



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 261 082 A5

4(51) A 01 N 25/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 282 775 7	(22)	12.11.85	(44)	19.10.88
(31)	P3441587.4	(32)	14.11.84	(33)	DE
	P3507380.2		02.05.85		

(71) siehe (73)
 (72) Köster, Josef; Asbeck, Adolf; Tesmann, Holger, Dipl.-Chem.; Grünert, Magrete; Schmid, Karl, Dr. Dipl.-Chem.; Albrecht, Konrad, Dr. Dipl.-Chem.; Bittner, Paul, Dipl.-Ing.; Keim, Fritz, Dr. Dipl.-Landwirt, DE
 (73) Henkel KG auf Aktien, 4000 Düsseldorf; Hoechst AG, 6230 Frankfurt am Main 80, DE
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verdunstungshemmendes Zusatzmittel für Spritzbrühen von Agrarchemikalien

(57) Die Erfindung betrifft ein verdunstungshemmendes Zusatzmittel für Spritzbrühen von Agrarchemikalien, die im LV-Verfahren ausgebracht werden, in Form einer Wachs enthaltenden wäßrigen Dispersion oder selbstemulgierenden Lösung in organischen Lösungsmitteln. Ziel der Erfindung ist das Vorsehen von Maßnahmen zur Verminderung der Wasserverdunstung beim Ausbringen von Spritzbrühen von Agrarchemikalien im LV-Verfahren. Erfindungsgemäß werden die Spritzbrühen vor dem Ausbringen 1 bis 15 Gewichtsprozent eines Zusatzmittels zugegeben, das die folgende Zusammensetzung aufweist:

- 15 bis 50 Gew.-% eines Wachses oder einer Wachsmischung,
- 4 bis 20 Gew.-% nichtionische und/oder anionische Emulgatoren,
- 19,5 bis 81 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösungsmittel aus der Gruppe Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone, mit Siedepunkten zwischen 70 und 280 °C,
- 0 bis 5,5 Gew.-% weitere Hilfsstoffe,
- 0 bis 5,0 Gew.-% Amine oder Alkali.

Erfindungsanspruch:

1. Verdunstungshemmendes Zusatzmittel für Spritzbrühen von Agrarchemikalien, die im LV-Verfahren ausgebracht werden, in Form einer Wachs enthaltenden wäßrigen Dispersion oder selbstemulgierenden Lösung in organischen Lösungsmitteln, **gekennzeichnet dadurch**, daß es folgende Zusammensetzung aufweist:
 - 15 bis 50 Gew.-% eines Wachses oder einer Wachsmischung,
 - 4 bis 20 Gew.-% nichtionische und/oder anionische Emulgatoren,
 - 19,5 bis 81 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösungsmittel aus der Gruppe Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone, mit Siedepunkten zwischen 70 und 280°C,
 - 0 bis 5,5 Gew.-% weitere Hilfsstoffe,
 - 0 bis 5,0 Gew.-% Amine oder Alkali.
2. Verdunstungshemmendes Zusatzmittel nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es folgende Zusammensetzung aufweist:
 - 15 bis 40 Gew.-% Paraffinwachse enthaltendes Wachsgemisch mit einem Tropfpunkt zwischen 35 und 80°C,
 - 4 bis 20 Gew.-% nichtionische und/oder anionische Emulgatoren,
 - 35 bis 81 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösungsmittel aus der Gruppe Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone, mit Siedepunkten zwischen 70 und 280°C,
 - 0 bis 5,5 Gew.-% weitere Hilfsstoffe.
3. Zusatzmittel nach Punkt 2 in Form einer wäßrigen Dispersion, **gekennzeichnet dadurch**, daß es folgende Zusammensetzung aufweist:
 - 15 bis 40 Gew.-% Paraffinwachse oder eines Gemisches von Paraffinwachsen unterschiedlicher Tropfpunkte im Bereich von 35 bis 70°C, oder eines Gemisches solcher Paraffinwachse mit mikrokristallinen Wachsen mit Tropfpunkten zwischen 50 und 90°C, wobei der Anteil der Paraffinwachse an der Wachsmischung wenigstens 50 Gew.-% beträgt,
 - 4 bis 20 Gew.-% nichtionische Emulgatoren,
 - 0 bis 10 Gew.-% anionische Emulgatoren, wobei der Anteil der nichtionischen Emulgatoren wenigstens 50 Gew.-% der Emulgatoren ausmacht,
 - 35 bis 81 Gew.-% Wasser,
 - 0 bis 10 Gew.-% Xylol oder Cyclohexanon oder Benzinfraktionen mit Siedepunkten zwischen 145 und 210°C oder Ester mit Siedepunkten zwischen 70 und 280°C,
 - 0 bis 5 Gew.-% Hydrotrope,
 - 0 bis 0,5 Gew.-% anorganische Salze.
4. Verdunstungshemmende Zusatzmittel nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß es folgende Zusammensetzung aufweist:
 - 15 bis 50 Gew.-% einer Wachsmischung, enthaltend eine Waschkomponente mit einer 10 bis 95 mg KOH/g Wachs,
 - 4 bis 20 Gew.-% nichtionische und/oder anionische Emulgatoren,
 - 19,5 bis 81 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösungsmittel aus der Gruppe Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone mit Siedepunkten zwischen 70 und 280°C,
 - 0 bis 5,5 Gew.-% Hilfsstoffe,
 - 0 bis 5,0 Gew.-% Amine oder Alkali.
5. Zusatzmittel nach Punkt 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Wachsmischung eine der folgenden Zusammensetzungen A, B oder C hat:

Mischung (A)

 - 60 bis 95 Gew.-% Paraffinwachs und/oder mikrokristallines Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 40 bis 70°C,
 - 5 bis 40 Gew.-% oxydiertes Polyethylenwachs mit einem Tropfpunkt von 95 bis 140°C und einer Säurezahl von 10 bis 95 mg KOH/g Wachs.

Mischung (B)

- 60 bis 95 Gew.-% Paraffinwachs und/oder mikrokristallines Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 40 bis 70 °C,
5 bis 40 Gew.-% Esterbindungen enthaltendes Wachs mit einem Tropfpunkt von 75 bis 100 °C und einer Säurezahl von 10 bis 95 mg KOH/g Wachs.

