

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

177590

Bejelentés napja: 1979. X. 26.

(CI—1981)

Nemzetközi osztályozás:

A 01 N 9/02

C 07 C 125/06

Közzététel napja: 1981. V. 28.

Megjelent: 1983. III. 31.

Feltalálók:

Molnár Attila vegyészmérnök, 32,5%;
Csermely György vegyészmérnök, 18,5%;
Rácz István agrármérnök, 18,5%;
dr. Lányi György vegyészmérnök, 12%;
Mézcs Ferenc, vegyésztechnikus, 18,5%, Budapest

Szabadalmas:

Chinoin Gyógyszer és Vegyszeti
Termékek Gyára Rt., Budapest

Stabil, folyékony herbicid készítmény

1

A találmány tárgya új stabil folyékony herbicid készítmény, amely hatóanyagként az (I) és/vagy a (II) képletű vegyületet és stabilizálószerként valamilyen (III) és/vagy valamilyen (IV) általános képletű felületaktív szert tartalmaz.

A (III) és (IV) általános képletben a szubsztituensek jelentése az alábbi:

R¹ jelentése 4—12 szénatomos alkilcsoport;

R² jelentése 8—12 szénatomos alkenilcsoport;

A jelentése fenilcsoport, vagy $-(CH_2)_n-$ vagy $-CH=CH-$ képletű csoport;

Z jelentése $(-CH_2CH_2O)_x-H$ általános képletű csoport;

x jelentése 3—34;

n jelentése 0—6.

Ismeretes, hogy az (I) és (II) képletű biszkarbamátok és keverékeik jó gyomirtó hatásúak. Felhasználásuk főként folyékony készítmények, paszták, elsősorban emulziókoncentrátumok formájában történik. Ismeretes az is, hogy az (I) és (II) képletű biszkarbamátok szerves oldószeres oldataikban az oldat egyéb komponenseitől függő sebességgel és mértékben bomlanak. A bomlás sebessége csak akkor marad elfogadható határérték alatt, ha az oldat savas kémhatású. Ennek biztosítására eddig szerves és szerves savakat adagoltak a készítményekhez. Az alkalmazott savak a következők: ecetsav, foszforsav, sósav (2 954 396. sz. amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás), oxálsav, malonsav, maleinsav, glükolsav, tejsav, citromsav, ftálsav, 5-nitro-izoftálsav, 2-nitro-benzoecav, 3,5-dinitro-benzoecav, 4-klór-3-nitro-

2

-benzoecav, 2-klór-3,5-dinitro-benzoecav, metánszulfonsav, benzoszulfonsav, 4-metil-benzoszulfonsav, tetra-propilén-benzoszulfonsav (158 943. számú magyar szabadalmi leírás).

5 A fent említett savak közül azonban az ecetsav, foszforsav és sósav nem biztosítanak kellő stabilitást a készítménynek. A szerves szulfonsavak jó stabilizáló hatásúak, azonban olyan erős savak, hogy a készítmény a haszonnövényeken is perzselést okozhat. A felsorolt többi sav alkalmazásának hátránya, hogy kalcium és magnézium sóik nem vízoldhatóak. Ezért, amikor felhasználás előtt a készítményt vízzel összekeverik, ezek a sók kicsapódnak. Rontják a képződött emulzió stabilitását, de főként a diszperzitásfokot csökkentik, és ez jelentősen befolyásolja a készítmény hatékonyságát.

15 Azt tapasztaltuk, hogy ha a készítményben (III) és/vagy (IV) általános képletű keményvíztűrő, szabad karboxil-csoportot tartalmazó felületaktív anyagokat alkalmazunk, olyan stabil készítményt állíthatunk elő, amelynél a felsorolt hátrányok nem jelentkeznek.

20 A (III) és (IV) általános képletű felületaktív anyagok így kettős szerephez jutnak. Egyrésztől biztosítják — karboxil csoportjuk révén — a készítmény stabilitását, másrészt ellátják a felületaktív anyag nedvesítő, emulgeáló, diszpergáló feladatát. Természetesen a „szükséges HLB” érték beállítása egyéb nemionos vagy anionos típusú felületaktív anyagokat használhatunk.

25 Azt tapasztaltuk, hogy a készítmény stabilitásához az optimális pH=4—6. pH=6 felett a hatóanyag jelentősen bomlik; pH=4 alatt bomlás nem következik be, vi-

szont a készítmény ilyen mértékű savassága biológiai és alkalmazástechnikai okok miatt nem kívánatos.

