärjestelmän muodostumiseen, joka pysyy stabiilina laimennettaessa edelleen vedellä käyttökonsentraatioon ja josta lisätty tiolikarbamaatti ei eroa.

Sopivia kaavan I mukaisia tiolikarbamaatteja ovat esimerkiksi N,N-di-isopropyylitiolikarbamiinihappo-2,3-diklooriaallyy-esteri, N,N-di-isopropyylitiolikarbamiinihappo-2,3,3-triklooriaallyyliesteri N-etyyli-N-sykloheksyyli-tiolikarbamiinihappoetyyliesteri, N,N-di-n-propyyli-tiolikarbamiinihappo-etyyliesteri.

Keksinnön mukaisten herbisidien saamiseksi valmistetaan, lähinnä jauhamalla jossain myllyssä esim. hiekka- tai helmimyllyssä, vettä sisältävä suspensio, joka sisältää 20-50 paino-% 1-fenyyli-4-amino-5-kloori-pyridats-6-onia tai 1-fenyyli-4-amino-5-bromi-pyridats-6-onia, 2-10 painoprosenttia dispergointiainetta, 0,5 - 5 paino-% piihappoa ja 0,5 - 5 paino-% propyleeniglykolin, propyleenioksidin ja etyleenioksidin muodostamaa segmenttipolymeraattia. Tähän suspensiokonsentraattiin lisätään voimakkaasti sekoittaen toinen herbisidinen vaikuttava aine ja näin saadaan kestävä formulointi. Toisen herbisidisen vaikuttavan aineen määrä valitaan siten, että painosuhte pyridatsoni: tiolikarbamaatti on 4:1 - 1:2.

Suosittettu dispergointiaine on fenolisulfonihapon, karbamiidin ja formaldehydin kondensaatiotuotteen natriumsuola. Sellaisia kondensaatiotuotteita kuvataan esimerkiksi patenteissa DE-PS 1 113 457 ja DE-PS 1 178 081.

Segmenttipolymeraatti tarkoittaa tuotetta, joka syntyy propyleeniglykolin ja ensin propyleenioksidin ja sitten etyleenioksidin välisen vaihtoreaktion avulla. Pidetään parempana tuotetta, jossa on propyleenioksidi-ydin jonka molekyylipaino on 3000-3500 ja etyleenioksidipitoisuus on 50 %, niin että sen kokonaismolekyylipaino on noin 6000-7000.

Piihappona käytetään etupäässä synteettistä piihappoa, ts. piihappoa, joka on valmistettu kemiallista tietä saostamalla. Käytetään etupäässä vettä, josta suolat on täysin poistettu.

Paitsi pyridatsonia, dispergointiainetta, segmenttipolymeraattia ja piihappoa voi suspensiokonsentraatti, joka on perustana keksinnön mukaisten herbisidien valmistuksessa, sisältää mahdollisesti vielä 5-15 painoprosenttia jäätymisenestoainetta. Esim. etyleeniglykoli, propyleeniglykoli, glyseroli tai karbamidi ovat sopivia. Etupäässä käytetään etyleeniglykolia.

Tiolikarbamaatin ollessa kiinteä normaaliolosuhteissa, niin on suositeltavaa liuottaa se alkyylibentseeniin ennen sekoittamista,

jotta taataan formuloinnin pysyvyys alemmissa lämpötiloissa. 10-50 ml liuotinta riittää yhtä formulointia kohti, ts. 1-5 tilavuus-% liuotinta.

Ksyleeni, isopropyylibentseeni, 1,2,3,4-tetrametyylibentseeni, butyylibentseeni, pentyylibentseeni ovat sopivia alkyylibentseenejä. Voidaan käyttää myös näiden liuottimien seoksia.

Seuraavat esimerkit valaisevat valmistusta ja esittävät keksinnön mukaisten herbisidien edulliset ominaisuudet.

Esimerkki 1

a) Sekoitetaan 430 paino-osaa 1-fenyyli-4-amino-5-klooripyridats-6-onia, 100 paino-osaa etyleeniglykolia, 60 paino-osaa fenolisulfonihapon, virtsa-aineen ja formaldehydin kondensaatiotuotteen natriumsuolaa, 20 paino-osaa synteettistä piihappoa ja 30 paino-osaa blokkipolymeraattia, jossa on polypropyleenioksididin, jonka molekyylipaino on noin 3250, tiputettuna etyleenioksidin, kunnes oli saavutettu molekyylipaino, joka oli noin 6500 ja täytetään 100 ml:ksi tätä vasta jauhetaan helmimyllyssä siten, että noin 95 paino-% osasista on pienempiä kuin 2 μ .