Mischung C

- 20 bis 50 Gew.-% Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 30 bis 50 °C,
50 bis 80 Gew.-% oxydiertes Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 60 bis 90 °C und einer Säurezahl von 10 bis 95 mg KOH/g Wachs.
6. Mittel nach Punkt 5 in Form einer wäßrigen Dispersion, **gekennzeichnet dadurch**, daß es folgende Zusammensetzung aufweist:
- 15 bis 40 Gew.-% Wachsmischung (A), (B) oder (C),
4 bis 20 Gew.-% nichtionische Emulgatoren,
0 bis 10 Gew.-% anionische Emulgatoren, wobei der Anteil der nichtionischen Emulgatoren wenigstens 50 Gew.-% der Emulgatoren ausmacht,
29,5 bis 81 Gew.-% Wasser
0 bis 10 Gew.-% Xylol oder Cyclohexanon oder Benzinfraktionen mit Siedepunkten zwischen 145 und 210 °C oder Ester mit Siedepunkten zwischen 70 und 280 °C,
0 bis 5 Gew.-% Hydrotrope,
0 bis 0,5 Gew.-% anorganische Salze,
0 bis 5,0 Gew.-% Amine oder Alkali.
7. Zusatzmittel nach einem der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß es 0,5 bis 10 Gew.-% anionische Emulgatoren enthält, wobei der Anteil der nichtionischen Emulgatoren wenigstens 50 Gew.-% der Emulgatoren ausmacht.
8. Zusatzmittel nach einem der Punkte 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß es 4 bis 14 Gew.-% nichtionische Emulgatoren und 1 bis 7 Gew.-% anionische Emulgatoren enthält.
9. Mittel nach einem der Punkte 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß die nichtionischen Emulgatoren aus der Gruppe Sorbitanester der höheren Fettsäuren, langkettige Alkylglycoside und Alkylenoxidaddukte an höhere lineare ein- und mehrwertige Alkohole, Alkylphenole, langkettige Carbonsäuren, Carbonsäureamide und Hydroxyfettsäuren mit 10 bis 24 C-Atomen, Fettsäureglycerin- oder Sorbitanester oder langkettige Alkylglycoside und deren Mischungen ausgewählt sind.
10. Mittel nach einem der Punkte 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß die nichtionischen Emulgatoren aus der Gruppe der Addukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid an langkettige primäre Alkohole oder Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen und deren Mischungen ausgewählt sind.
11. Mittel nach einem der Punkte 1 bis 10 in Form einer wäßrigen Dispersion, **gekennzeichnet dadurch**, daß die nichtionischen Emulgatoren Gemische aus Ethylenoxidaddukten an C₁₂-C₁₈-Fettalkohole oder Alkylphenole sind, bestehend aus
10 bis 40 Gew.-% Addukten mit 1 bis 4 Mol Ethylenoxid
25 bis 70 Gew.-% Addukten mit 4 bis 10 Mol Ethylenoxid
5 bis 35 Gew.-% Addukten mit 10 bis 50 Mol Ethylenoxid.
12. Mittel nach einem der Punkte 1 bis 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß die anionischen Emulgatoren aus der Gruppe der Salze von Schwefelsäurehalbestern oder Phosphorsäurepartialestern der linearen Alkohole oder Alkylphenole mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen oder der Polyglykolmonoalkylether mit 12 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie der 12 bis 20 C-Atome enthaltenden Olefinsulfonate, Estersulfonate und Alkansulfonate, der Alkylbenzolsulfonate mit 6 bis 16 C-Atomen in den Alkylgruppen, der Sulfonate der Polyglykolmonoalkylether und der Salze der Polyglykolmonoalkylethercarbonsäuren mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen in der Alkylkette und deren Mischungen ausgewählt sind.
13. Mittel nach einem der Punkte 1 bis 12, **gekennzeichnet dadurch**, daß die anionischen Emulgatoren aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate mit 6 bis 16 C-Atomen in den Alkylgruppen, den Alkansulfonaten mit 12 bis 20 C-Atomen und deren Mischungen ausgewählt sind.
14. Verfahren zur Verminderung der Wasserverdunstung von Spritzbrühen von Agrarchemikalien bei der Ausbringung nach dem LV-Verfahren, **gekennzeichnet dadurch**, daß man den auf Anwendungskonzentration eingestellten Spritzbrühen 1 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% eines verdunstungshemmenden Mittels gemäß einem der Punkte 1 bis 13 zusetzt.
15. Verwendung eines verdunstungshemmenden Mittels gemäß einem der Punkte 1 bis 13, **gekennzeichnet dadurch**, daß es zur Verminderung der Wasserverdunstung von Agrarchemikalien enthaltenden Spritzbrühen, die im LV-Verfahren ausgebracht werden, eingesetzt wird.

16. Verfahren zur Herstellung eines verdunstungshemmenden Zusatzmittels in Form einer wäßrigen Dispersion nach einem der Punkte 1 bis 13, **gekennzeichnet dadurch**, daß entweder:
- a) das Wachs oder das Wachsgemisch zusammen mit den Emulgatoren und gegebenenfalls den organischen Lösungsmitteln zusammengeschmolzen, danach das Wasser gegebenenfalls zusammen mit den weiteren Bestandteilen in die Schmelze eingerührt und dann die Dispersion abgekühlt, oder
 - b) des Wachs oder das Wachsgemisch zusammen mit den Emulgatoren und gegebenenfalls den organischen Lösungsmitteln zusammengeschmolzen, diese Schmelze unter Rühren in das auf 60 bis 100°C erhitzte Wasser, die gegebenenfalls die übrigen Bestandteile des Mittels enthält, eingetragen und die entstandene Dispersion rasch abgekühlt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verdunstungshemmendes Zusatzmittel für Spritzbrühen von Agrarchemikalien, die im LV-Verfahren ausgebracht werden, in Form einer Wachs enthaltenden wäßrigen Dispersion oder selbstemulgierenden Lösung in organischen Lösungsmitteln.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Agrarchemikalien werden heute in weitem Umfang zur Sicherung des Wachstums und der Ernte von Nutzpflanzen angewendet, wobei der großflächige Anbau die Ausbringung insbesondere vom Flugzeug aus erfordert. Um den Kostenaufwand hierbei möglichst gering zu halten, wird versucht, die zum Verdünnen der handelsüblichen Konzentrate benötigten Wassermengen möglichst klein zu halten und mit geringen Aufwandmengen bei hohen Wirkstoffkonzentrationen auszukommen. Man arbeitet heute im Low Volume-Verfahren (LV) mit Aufwandmengen von 5 bis 50 Litern/ha, wobei bekannte handelsübliche Produkte, wie benetzbare Pulver (WP), konzentrierte Wirkstoffsuspensionen (SC) oder lösungsmittelhaltige Konzentrate (EC), die üblicherweise mit Bodengeräten in 300 bis 600 Litern Wasser/ha suspendiert verspritzt werden, verwendet werden.

Je geringer die Spritzbrühmengen sind, die pro Flächeneinheit ausgebracht werden, um so feintropfiger muß appliziert werden, um einen zufriedenstellenden Bedeckungsgrad der Pflanzen zu erreichen. In Verbindung mit der hohen Konzentration der Spritzbrühen resultierte hieraus bisher das Haupthindernis für das Arbeiten im LV-Verfahren, insbesondere unter subtropischen und tropischen Klimabedingungen: Das Wasser verdunstet infolge der großen Oberfläche der feinen Tröpfchen zu rasch, so daß es zu erhöhter Abtrift kommen kann.

Neben Abtriftverlusten können je nach dem verwendeten Pflanzenbehandlungsmittel auch Schäden an benachbarten Kulturen auftreten. Eine gezielte Applikation mit dem Flugzeug ist somit schwierig; Umweltschäden oder Ernteverluste müssen unter Umständen in Kauf genommen werden.

Weiterhin kann es beim Ansetzen der Spritzbrühe mit den sehr verminderten Wassermengen zu starker Schaumentwicklung kommen, da die in den benetzbaren-Pulvern oder konzentrierten Dispersionen enthaltenen Dispergier- und Netzmittel dann in entsprechend höheren Konzentrationen vorliegen. Das Produkt schäumt aus den Spritztanks, wenn man nicht die Füllmenge stark reduziert.

Die in Frage stehenden Spritzbrühen von Agrarchemikalien werden aus handelsüblichen wirkstoffhaltigen Konzentraten durch Dispergieren oder Emulgieren in der gewünschten Wassermenge hergestellt. Bei den Konzentraten handelt es sich entweder um selbstemulgierende Wirkstofflösungen in einem organischen Lösungsmittel (EC), oder um wirkstoffhaltige benetzbare Pulverprodukte (WP), oder um in suspendierter Form vorliegende Wirkstoffkonzentrate (SC).

Als Agrarchemikalien können Insektizide, Fungizide, Viruzide, Herbizide, Akarizide, Dessikantien, Wachstumsregulatoren, Reifebeschleuniger, Repellents, Pheromone, Blattdünger, Defolianten etc. eingesetzt werden; darüber hinaus enthalten die Konzentrate gegebenenfalls Dispersionsmittel, Emulgatoren, Netzmittel, Entschäumer, Haftmittel, Trägerstoffe und Pigmente zur Erzielung eines Markierungseffektes.