A vizes emulzió pH-ja	bomlás (%) 60 °C-on 30 nap igénybevétel után
3,2	1
4,3	1
5,6	2
6,1	4,5—5
7,0	85

Felismertük, hogy a (III) és/vagy (IV) általános képletű szabad karboxilcsoportot tartalmazó felületaktív anyagok felhasználásával előállított emulziók pH értéke függ az emulzió diszperzitás fokától.

Nemfelületaktív tulajdonságú savaknál ezt a jelenséget nem tapasztaltuk. Ez a tény is bizonyítja azt, hogy a (III) és/vagy a (IV) általános képletű, szabad karboxilcsoportot tartalmazó felületaktív anyagok valóban a határfelületen helyezkednek el.

A találmány szerinti stabil, folyékony növényvédőszer készítmény összetétele a következő:
5—50 súlyszázalék (I) vagy (II) képletű hatóanyag vagy azok keveréke;

5—85 súlyszázalék szerves oldószer, így aromás, alkil-aromás, alifás szénhidrogének, ketonok, észterek vagy ezek elegyei;

1—25 súlyszázalék (III) vagy (IV) általános képletű anionaktív típusú felületaktív szer vagy ezek elegye;

valamint egyéb nemionos vagy anionos típusú, felületaktív szer — pl. alkilfenol-poliglükoléterek, etoxilezett zsírsavak, mono- vagy diglicerid, alkil-arilszulfonátok — a „szükséges HLB” érték beállítására.

A találmány szerinti herbicid készítményt az alábbi példákkal ismertetjük részletesebben anélkül, hogy a találmány oltalmi körét a példákra korlátoznánk.

A) (referencia) példa

A következő összetételű folyékony készítményt állítjuk elő:

- 8 súlyrész (I) képletű hatóanyag
- 8 súlyrész (II) képletű hatóanyag
- 20 súlyrész ciklohexanon
- 10 súlyrész izoforon
- 30 súlyrész xilol
- 20 súlyrész nonil-fenil-poliglükoléter elegy HLB=11,5
- 4 súlyrész alkil-benzolszulfonsavas-kalciumsó

A készítményhez 1 súlyrésznyi mennyiségben a következő táblázatban megadott savakat adtuk és 40, 50 továbbá 60 °C hőmérsékleten 30 napig tároltuk. Meghatároztuk az elbomlott hatóanyag mennyiségét.

Stabilizátor	Elbomlott hatóanyag (%)		
	40 °C	50 °C	60 °C
5 foszforsav	8	20	39
ecetsav	15	25	41
tejsav	1	5	5
citromsav	1	1	5
4-metil-benzol-szul-			
10 fonsav	1	1	2

A készítmények elmulzióstabilitása, hidegtűrése a növényvédőszer készítményekre érvényes előírásoknak megfelelt.

Az alábbiakban megadott, számmal jelölt példákban standard készítményként a fenti összetételű, 1 súlyrész citromsavval stabilizált készítményt használtunk fel az összehasonlító vizsgálatok elvégzéséhez.

1. példa

- 8 súlyrész (I) képletű hatóanyag
- 8 súlyrész (II) képletű hatóanyag
- 20 súlyrész ciklohexanon
- 10 súlyrész izoforon
- 30 súlyrész xilol
- 10 súlyrész nonil-fenil-poliglükoléter HLB=12,5
- 10 súlyrész nonil-fenil-poliglükoléter maleinsavas félésztere HLB=10,5
- 4 súlyrész alkil-benzolszulfonsavas kalciumsó

A készítményt 40, 50 és 60 °C hőmérsékleten a standard készítménnyel párhuzamosan tároltuk. Tárolás után meghatároztuk az elbomlott hatóanyag mennyiségét.

Minta	Elbomlott hatóanyag (%)		
	40 °C	50 °C	60 °C
45 1. példa	1	1	2
Standard	1	1	5

A készítmény biológiai hatékonysága azonos a standardéval. Egyéb tulajdonságai — így hidegtűrése, emulzióstabilitása — a követelményeknek megfelelnek.

2. példa

- 55 8 súlyrész (I) képletű hatóanyag
- 8 súlyrész (II) képletű hatóanyag
- 20 súlyrész ciklohexanon
- 10 súlyrész izoforon
- 30 súlyrész xilol
- 60 10 súlyrész nonil-fenil-poliglükoléter HLB=12,5
- 10 súlyrész nonil-fenil-poliglükoléter ftálsavas félésztere HLB=10,5
- 4 súlyrész alkil-benzolszulfonsavas-kalciumsó
- 65 A készítményt az 1. példában leírt módon vizsgáltuk.