767 ml:aan tätä vettä sisältävää suspensiokonsentraattia, joka sisältää 330 g 1-fenyyli-4-amino-5-klooripyridats-6-onia, lisätään 220 g N,N-di-isopropyyli-tiolikarbaniinihappo-2,3-diklooriallyyliesteriä; sitten täytetään tislattulla vedellä 1000 ml:ksi. Voimakkaasti sekoittamalla saadaan täysin homogeeninen seos. Tämän seoksen kaksiprosenttisessa liuoksessa on pitemmän ajan kuin 6 tunnin kuluttua vain 0,08 ml pohjasakkaa, mikä ilmaisee että nestemäinen tiolikarbamaatti ei ole millään tavalla haitaksi kiinteään pyridatsonin suspendoitumiskyvylle.

Kun konsentraattia säilytetään -5°C :ssa huoneenlämpötilassa, 30°C :ssa, 40°C :ssa ja 50°C :ssa stabiliteetti ei muutu 3 kuukauden kuluessa; 2 %:sen liuoksen suspendoitumiskyky säilyy hyvin vakiona, eikä vesidispersiossa ilmene nestemäisen tiolikarbamaatin erottumista.

b) Kussakin tapauksessa 6 l:aa a) -kohdassa kuvattua, vettä sisältää suspensiokonsentraattia, joka sisältää vaikuttavana aineena litraa kohti 430 paino-osaa 1-fenyyli-4-amino-5-klooripyridats-6-onia, laimennetaan

50 l:lla vettä 10,7 %:seksi suihkeliuokseksi,
100 l:lla vettä 5,6 %:seksi suihkeliuokseksi,
200 l:lla vettä 2,9 %:seksi suihkeliuokseksi,
300 l:lla vettä 1,96 %:seksi suihkeliuokseksi,
400 l:lla vettä 1,47 %:seksi suihkeliuokseksi,
500 l:lla vettä 1,18 %:seksi suihkeliuokseksi,
600 l:lla vettä 0,99 %:seksi suihkeliuokseksi.

Tähän vettä sisältävään suihkeliuokseen lisätään kulloinkin 1,2 kg N,N-di-isopropyyli-tiolikarbaniinihappo-2,3-diklooriallyyli-esteriä, 3-5 minuutin kuluttua muodostuu suihkeliuoksissa voimakas öljymäinen saostuma.

Esimerkki 2

a) 756 ml esimerkin 1 mukaista, vettä sisältävää suspensiokonsentraattia, joka sisältää 325 g l-fenyyli-4-amino-5-kloori-pyridatsoni-(6):a, 200 g N,N-di-isopropyyli-tiolikarbaniinihappo-2,3,3-triklooriallyyliesteriä ja 30,2 ml ksyleeniä yhdistetään ja täytetään tislattulla vedellä 1000 ml:ksi. Sekoittamalla voimakkaasti saadaan formulointi, joka on kestävä -5°C :n ja $+50^{\circ}\text{C}$:n välisissä lämpötiloissa.

b) Kussakin tapauksessa 6 l:aa a) - kohdassa kuvattua, vettä sisältävää suspensiokonsentraattia, joka litraa kohti sisältää 430 paino-osaa l-fenyyli-4-amino-5-klooripyridatsoni-(6):a, laimennetaan

50 l:lla vettä 10,7 %:seksi suihkeliuokseksi,
100 l:lla vettä 5,6 %:seksi suihkeliuokseksi,
200 l:lla vettä 2,9 %:seksi suihkeliuokseksi,
300 l:lla vettä 1,96 %:seksi suihkeliuokseksi,
400 l:lla vettä 1,47 %:seksi suihkeliuokseksi,
500 l:lla vettä 1,18 %:seksi suihkeliuokseksi,
600 l:lla vettä 0,99%:seksi suihkeliuokseksi

Tähän vettä sisältävään suihkeliuokseen lisätään kulloinkin, samalla sekoittaa, 1,55 kg N,N-di-isopropyyli-tiolikarbamiinihappo-2,3,3-triklooriallyyliesteriä 234 ml:n kanssa ksyleeniä. 3-5 minuutin kuluessa muodostuu suihkeliuoksessa voimakas, öljyinen saostuma.