Die Erfindung hat Maßnahmen zur Verminderung der Wasserverdunstung beim Ausbringen von Spritzbrühen von Agrarchemikalien im LV-Verfahren zum Ziel. Ein entsprechender Vorschlag ist bereits in DE-PS 22 05 590 beschrieben, doch besitzen die dort beanspruchten verdunstungshemmenden Zusatzmittel auf Mineralölbasis unter subtropischen und tropischen Klimabedingungen keine ausreichende Wirkung. Weiterhin ist aus US-PS 3 791 839 ein Vorschlag bekannt geworden, die Wasserabgabe von lebenden Pflanzen, besonders während des Wachstums in trockenen Klimaten durch Aufbringen einer wäßrigen Emulsion auf die Pflanzenoberfläche zu verringern, wobei die Emulsion neben Paraffinwachs und Emulgator vaselineartige Kohlenwasserstoffe (petrolatum) enthält. Diese Emulsionen dienen jedoch nicht dazu, die Verdunstung von Pflanzenschutzmittel-Spritzbrühen während des Versprühens im LV-Verfahren zu vermindern.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von verbesserten Spritzbrühen für das Ausbringen von Agrarchemikalien im LV-Verfahren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Maßnahmen zur Verminderung der Wasserverdunstung beim Ausbringen von Spritzbrühen von Agrarchemikalien im LV-Verfahren vorzusehen.

Erfindungsgemäß wird ein verdunstungshemmendes Zusatzmittel (VH) für Spritzbrühen von Agrarchemikalien, die im LV-Verfahren ausgebracht werden, zur Verfügung gestellt, in Form einer Wachs enthaltenden wäßrigen Dispersion oder selbstemulgierenden Lösung in organischen Lösungsmitteln mit folgender Zusammensetzung:

- 15 bis 50 Gew.-% eines Wachses oder einer Wachsmischung,
- 4 bis 20 Gew.-% nichtionische und/oder anionische Emulgatoren,
- 19,5 bis 81 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösungsmittel aus der Gruppe Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone, mit Siedepunkten zwischen 70 und 280 °C,
- 0 bis 5,5 Gew.-% Hilfsstoffe,
- 0 bis 5,0 Gew.-% Amine oder Alkali.

Das Mittel hat dabei vorzugsweise eine der folgenden Zusammensetzungen X oder Y:

Zusammensetzung X:

- 15 bis 40 Gew.-% Paraffinwachs oder Paraffinwachs enthaltendes Wachsgemisch mit einem Tropfpunkt zwischen 35 und 80 °C,
- 4 bis 20 Gew.-% nichtionische und/oder anionische Emulgatoren,
- 35 bis 81 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösungsmittel aus der Gruppe Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone, mit Siedepunkten zwischen 70 und 280 °C,
- 0 bis 5,5 Gew.-% weitere Hilfsstoffe.

Von Mitteln der Zusammensetzung X werden wiederum solche bevorzugt verwendet, die als wäßrige Dispersionen mit folgender Zusammensetzung vorliegen:

- 15 bis 40 Gew.-% Paraffinwachs oder eines Gemisches von Paraffinwachsen unterschiedlicher Tropfpunkte im Bereich von 35–70 °C, oder eines Gemisches solcher Paraffinwachs mit mikrokristallinen Wachsen mit Tropfpunkten zwischen 50 und 90 °C, wobei der Anteil der Paraffinwachs an der Wachsmischung wenigstens 50 Gew.-% beträgt,
- 4 bis 20 vorzugsweise 4 bis 14 Gew.-% nichtionische Emulgatoren,
- 0 bis 10, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-% anionische Emulgatoren, wobei der Anteil der nichtionischen Emulgatoren wenigstens 50 Gew.-% der Emulgatoren ausmacht,
- 35 bis 81 Gew.-% Wasser,
- 0 bis 10 Gew.-% Xylol oder Cyclohexanon oder Benzinfraktionen mit Siedepunkten zwischen 145 und 210 °C oder Ester mit Siedepunkten zwischen 70 und 280 °C,
- 0 bis 5 Gew.-% Hydrotrope,
- 0 bis 0,5 Gew.-% anorganische Salze.

Die Zusammensetzung Y weist folgende Komponenten auf:

- 15 bis 50 Gew.-% einer Wachsmischung, enthaltend eine Wachskomponente mit einer Säurezahl von 10 bis 95 mg KOH/g Wachs,
- 4 bis 20 Gew.-% nichtionische und/oder anionische Emulgatoren,
- 19,5 bis 81 Gew.-% Wasser und/oder organische Lösungsmittel aus der Gruppe Kohlenwasserstoffe, Ester und Ketone, mit Siedepunkten zwischen 70 und 280 °C.
- 0 bis 5,5 Gew.-% Hilfsstoffe,
- 0 bis 5,0 Gew.-% Amine oder Alkali.

Die Wachsmischung hat dabei vorzugsweise eine der folgenden Zusammensetzungen:

Mischung A

- 60 bis 95 Gew.-% Paraffinwachs und/oder mikrokristallines Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 40 bis 70 °C,
- 5 bis 40 Gew.-% oxidiertes Polyethylenwachs mit einem Tropfpunkt von 95 bis 140 °C und einer Säurezahl von 10 bis 95 mg KOH/g Wachs.

Mischung B

- 60 bis 95 Gew.-% Paraffinwachs und/oder mikrokristallines Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 40 bis 70 °C,
- 5 bis 40 Gew.-% Esterbindungen enthaltendes Wachs mit einem Tropfpunkt von 75 bis 100 °C und einer Säurezahl von 10 bis 95 mg KOH/g Wachs.

Mischung C

- 20 bis 50 Gew.-% Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt zwischen 30 und 50 °C,
- 50 bis 80 Gew.-% oxidiertes Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 60 bis 90 °C und einer Säurezahl von 10 bis 95 mg KOH/g Wachs.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Verminderung der Wasserverdunstung von Spritzbrühen von Agrarchemikalien bei der Ausbringung nach dem LV-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man den auf Anwendungskonzentration eingestellten Spritzbrühen 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, eines verdunstungshemmenden Zusatzmittels gemäß vorstehender Definition zusetzt. In Mitteln der Zusammensetzung X sollten dabei die Tropfpunkte des Paraffinwachses oder des Wachsgemisches, vorzugsweise 10 bis 40 °C, insbesondere wenigstens 15 °C über der jeweiligen Lufttemperatur bei der Ausbringung liegen.

Die erfindungsgemäßen Zusatzmittel können als Lösungen der Wachs- und Emulgatorbestandteile in den organischen Lösungsmitteln vorliegen. Derartige Lösungen sind temperatur- und lagerstabil und bilden beim Einrühren in Wasser bzw. in die auf Anwendungskonzentration eingestellten Spritzbrühen Dispersionen, die unter üblichen Einsatzbedingungen eine gute thermische Stabilität aufweisen.

Vorzugsweise werden die Zusatzmittel jedoch als konzentrierte wäßrige Dispersionen eingesetzt, da sich diese wegen des fehlenden oder geringen Lösungsmittelanteils problemloser in die Spritzbrühen einarbeiten lassen. Die Dispersionen werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man die zu dispergierenden Bestandteile (Wachsmischung, Emulgatoren, gegebenenfalls organische Lösungsmittel) zusammenschmilzt und danach die gewünschte Wassermenge und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe zugibt. Bei höherschmelzenden Wachsgemischen geht man zweckmäßigerweise auch so vor, daß man die mit den Emulgatoren und gegebenenfalls organischen Lösungsmitteln zusammengeschmolzene Wachsmischung in das auf 60 bis 100 °C, vorzugsweise 80 bis 100 °C erhitzte Wasser, das gegebenenfalls weitere Bestandteile enthält, einrührt und danach rasch abkühlt. Die Dispersion zeichnet sich durch eine hervorragende Lagerstabilität aus, die ihre Einsatzfähigkeit auch unter subtropischen und tropischen Klimabedingungen ermöglicht.

Insbesondere werden die beanspruchten Zusatzmittel in Form wäßriger Dispersionen verwendet, die folgende Zusammensetzung aufweisen:

- | | |
|--------------------|--|
| 15 bis 40 Gew.-% | Wachsmischung (A), (B) oder (C), |
| 4 bis 20, | vorzugsweise 4 bis 14 Gew.-% nichtionische Emulgatoren, |
| 0 bis 10 | vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-% anionische Emulgatoren, wobei der Anteil der nichtionischen Emulgatoren wenigstens 50 Gew.-% der Emulgatoren ausmacht, |
| 29,5 bis 81 Gew.-% | Wasser |
| 0 bis 10 Gew.-% | Xylol oder Cyclohexanon oder Benzinfraktionen mit Siedepunkten zwischen 145 bis 210 °C oder Ester mit Siedepunkten zwischen 70 und 280 °C, |
| 0 bis 5 Gew.-% | Hydrotrope, |
| 0 bis 0,5 Gew.-% | anorganische Salze, |
| 0 bis 5,0 Gew.-% | Amine oder Alkali. |

Die wäßrigen Dispersionen eignen sich vorzugsweise für den Einsatz in Spritzbrühen auf der Basis von lösungsmittelhaltigen Konzentraten (EC) und benetzbaren Pulvern (WP). Die Herstellung der gebrauchsfertigen Spritzbrühen erfolgt durch einfaches Einrühren der wäßrigen Dispersion in die auf Anwendungskonzentration eingestellten Spritzbrühen.

Das Ausbringen erfolgt bei der Behandlung großer Flächen in der Regel vom Flugzeug aus in Form eines sehr feinteiligen Sprühnebels, doch sind für kleinere Flächen auch tragbare oder fahrbare Geräte im Einsatz.

Die beanspruchten Zusatzmittel bewirken infolge ihres Gehaltes an auf die jeweiligen Anwendungsbedingungen spezifisch abgestimmten Wachsmischungen eine starke Hemmung der Wasserverdunstung aus den Sprühnebeltröpfchen während des Ausbringens. Das Tröpfchengewicht bleibt hierdurch weitgehend erhalten, was zu erhöhter Sinkgeschwindigkeit und geringer Abtrift durch Windeinflüsse führt. Dies führt zu einer besseren Wirkung der Pflanzenbehandlungsmittel und somit zu höheren Ernteerträgen. Andererseits können auch die Wirkstoffmengen reduziert werden. Durch die Erhaltung der Flüssigkeitsmenge in den Spritzbrühetröpfchen wird weiterhin eine unerwünschte Aufkonzentrierung der Wirkstoffe vermieden, so daß hierdurch eine verzögerte Wirkstofffreisetzung (slow release) erfolgt, was sich auf die Phytotoxizität der verwendeten Mittel positiv auswirken kann.

Der Wachsgehalt der Zusatzmittel wirkt außerdem schaumhemmend, so daß ein übermäßiges Schäumen beim Ansetzen der Spritzbrühen und Abfüllen in Tanks und dergleichen vermieden wird.

Die in den Zusatzmitteln eingesetzten Paraffinwachse bestehen im wesentlichen aus linearen Kohlenwasserstoffen der Kettenlängen C_{20} – C_{40} , die ein durchschnittliches Molgewicht von 280–560 aufweisen. Derartige Paraffinwachse weisen Tropfpunkte von 35–80 °C oder Erstarrungspunkte von 30 bis 70 °C auf. Um den verdunstungshemmenden Effekt auch bei höheren Lufttemperaturen mit Sicherheit zu erreichen, ist es zweckmäßig, Paraffinwachse verschiedener Tropfpunkte bzw. Erstarrungspunkte oder Paraffinwachse mit mikrokristallinen Wachsen zu kombinieren. In jedem Falle muß jedoch der Anteil der Paraffinwachse an der gesamten Wachsmischung gemäß Zusammensetzung X wenigstens 50 Gew.-% betragen.

Mikrokristalline Wachse bestehen in der Hauptsache aus Naphthenen mit langen Seitenketten, zusammen mit Isoparaffinen und kleinen Mengen weiterer aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die einzelnen Bestandteile enthalten 30–60 C-Atome im Molekül; die Wachse weisen durchschnittliche Molekulargewichte von 580 bis 700, Tropfpunkte von 50 bis 90 °C oder Erstarrungspunkte von 40 bis 70 °C, auf.

In den Wachsmischungen (A), (B) oder (C) der Zusammensetzung Y werden vorzugsweise folgende Produkte eingesetzt:

- Paraffinwachse bzw. mikrokristalline Paraffinwachse der angegebenen Erstarrungsbereiche, wie sie aus natürlichen Quellen oder auf synthetischem Wege gewonnen werden. Beispiele hierfür sind Ozokerit, Paraffinwachse aus der Erdöldestillation, Mikroparaffine aus Rohölrückständen oder synthetische Paraffine aus der Fischer-Tropsch-Synthese.
- Oxidisierte Polyethylenwachse mit Tropfpunkten von 95 bis 140 °C, wie sie durch partielle Oxidation von Polyethylenen erhalten werden. Die Säurezahl liegt vorzugsweise bei 10 bis 70 mg KOH/g Wachs.
- Oxidisierte Paraffinwachse mit Erstarrungspunkten von 60 bis 90 °C und einer Säurezahl von 10 bis 95 mg KOH/g Wachs; sie werden durch partielle Oxidation von Paraffinen erhalten.
- Esterbindungen enthaltende Wachse; sie stammen vorzugsweise aus natürlichen Quellen. Beispiele hierfür sind Montanwachse in roher bzw. raffinierter Form, Pflanzenwachse, wie Carnauba- oder Candelillawachs, oder Insektenwachse, wie Schellackwachs. Die Esterwachse weisen Tropfpunkte von 75–100 °C auf und liegen gegebenenfalls in anverseifter Form mit einer Säurezahl von 10 bis 95 mg KOH/g Wachs vor.

Als Emulgatoren werden vorzugsweise nichtionische Tenside oder Tensidmischungen eingesetzt. Hierzu zählen beispielsweise die Sorbitanester der höheren Fettsäuren und langkettigen Alkylglycoside sowie die Alkylenoxidaddukte an höhere lineare ein- und mehrwertige Alkohole, Alkylphenole, langkettige Carbonsäuren, Carbonsäureamide und Hydroxyfettsäuren mit 10–24 C-Atomen sowie an Fettsäureglycerin- oder Sorbitanester und langkettigen Alkylglycoside. Vorzugsweise werden die Addukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid an langkettigen, insbesondere primäre Alkohole und an Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen eingesetzt. Zur Verbesserung der Temperaturstabilität der wäßrigen Zusatzmittel-Dispersionen empfiehlt es sich, zwei oder mehrere Alkylenoxidaddukte verschiedener Alkoxylierungsgrade miteinander zu kombinieren. Als besonders wirksam hat sich ein Gemisch aus Ethylenoxidaddukten an C_{12} – C_{18} -Fettalkohole oder Alkylphenole erwiesen, bestehend aus

- 10–40 Gew.-% Addukten mit 1–4 Mol Ethylenoxid,
- 25–70 Gew.-% Addukten mit 4–10 Mol Ethylenoxid,
- 5–35 Gew.-% Addukten mit 10 bis 50 Mol Ethylenoxid.

Eine weitere Stabilisierung der Dispersionen kann erreicht werden, wenn man einen Teil der nichtionischen Emulgatoren durch anionische Emulgatoren ersetzt. Als solche kommen die Alkali-, Ammonium-, Amin- und Erdalkalisalze langkettiger Alkylsulfate, Sulfonate und Phosphorsäurepartialester in Frage. Insbesondere eignen sich die Salze von Schwefelsäurealbestern oder Phosphorsäurepartialestern der linearen Alkohole oder Alkylphenole mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen oder der Polyglykolmonoalkylether mit 12 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie die 12 bis 20 C-Atome enthaltenden Olefinsulfonate, Estersulfonate und Alkansulfonate, die Alkylbenzolsulfonate mit 6 bis 16 C-Atomen in den Alkylgruppen, die Sulfonate der Polyglykolmonoalkylether und die Salze der Polyglykolmonoalkylethercarbonsäuren mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen in den Alkylgruppen. Vorzugsweise werden von diesen Tensiden Alkylbenzolsulfonate und Alkansulfonate verwendet.