Esimerkki 3

a) 672 ml:aan esimerkissä 1 kuvattua, vettä sisältävää suspensio-konsentraattia, jossa on 289 g 1-fenyyli-4-amino-5-kloori-pyridatsoni-(6):a, lisätään 333 g N-etyyli-N-sykloheksyyli-tiolikarbamiini-happo-etyyliesteriä ja täytetään tislattulla vedellä 1000 ml:ksi. Aineosat sekoitetaan voimakkaan sekoituksen avulla.

Saadaan stabiili formulointi, joka ominaisuuksiltaan ja säilyvyydeltään on esimerkissä 1a) kuvatun herbisidin kaltainen.

b) Kussakin tapauksessa 6 litraa kohdassa a) kuvattua vettä sisältävää suspensiokonsentraattia, jossa on litrassa 430 paino-osaa 1-fenyyli-4-amino-5-klooripyridatsoni-(6):a, laimennetaan

50 l:lla vettä 10,7 %:seksi suihkenesteeksi,
 100 l:lla vettä 5,6 %:seksi suihkenesteeksi,
 200 l:lla vettä 2,9 %:seksi suihkenesteeksi,
 300 l:lla vettä 1,96 %:seksi suihkenesteeksi,
 400 l:lla vettä 1,47 %:seksi suihkenesteeksi,
 500 l:lla vettä 1,18 %:seksi suihkenesteeksi,
 600 l:lla vettä 0,99 %:seksi suihkenesteeksi.

Kussakin tapauksessa lisätään tähän vettä sisältävään siihkenesteeseen kussakin tapauksessa 1,8 kg N-etyyli-N-sykloheksyylioli-karbamiinihappo-etyyliesteriä. 3-5 minuutin kuluttua on suihkeliuoksessa voimakas, öljyinen saostuma.

Esimerkki 4

549 ml:aan esimerkissä 1 kuvattua, vettä sisältävää suspensio-konsentraattia, joka sisältää 236 g 1-fenyyli-4-amino-5-klooripyridatsoni-(6):a, lisätään 364 g N-etyyli-N-sykloheksyyli-tiolikarbamiinihappo-etyyliesteriä ja tislattua vettä 1000 ml:aan saakka. Aineosat sekoitetaan sitten voimakkaasti sekoittaen.

Saadaan stabiili formulointi, joka ominaisuuksiensa ja säilytyskestävyytensä suhteen on esimerkissä 1a) kuvatun herbisidin kaltainen.

Esimerkki 5

756 ml:aan esimerkissä 1 kuvattua, vettä sisältävää suspensio-konsentraattia, joka sisältää 325 g 1-fenyyli-4-amino-5-klooripyridatsoni-(6):a, lisätään 187,5 g 2-etyyli-6-metyyli-N-etyyli-N-(1-metyyli-2-metoksietyyli)-klooriasetanilidia ja tislattua vettä 1000 ml:aan saakka. Aineosat sekoitetaan sitten voimakkaasti sekoittaen.

Saadaan stabiili formulointi, joka ominaisuuksiensa ja säilytyskestävyytensä suhteen on esimerkissä la) kuvatus herbisidin kaltainen.

Esimerkki 6

505 ml:aan esimerkissä 1 kuvattua, vettä sisältävää suspensiokonsentraattia, joka sisältää 216 g 1-fenyyli-4-amino-klooripyridatsoni-(6):a, lisätään 333 g 2-etyyli-6-metyyli-N-(1-metyyli-2-metoksietyyli)-klooriasetanilidia ja tislattua vettä 1000 ml:aan saakka. Aineosat sekoitetaan sitten voimakkaasti sekoittaen.

Saadaan stabiili formulointi, joka ominaisuuksiltaan ja säilytyskestävyydensä suhteen on esimerkissä la) kuvatus herbisidin kaltainen.

Esimerkki 7

a) 498 ml:aan esimerkissä 1 kuvattua, vettä sisältävää suspensiokonsentraattia, joka sisältää 214 g 1-fenyyli-4-amino-5-klooripyridatsoni-(6):a, lisätään 214 g 2,6-dinitro-3,4-dimetyyli-N-(1-etyyli-n-propyyli)-aniliinia, joka on 100 ml:ssa ksyleeniä ja täytetään tislattulla vedellä 1000 ml:aan. Aineosat sekoitetaan voimakkaan sekoituksen avulla. Saadaan kestävä formulointi, joka ominaisuuksiltaan ja säilytyskestävyytensä suhteen on esimerkissä la) kuvatus herbisidin kaltainen.