Die Emulgatoren werden in einer Gesamtmenge von 4 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 4–14 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Zusatzmittel, angewendet. Sofern anionische Emulgatoren anwesend sind, beträgt ihr Anteil vorzugsweise wenigstens 0,5 Gew.-%, insbesondere wenigstens 1,0 Gew.-% des gesamten Mittels. Der Anteil der nichtionischen Emulgatoren soll vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Emulgatoren, betragen.

Die in den Zusatzmittelformulierungen gegebenenfalls enthaltenen organischen Lösungsmittel sind flüssige Kohlenwasserstoffe, Ester oder Ketone mit Siedepunkten zwischen 70 bis 280°C, beispielsweise leichte Mineralöle, Toluol, flüssige Fettsäuremethylester und dergleichen. Vorzugsweise werden Xylol, Cyclohexanon oder Benzinfraktionen mit Siebbereichen zwischen 145 und 210°C verwendet.

Als weitere Hilfsstoffe, die bei Bedarf in einer Gesamtmenge bis zu 5,5 Gew.-% insbesondere den in Dispersionsform vorliegenden Mitteln zugesetzt werden können, sind Farbstoffe, Viskositätsregulatoren, Schaumregulatoren, Konservierungsmittel, anorganische Salze, Hydrotrope und andere Dispergierhilfsmittel zu nennen. Von Bedeutung für die Dispersionen sind dabei in erster Linie Hydrotrope und Salze, die die Struktur des wäßrigen Anteils der Dispersion beeinflussen und es dadurch gestatten, die Viskosität und den Dispersionsgrad zu beeinflussen. Als Hydrotrope werden vorzugsweise nichttensidische Salze von aromatischen Sulfonsäuren, wie Natriumcumolsulfonat, und von Schwefelsäurehalbestern der Alkohole mit 6 bis 10 C-Atomen verwendet, wobei Einsatzmengen bis zu 5 Gew.-% genügen. Als anorganische Salze werden insbesondere die Natrium- oder Kaliumsalze der Mineralsäuren in Mengen bis zu 0,5 Gew.-% zugesetzt. Vorzugsweise dienen zusätzlich geringe Mengen von bis zu 5 Gew.-% an Aminen oder Alkali zur pH-Einstellung der Dispersion bzw. zur Neutralisation der sauren Gruppen enthaltenden oxidierten Polyethylen- oder Paraffinwachs bzw. Esterwachs. Besonders geeignet sind Alkanolamine, wie Diethanolamin, Morpholin, Natrium- oder Kaliumhydroxid.

Die Art der verwendeten Agrarchemikalien in den Spritzbrühen ist für den Einsatz der verdunstungshemmenden Zusatzmittel (VH) gemäß der Erfindung nicht kritisch. Beispielsweise können die Zusatzmittel zur Ausbringung der folgenden Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffe verwendet werden, wobei diese Aufzählung keine Einschränkung der Erfindung bedeuten soll:

„Pyrethroide wie Deltamethrin, Cypermethrin, Fenprothrin, Cyfluthrin, Fenvalerate, Permethrin; (Thio) Phosphorsäureester, wie Triazophos, Parathionmethyl, Dimethoat, Heptenophos, Pyrazophos, Profenofos, Sulprofos, Dialifos, Chlorpyrifos, Anilofos; Carbamate wie BPMC, Carbaryl, Propoxur, Methomyl, Carbofuran, Phenmedipham, Desmedipham, Pirimicarb; Chlorkohlenwasserstoffe, wie Camphechlor, Dicofo; Chitinsynthesehemmer, wie Diflubenzuron, Trifluraz, Teflubenzuron (CME 134) oder Chlorfluazuron (IKI 7899); die Wirkstoffe Endosulfan, Amitraz, Clofentezine, Phosethyl Al, Prochloraz. Herbizide vom Typ der Phenoxy- oder Heteroparylosy-phenoxy-propionsäurederivate, wie Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxypopethoxyethyl (Dowco 435), Quinofopethyl; Harnstoffderivate, wie Diuron, Isoproturon, Linuron, Monolinuron, Chlortoluron, Sulfonharnstoff, wie Chlorsulfuron, Sulfometuron; Triazine, wie Ametryn, Atrazine, Simazine; halogenierte Phenoxyessigsäure oder -propionsäure-Derivate, wie MCPA, Dichlorprop, 2,4,5-T, Mecoprop, 2,4-D, deren Ester oder Salze; Anilinderivate wie Butachlor, Propanil, Benzoyl-prop-ethyl, Alachlor, Metolachlor; Nitrophenolderivate, wie Binapacryl oder Dinosebacetat; Nitroanilinderivate wie Trifluralin oder Pendimethalin; Benzothiadiazine wie Bentazone; die Wirkstoffe Loxynil, Bromoxynil, Metamitron, Glufosinate oder dessen Salze, Bialaphos oder dessen Salze, Glyphosate oder dessen Salze, Triazolderivate, wie Triadimefon; die fungiziden Wirkstoffe Metalaxyl, Iprodione, Fenarimol, Triforine, Propiconazol, Tridemorph, Pyracarbolid; schwermetallhaltige Wirkstoffe, wie Maneb, Sineb, Triphenylzinnverbindungen, wie Fentin-acetat oder Fentin-hydroxid, Azocyclotin, Cyhexatin, Kupferoxichlorid; Pflanzenwachstumsregulatoren, wie Mepiquatchlorid oder Chlormequatchlorid oder analoge Salze, Ancymidol, Tetcyclacis oder Mefluidid. Zur weiteren Information über diese Wirkstoffe s. CH. R. Worthing, S. B. Walker, The Pesticide Manual, 7th ed., British Corp. Protection Council, London, 1985.

Auführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

I. Rezepturbeispiele für Verdunstungshemmer (VH)

Alle Mengenangaben in Gew.-%. Folgende Abkürzungen werden verwendet:

- EO = Ethylenoxid
- Ep = Erstarrungspunkt (bestimmt nach DGF-Methode III 4 a)
- PO = Propylenoxid
- SB = Siedebereich
- SZ = Säurezahl (bestimmt nach der DGF-Methode IV 2)
- Tp = Tropfpunkt (bestimmt nach der DGF-Methode III 3)

Beispiele der Zusammensetzung X:

Beispiel 1

30,0% Paraffin, Tp 50 bis 52°C
 2,0% Fettalkohol C₁₂–C₁₈ + 2EO
 6,0% Fettalkohol C₁₆–C₁₈ + 6EO
 2,0% Fettalkohol C₁₆–C₁₈ + 12EO
 60,0% Wasser

Beispiel 2

26,0
 4,0
 2,0
 2,0% Fettalkohol C₁₂–C₁₈ + 2EO
 6,0% Fettalkohol C₁₆–C₁₈ + 6EO
 2,0% Fettalkohol C₁₆–C₁₈ + 12EO
 58,0% Wasser

Beispiel 3

23,0% Paraffin, Tp 50–52°C
2,0% Paraffin, Tp 38–40°C
10,0% Testbenzin, SB 145–200°C
6,0% Talgfettalkohol + 6EO
4,0% Fettalkohol C₁₂–C₁₈ + 4EO
1,0% Talgfettalkohol + 25EO
54,0% Wasser

Beispiel 4

40% Paraffin, Tp 40–42°C
8% Oleyl-/Cetylalkohol + 5EO
52% Wasser

Beispiel 5

30,0% Paraffin, Tp 38–40°C
55,0% Xylol
10,5% Dodecylbenzolsulfonat, Ca-Salz (70%ig)
4,5% Fettalkoholgemisch C₈–C₁₀ C₁₆–C₁₈ + 2PO + 11EO

Beispiel 6

30,0% Paraffin, Tp 40–42°C
55,0% Xylol
7,5% Petroleumsulfonat, Na-Salz
7,5% Ölsäure + 15EO

Beispiel 7

20,0% Paraffin, Tp 38–40°C
65,0% Testbenzin, SB 145–200°C
7,5% Dodecylbenzolsulfonat Ca-Salz (70%ig)
7,5% Ölsäure + 8EO

Beispiel 8

15% Mikrowachs, Tp 68–72°C
15% Paraffin, Tp 50–52°C
2% Fettalkohol C₁₂–C₁₈ + 2EO
6% Fettalkohol C₁₂–C₁₈ + 6EO
2% Fettalkohol C₁₂–C₁₈ + 12EO
60% Wasser

Beispiel 9

15% Paraffin, Tp 57–60°C
15% Paraffin, Tp 50–52°C
2% Fettalkohol C₁₂–C₁₈ + 2EO
6% Fettalkohol C₁₂–C₁₈ + 6EO
2% Fettalkohol C₁₂–C₁₈ + 12EO
60% Wasser

Beispiel 10

30% Paraffin, Tp 50–52°C
3% Fettalkohol C₁₂–C₁₄ + 2EO
5% Talgalkohol + 6EO
3% Talgalkohol + 12EO
3% Natriumfettalkoholetherphosphat (C₁₂–C₁₈ + 10EO-phosphat, 30%ig)
56% Wasser

Beispiel 11

25,0% Paraffin, Tp 57–60°C
3,0% technischer Oleylalkohol + 2EO
5,0% Talgalkohol + 6EO
2,0% Talgalkohol + 12EO
0,1% NaCl
64,9% Wasser

Beispiel 12

30% Paraffin, Tp 50–52°C
3% Fettalkohol C₁₂–C₁₈ + 2EO
5% Talgalkohol + 6EO
3% Talgalkohol + 12EO

1% Natriumfettalkoholsulfat (C_8 - C_{10} -Sulfat, 30%ig)
2% Natriumcumolsulfonat, 50%ig
56% Wasser
Beispiele der Zusammensetzung Y:

Beispiel 13 (Typ: Wachsmischung [A])

20,0% Paraffinwachs, Ep. 50–54°C
10,0% oxidiertes Polyethylenwachs, Tp. 100–105°C SZ 23–28
0,5% Diethanolamin
2,0% Kokosfettalkohol- C_{12} - C_{18} + 2EO
6,0% Talgfettalkohol + 6EO
2,0% Talgfettalkohol + 12EO
59,5% deionisiertes Wasser

Beispiel 14 (Typ: Wachsmischung [A])

27,0% Paraffinwachs, Ep. 50–54°C
3,0% oxidiertes Polyethylenwachs, Tp. 108–111°C, SZ 20 bis 30
0,1% Diethanolamin
2,0% Kokosfettalkohol- C_{12} - C_{18} + 2EO
6,0% Talgfettalkohol + 6EO
2,0% Talgfettalkohol + 12EO
59,9% deionisiertes Wasser

Beispiel 15 (Typ: Wachsmischung [A])

25,0% Paraffinwachs, Ep. 50–54°C
2,5% oxidiertes Polyethylenwachs, Tp. 100–105°C, SZ 23–28
2,5% Oleylalkohol (Jodzahl 50/55) + 2EO
4,2% Talgfettalkohol + 6EO
2,5% Talgfettalkohol + 12EO
0,1% Diethanolamin
2,0% Natriumcumolsulfonat (40%ig)
2,7% Octanol-/Decanolsulfat, Natriumsalz
58,5% deionisiertes Wasser

Beispiel 16 (Typ: Wachsmischung B)

27,0% Paraffinwachs, Ep. 50–53°C
3,0% Esterwachs (Montanwachs) Tp. 82–88°C SZ 25–35
0,1% Diethanolamin
2,0% Kokosfettalkohol C_{12} - C_{18} + 2EO
6,0% Talgfettalkohol + 6EO
2,0% Talgfettalkohol + 12EO
59,9% deionisiertes Wasser

Beispiel 17 (Typ: Wachsmischung C)

14,0% Paraffinwachs, Ep. 30–35°C
16,0% oxidiertes Paraffinwachs, Ep. 65–70°C, SZ 30–35
3,5% Diethanolamin
2,0% Kokosfettalkohol C_{12} - C_{18} + 2EO
6,0% Talgfettalkohol + 6EO
2,0% Talgfettalkohol + 12EO
56,5% deionisiertes Wasser

Beispiel 18 (Typ: Wachsmischung A)

25,0% Paraffinwachs, Ep. 50–52°C
2,5% oxidiertes Polyethylenwachs, Tp. 108–111°C, SZ 20–30
2,5% Oleylalkohol + 2EO
4,2% Talgalkohol + 6EO
2,5% Talgalkohol + 12EO
0,1% Diethanolamin
2,0% C_{16} / C_{18} -Alkansulfonat-Na-Salz, 60%ig
1,5% Natriumcumolsulfonat, 40%ig
0,2% Konservierungsmittel
50,7% Wasser

Beispiel 19 (Typ: Wachsmischung A)

27,0% Paraffinwachs, Ep. 50–54°C
3,0% oxidiertes Polyethylenwachs, Tp. 108–111°C, SZ 20–30
10,0% Dodecylbenzolsulfonat-Ca-Salz, 70%ig in Xylol
5,0% Nichtionisches Tensid aus Fettalkoholgemisch C_8 - C_{10} / C_{16} - C_{18} + 2PO + 11EO
55,0% Xylol

II. Verfahren zur Herstellung der Verdunstungshemmer

a) Herstellung des VH, Beispiel 6

In einem Rührkessel von 460 l Inhalt wurden 137,5 kg Xylol vorgelegt und unter Rühren nacheinander 75 kg Paraffinwachs (Tp 40–42°C, in Schuppenform), 18,75 kg Na-Petrolsulfonat und 18,75 kg Ölsäure + 15 EO zugesetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt, wobei sich eine homogene Lösung bildete.

b) Herstellung des VH, Beispiel 1

Aus 54 kg Paraffin (Tp 50–52°C) 3,6 kg Fettalkohol 12/18 + 2 EO, 10,8 kg Fettalkohol 16/18 + 6 EO und 3,6 kg Fettalkohol 16/18 + 12 EO wurde unter Erwärmen auf 60°C eine Schmelze hergestellt. Unter Rühren wurden in diese Schmelze innerhalb von 15 Minuten 108 kg Wasser von 60°C eingetragen. Nach dem Ende der Zugabe wurde die Dispersion innerhalb von 3 Stunden auf unter 30°C abgekühlt.

III. Messung an verdunstenden Wassertropfchen

Wassertropfchen von 50–100 µm Durchmesser wurden an Perlonfasern von 12 µm Durchmesser angesprüht und unter dem Mikroskop mit 500facher Vergrößerung in kurzen Abständen fotografiert, um ihren Verdunstungsverlauf bei Labortemperatur (22°C) festzuhalten. Anhand der Mikroskopaufnahmen wurden Durchmesser und Volumen der Tropfchen nach verschiedenen Verdunstungszeiten errechnet.

Es wurden Wasser und eine 2,5%ige wäßrige Verdünnung des Zusatzmittels des Beispiels 1 miteinander verglichen.

Ein Wassertropfen von ca. 70 µm Durchmesser ist unter dem Mikroskop bei Zimmertemperatur nach 13 Sekunden vollständig verdunstet; nach der gleichen Zeit hat ein gleich großes Tropfchen mit 2,5% erfindungsgemäßem Zusatzmittel erst etwa ein Viertel seines ursprünglichen Volumens durch Verdunstung verloren.