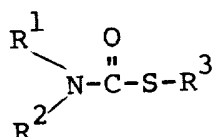
b) Kussakin tapauksessa 6 l:aan a) kohdassa kuvattua, vettä sisältävää suspensiokonsentraattia, joka sisältää 430 paino-osaa 1-fenyyli-4-amino-5-klooripyridatsoni-(6):a, laimennetaan

50 l:lla vettä	10,7	%:seksi	suihkeliuokseksi,
100 l:lla vettä	5,6	%:seksi	suihkeliuokseksi,
200 l:lla vettä	2,9	%:seksi	suihkeliuokseksi,
300 l:lla vettä	1,96	%:seksi	suihkeliuokseksi,
400 l:lla vettä	1,47	%:seksi	suihkeliuokseksi,
500 l:lla vettä	1,18	%	:seksi suihkeliuokseksi,
600 l:lla vettä	0,99	%	:seksi suihkeliuokseksi.

Näihin vettä sisältäviin suihkeliuoksiin lisätään kuhunkin sekoittaa 1,55 kg 2,6-dinitro-3,4-dimetyyli-N-(1-etyyli-n-propyyli)-aniliinia 724 ml:n kanssa ksyleeniä. 3-5 minuutin kuluttua muodostuu nikkeliuoksissa voimakas, jyvämäinen pohjasakka sekä vaikuttavan aineen kiteitä.

Patenttivaatimukset:

1. Vesisuspensioperustainen herbisidi, joka sisältää 20-50 paino-% 1-fenyyli-4-amino-5-kloori-pyridatson-6-onia tai 1-fenyyli-4-amino-5-bromipyridatson-6-onia, 2-10 paino-% fenyy-lisulfonihapon, karbamidin ja formaldehydin kondensaatiotuotetta, 0,5 - 5 paino-% piihappoa ja 0,5 - 5 paino-% propyleeniglykolin, propyleenioksidin ja etyleenioksidin muodostamaa segmenttipoly-meraattia, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää tioli-karbamaattia, jonka kaava on I



I ,

jossa

R^1 on enintään 4 hiiliatomia sisältävä alkyyli,

R^2 on enintään 4 hiiliatomia sisältävä alkyyli tai sykloheksyyli ja

R^3 on enintään 4 hiiliatomia sisältävä alkyyli, 2,3-diklooriallyyli tai 2,3,3-triklooriallyyli,

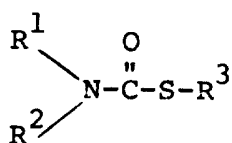
jolloin painosuhde pyridatsoni : tiolikarbamaatti on 4:1 - 1:2.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen herbisidi, t u n n e t t u siitä, että se lisäksi sisältää jätymisenestoainetta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen herbisidi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää normaaliolosuhteissa kiinteätä kaa-van I mukaista tiolikarbamaattia ja lisäksi 1-5 tilavuus-% alkyylibentseeniä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen herbisidi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kaavan I mukaisena tiolikarbamaattina N,N-di-isopropyylitiolikarbamiinihappo-2,3-diklooriallyyliesteriä.

1. Herbicid på basis av en vattensuspension och innehållande 20-50 vikt-% 1-fenyl-4-amino-5-klor-pyridaz-6-on eller 1-fenyl-4-amino-5-brompyridaz-6-on, 2-10 vikt-% av en kondensationsprodukt av fenylsulfonsyra, karbamid och formaldehyd, 0,5 - 5 vikt-% kiselsyra och 0,5 - 5 vikt-% av en blockpolymer av propylen-glykol, propylenoxid och etylenoxid, k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare innehåller ett tiolkarbamat med formeln I



I

vari R^1 är alkyl med högst 4 kolatomer, R^2 är alkyl med högst 4 kolatomer eller cyklohexyl och R^3 är alkyl med högst 4 kolatomer, 2,3-diklorallyl eller 2,3,3-triklorallyl, varvid vikt-förhållandet pyridazon : tiolkarbamat uppgår till 4:1 - 1:2.

2. Herbicid enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den ytterligare innehåller ett antifrostmedel.

3. Herbicid enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller ett under normala förhållanden fast tiolkarbamat med formeln I och ytterligare 1-5 volym-% av ett alkylbensen.

4. Herbicid enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den såsom tiolkarbamat med formeln I innehåller N,N-diisopropyltiolkarbaminsyra-2,3-diklorallylester.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 547 968 (A 01 N 9/22), 1 921 464 (A 01 N 9/20).
 Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 59 523 (A 01 N 43/58).
 Ranska-Frankrike(FR) 2 247 163, 2 263 691, 2 235 645.
 USA(US) 3 862 832 (A 01 N 9/22).