In Tabelle 1 sind die durch lineare Interpolation zwischen den Mikroskopauswertungspunkten ermittelten Zeiten aufgelistet, nach denen der Tropfen auf das halbe Volumen bzw. auf den halben Durchmesser geschrumpft war.

Tabelle 1:

	Anfangs- durchmesser	Verdunstungszeit bis zum halben Volumen	halben Durchmesser
Wasser ohne Zusatzmittel	67 µm	5 Sekunden	10 Sekunden
Wasser mit 2,5 % Zusatz- mittel	64 µm	18 Sekunden	70 Sekunden

IV. Prüfung der Verdunstungsmessung direkt am Tropfchen der Spritzbrühen

An der Spitze einer waagrecht unter einem Mikroskop angebrachten 1 µl-Hamilton-Spritze wurden durch vorsichtiges Einschieben des Kolbens halbkugelförmige Tropfchen mit einem Volumen von ca. 0,01 µl erzeugt. Um den Verdunstungsverlauf zu messen, wurde die Größe der Tropfchen nach bestimmten Zeitabständen mit Hilfe einer im Okular eingebauten Graduierung gemessen und daraus das Tropfchenvolumen errechnet. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 55% durchgeführt.

Die drei getesteten Spritzflüssigkeiten enthielten 10 Gew.-% ^(R)Hostaquick, ein Insektizid der Firma Hoechst AG (enthält 6-Chlorbicyclo(3,2,0)hepta-2,6-dien-6-yl dimethylphosphat, Emulgatoren und Xylol), Zusatzmittel nach Beispiel 15 und Standard-Wasser von 342 ppm Härte. Die Meßergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt. Die dort angegebenen Zahlen entsprechen Mittelwerten aus fünf Versuchen.

Tabelle 2

Zusatz- mittel- anteil	0	20	40	60	80	100	120	140
0 %	11	2,8	0,0	—	—	—	—	—
2,5 %	11	5,3	3,2	2,1	1,3	0,5	0,0	—
5 %	11	7,0	6,1	5,4	4,6	3,9	3,1	2,4
Wasser	11	2,0	0,0	—	—	—	—	—

V. Vergleichende Prüfung von VH an wirkstofffreien Testbrühen

Zur Prüfung der Verdunstungshemmung und des Schäumverhaltens wurden die folgenden Testbrühen verwendet:

EC-Typ A: 10 g wirkstofffreies Konzentrat aus 8 g Xylol und 2 g Emulgatormischung (1,2 g Nonylphenol + 15 EO, 0,8 g Dodecylbenzolsulfonat-Ca-Salz, 70%ig) wurden in 80 g Wasser emulgiert, dann 10 g Zusatzmittel der Beispiele 1, 2, 3, 4, 8, 9, 13, 14, 15, 16 und 17 zugesetzt.

(Blindwert: 10 g Konzentrat ohne Zusatzmittel in 90 g Wasser)

EC-Typ B: 10 g wirkstofffreies Konzentrat aus 8 g Phthalsäurediisooctylester und 2 g Emulgatormischung (1,6 g Ricinusöl + 12 EO, 0,4 g Dodecylbenzolsulfonat Ca-Salz, 70%ig) wurden in 80 g Wasser emulgiert, dann 10 g Zusatzmittel der Beispiel 5, 6 und 7 zugegeben. (Blindwert: 10 g Konzentrat ohne Zusatzmittel in 90 g Wasser)

WP-Typ: 5g wirkstofffreies benetzbares Pulver aus 4,4g Kaolin (Bulus alba 1 a, gemahlen) und 0,6g Emulgatorgemisch (C₁₂-C₁₄-Fettalkoholsulfat-Na-Salz, anorganische Salze) wurden in 85g Wasser suspendiert, dann 10g Zusatzmittel der Beispiele 1, 2, 3, 5, 6 und 7 zugesetzt. (Blindwert: 5g Pulver ohne Zusatzmittel in 95g Wasser)

Zur Prüfung der Verdunstungshemmung wurden je 50g der Testbrühen in eine Glasschale mit planem Boden (Durchmesser 120mm, Höhe 20mm) gegeben und durch Auswiegen die durch einen stetigen Luftstrom hervorgerufene Verdunstung in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3-7 angegeben.

Tabelle 3

Spritzbrühe EC-Typ A

	Verdunstungsverlust in Gew.-% bei 20 °C				
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	4 h
Blindwert	10	17	31	45	57
Beispiel 1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5
Beispiel 8	0,8	1,5	2,9	5,0	6,0
Beispiel 9	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8

Tabelle 4

Testbrühe
EC-Typ A

	Verdunstungsverlust in Gew.-% bei 25 °C					
	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h	24 h
Blindwert	9,5	15,9	27,0	37,5	48,3	97,9
Beispiel 1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,9
Beispiel 2	6,8	10,8	16,1	17,3	17,7	19,1
Beispiel 3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	1,2
Beispiel 14	0,5	0,5	0,5	0,8	1,0	2,7
Beispiel 15	0,7	0,8	1,0	1,1	1,3	3,1
Beispiel 16	0,6	0,9	1,4	1,5	1,9	3,9

Tabelle 5

Testbrühe
EC-Typ A

	Verdunstungsverlust in Gew.-% bei 50 °C					
	1/2 h	1 h	1,5 h	2 h	2,5 h	3 h
Blindwert	37	71	92	—	—	—
Beispiel 1	20	36	48	53	58	62
Beispiel 8	9	16	20	24	27	29
Beispiel 9	14	24	31	37	40	42
Beispiel 13	17	19	21	23	24	25
Beispiel 14	5	7	10	13	15	17
Beispiel 15	6	9	12	15	21	26
Beispiel 16	11	16	20	24	27	30
Beispiel 17	9	17	22	25	29	35

Tabelle 6

Testbrühe
EC-Typ B

	Verdunstungsverlust in Gew.-% bei 25 °C				
	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h
Blindwert	9,9	15,9	29,9	42,6	64,9
Beispiel 5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Beispiel 6	0,2	0,3	0,5	0,8	1,0
Beispiel 7	0,3	0,8	1,3	1,6	1,9

Tabelle 7

Testbrühe
WP-Typ

	Verdunstungsverlust in Gew.-% bei 25 °C					
	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
Blindwert	5,9	10,6	20,2	31,2	41,8	95,0
Beispiel 1	3,8	5,5	8,6	11,7	15,3	59,5
Beispiel 2	1,1	2,2	4,3	6,6	9,2	44,2
Beispiel 3	6,7	7,6	8,6	9,5	10,4	21,9

Testbrühe WP-Typ	Verdunstungsverlust in Gew.-% bei 25 °C					
	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
Beispiel 5	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	—
Beispiel 6	0,7	0,9	1,5	1,8	2,0	—
Beispiel 7	0,6	0,8	0,8	0,9	0,9	—

VI. Prüfung des Schaumverhaltens

Zur Prüfung des Schaumverhaltens wurden die Spritzbrühen nach dem Lochscheiben-Schlagverfahren (DIN 53902) geprüft und beurteilt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 8.

Tabelle 8

(Arbeitsbedingungen: Füllmenge 200 ml, Schlagzahl 30, Temperatur 25 °C)

Spritzbrühe EC-Typ A	Schaumvolumen in ml					
	0,5	2	10	30	120	180
Zeit (Minuten)						
Blindwert	100	80	40	30	10	—
Beispiel 1	0	—	—	—	—	—
Beispiel 2	5	0	—	—	—	—
Beispiel 4	0	—	—	—	—	—
Spritzbrühe WP-Typ						
Blindwert	580	570	550	540	540	540
Beispiel 1	70	50	50	40	30	30
Beispiel 2	0	—	—	—	—	—
Beispiel 3	10	10	10	10	5	5

VII. Vergleichende Prüfung von VH an Handelsprodukten

- a) Nach den gleichen Testmethoden wie in Abschnitt V wurden Vergleichsversuche mit Spritzbrühen aus handelsüblichen Wirkstoffkonzentraten durchgeführt.

Als EC-Typ wurde das Insektizidkonzentrat Hostaquick^(R) der Firma Hoechst AG verwendet, das als Wirkstoff 6-Chlorbicyclo(3,2,0) hepta-2,6-dien-yl-dimethylphosphat enthält. Als WP-Typ diente das Fungizid-Spritzpulver Derosa^(R) der Firma Hoechst AG mit 2-(Methoxycarbonylamino)benzimidazol als Wirkstoff.

Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse der Verdunstungsversuche bei 25 °C.

Tabelle 9

Spritzbrühe aus Hostaquick ^(R) (EC 50)	Verdunstungsverlust in Gew.-%					
	1/2 h	1 h	2 h	3 h	4 h	24 h
Blindwert	6,3	10,3	20,3	33,7	41,7	—
Beispiel 1	0,6	0,8	0,9	1,1	1,2	5,1
Derosa ^(R) (WP 60)						
Blindwert	8,1	19,5	29,0	45,8	67,6	95,0
Beispiel 6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,7

- b) Weitere Versuche wurden mit der Thermowaage in folgender Weise durchgeführt:

Aus drei handelsüblichen Pflanzenschutzmittel-Konzentraten wurden 10%ige Testbrühen hergestellt, denen 0%, 5% und 10% Zusatzmittel (VH) von Beispiel 15 zugesetzt wurden.

Je 50 µl dieser Spritzflüssigkeiten wurden zur Messung des Verdunstungsverlaufes in ein zylindrisches Aluminiumschälchen (Durchmesser 6,5 mm, Höhe 1,5 mm) eingefüllt. Die durch einen stetigen Luftstrom (40 l/h) bei 50 °C hervorgerufene Verdunstung in Abhängigkeit von der Zeit wurde mittels einer Thermowaage, Modell TGA 951 der Firma Du Pont, gemessen. Dabei wurde das Gewicht der Probe kontinuierlich von einem Schreiber aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 10 aufgeführt:

Tabelle 10

Wirkstoff- Konzentrat	Zusatz- mittel Gew.-%	Gewicht der Probe in mg nach					
		0 Min.	30 Min.	60 Min.	90 Min.	120 Min.	150 Min.
^(R) Hostathion	0 %	50	8	3	3	3	3
	5 %	50	41	35	30	25	20
	10 %	50	43	41	40	39	38
^(R) Afugan	0 %	50	9	2	2	2	2
	5 %	50	41	35	30	26	23
	10 %	50	42	40	38	37	36

Wirkstoff-Konzentrat	Zusatzmittel Gew.-%	0 Min	30 Min.	Gewicht der Probe in mg nach			
				60 Min.	90 Min.	120 Min.	150 Min.
^(R) Illoxan	0%	50	9	3	3	3	3
	5%	50	40	36	31	26	21
	10%	50	41	36	32	29	26
Wasser	0%	50	10	0	0	0	0

^(R)Hostathion (HOECHST AG) enthält das Insektizid 1-Phenyl-3-(0,0-diethylthionophosphoryl)-1,2,4-triazol, Emulgatoren und Xylol.

^(R)Afugan (HOECHST AG) enthält das Fungizid 2-(0,0-Diethylthionophosphoryl)-5-methyl-6-carbethoxy-pyrazolo-(1,5-a)-pyrimidin, Emulgatoren und Xylol.

^(R)Illoxan (HOECHST AG) enthält das Herbizid 2-(4-(2',4'-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester, Emulgatoren, Xylol und Cyclohexanon.

c) In gleicher Weise wie in b) wurden Versuche mit Hilfe der Thermowaage bei 50°C an den in Tabelle 1 aufgeführten Spritzbrühen unterschiedlicher Konzentration durchgeführt, denen ein VH gemäß Beispiel 1 zugesetzt worden war. Die Bewertung erfolgte über die mittlere Verdunstungsgeschwindigkeit.

Zur Berechnung dieser Größe wurden aus den Diagrammen die Zeiten entnommen, die erforderlich waren, um die Hälfte der jeweiligen Probemenge zu verdunsten. Die verdunstete Menge geteilt durch die Zeit, berechnet auf einen Quadratzentimeter Verdunstungsfläche ist als mittlere Verdunstungsgeschwindigkeit in Tabelle 11 aufgeführt. Zur Vereinfachung wurde die Krümmung der Verdunstungsfläche bei ihrer Berechnung nicht berücksichtigt.

Die Größe des verdunstungshemmenden Effektes ist sehr von der Art und Konzentration der Tenside abhängig, die in der Spritzbrühe enthalten sind. Da die verschiedenen Pflanzenschutzmittel wechselnde Mengen verschiedener Tenside in die Spritzbrühe mit einbringen, erklärt sich der unterschiedlich starke verdunstungshemmende Effekt in den einzelnen Versuchen.

Tabelle 11

Handelsprodukt	Konzentrationen Produkt %	Zusatzmittel %	Verdunstungsgeschwindigkeit mg/min pro cm ²
Wasser	100	0	4,2
	90	10	0,8
Endosulfan 35 EC (Insektizid)	10	0	4,5
	20	10	1,9
	10	10	0,8
	5	2,5	1,5
Triazophos 40 EC (Insektizid)	10	0	4,4
	10	10	0,3
	5	5	0,4
	2,5	2,5	1,3
	5	2,5	0,9
Heptenophos 50 EC (Insektizid)	10	0	3,6
	10	10	0,1
Diclofopmethyl 36 EC (Herbizid)	10	0	4,0
	10	2,5	0,3
	10	1	0,5
Pyrazophos 30 EC (Fungizid)	10	0	4,4
	10	10	0,8

VIII. Freilandversuch

Die Auswirkung der im Labor festgestellten Reduzierung der Verdunstungsgeschwindigkeit auf praktische Verhältnisse wurden in einem Freilandversuch unter subtropischen Klimaverhältnissen untersucht. Bei mittleren Temperaturen von 38°C und niedriger Luftfeuchtigkeit wurden die Schädlinge *Heliothis* ssp. und *Anthonomus grandis* in Baumwollkulturen bekämpft. Die Versuche wurden auf 2 gleichen Parzellen mit Baumwolle von je 3 Hektar durchgeführt, die entsprechend dem Schädlingsaufkommen mit den üblichen Pflanzenschutzmitteln vorbehandelt waren. Bei den nächsten 4 Applikationen wurde bei Parzelle 1 ein Zusatzmittel gemäß Beispiel 1 zur Spritzflüssigkeit zugegeben und Parzelle 2 ohne Zusatzmittel gespritzt. Je Hektar wurden bei jeder der 4 Spritzungen folgende Mengen an Pflanzenbehandlungsmitteln ausgebracht:

Parzelle 1

- 0,5 l Decis^(R) (2,5 EC)¹⁾
- 2,0 l Thiodan^(R) (35 EC)²⁾
- 27,5 l Wasser
- 0,5 l Zusatzmittel

1) EC-Konzentrat^(R) Decis enthält das Insektizid (αS)-α-Cyano-3-phenoxy-benzylester der (1R:3S)-3-(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropan-carbonsäure

2) EC-Konzentrat^(R) Thiodan enthält das Insektizid 6,7,8,9,10,10-Hexachlor-1,5,5a,9a,-tetrahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodi-oxathiepin-oxid als Wirkstoff.

Parzelle 2

0,5 l Decis^(R) (2,5 EC)
2,0 l Thiodan^(R) (35 EC)
27,5 l Wasser

Danach wurden beide Parzellen in gleicher Weise weiterbehandelt. Alle Applikationen wurden vom Flugzeug aus durchgeführt.

Am Ende der Spritzsaison wurde eine Ertragsermittlung durchgeführt. Parzelle 1 erreichte einen Mehrertrag von umgerechnet 200 kg Baumwolle je Hektar, das entspricht einer Ertragssteigerung von 5% gegenüber Parzelle 2.