Minta	Elbomlott hatóanyag (%)		
	40 °C	50 °C	60 °C
2. példában	1	1	5
Standard	1	1	5

A készítmény biológiai hatékonysága azonos a standardéval. Egyéb tulajdonságai — így hidegtűrése, emulzióstabilitása — a követelményeknek megfelelnek.

3. példa

8 súlyrész (I) képletű hatóanyag
8 súlyrész (II) képletű hatóanyag
20 súlyrész ciklohexanon
10 súlyrész izoforon
30 súlyrész xilol
12 súlyrész nonil-fenil-poliglikoléter HLB=12,5
8 súlyrész nonil-fenil-poliglikoléter ftálsavas félésztere HLB=11,0
4 súlyrész alkil-benzolszulfonsavas-kalciumsó

A készítményt az 1. példában leírt módon vizsgáltuk.

Minta	Elbomlott hatóanyag (%)		
	40 °C	50 °C	60 °C
3. példa	1	2	5
Standard	1	1	5

A készítmény biológiai hatékonysága azonos a standardéval. Egyéb tulajdonságai — így emulzióstabilitása, hidegtűrése — a követelményeknek megfelelnek.

4. példa

8 súlyrész (I) képletű hatóanyag
8 súlyrész (II) képletű hatóanyag
20 súlyrész ciklohexanon
10 súlyrész izoforon
30 súlyrész Shellsol R
10 súlyrész nonil-fenil-poliglikoléter HLB=11,5
10 súlyrész nonil-fenil-poliglikoléter maleinsavas félésztere HLB=12,5
4 súlyrész alkil-benzolszulfonsavas-kalciumsó

A készítményt az 1. példában leírt módon vizsgáltuk.

Minta	Elbomlott hatóanyag (%)		
	40 °C	50 °C	60 °C
4. példa	1	1	2
Standard	1	1	5

A készítmény biológiai hatékonysága azonos a standardéval. Egyéb tulajdonságai — így hidegtűrése, emulzióstabilitása — a követelményeknek megfelelnek.

5. példa

16 súlyrész (I) képletű hatóanyag
10 súlyrész ciklohexanon
30 súlyrész izoforon
10 súlyrész xilol
10 súlyrész nonil-fenil-poliglikoléter HLB=13,0
10 súlyrész nonil-fenil-poliglikoléter maleinsavas félésztere HLB=12,5
4 súlyrész alkil-benzolszulfonsavas-kalciumsó
A készítményt az 1. példában leírt módon vizsgáltuk.

Minta	Elbomlott hatóanyag (%)		
	40 °C	50 °C	60 °C
5. példa	1	1	2
Standard	1	1	5

A készítmény biológiai hatékonysága azonos a standardéval. Egyéb tulajdonságai — így hidegtűrése, emulzióstabilitása — a követelményeknek megfelelnek.

6. példa

16 súlyrész (I) képletű hatóanyag
5 súlyrész ciklohexanon
35 súlyrész izoforon
20 súlyrész xilol
13 súlyrész nonil-fenil-poliglikoléter HLB=11,5
7 súlyrész nonil-fenil-poliglikoléter borostyánkősav félésztere HLB=14,0
4 súlyrész alkil-benzolszulfonsavas-kalciumsó

7. példa

8 súlyrész (I) képletű hatóanyag
8 súlyrész (II) képletű hatóanyag
20 súlyrész ciklohexanon
10 súlyrész izoforon
30 súlyrész xilol
9 súlyrész nonil-fenil-poliglikoléter borostyánkősav félésztere HLB=11,0
11 súlyrész dodecenil-borostyánkősav polietilén-glikollal alkotott félésztere HLB=15,0
4 súlyrész alkil-benzolszulfonsavas-kalciumsó
A 6. és 7. példában megadott készítményeket az 1. példában leírt módon vizsgáltuk.

Minta	Elbomlott hatóanyag (%)		
	40 °C	50 °C	60 °C
6. példa	1	1	5
7. példa	1	1	2
60 Standard	1	1	5

A 6. és 7. példában megadott készítmények biológiai hatékonysága azonos a standardéval. Egyéb tulajdonságaik — így hidegtűrésük, emulzióstabilitásuk — a követelményeknek megfelelnek.

8. példa

- 50 súlyrész (I) képletű hatóanyag
 24 súlyrész izoforon
 10,5 súlyrész butil-fenil-poliglikoléter malonsavas fél-
 észtere HLB=14,5
 10,5 súlyrész nonil-fenil-poliglikoléter HLB=11,0
 5,0 súlyrész alkil-benzolszulfonsavas-kalciumsó

9. példa

- 8 súlyrész (I) képletű hatóanyag
 11 súlyrész izoforon
 69 Shellsol R
 9,5 súlyrész nonenil-borostyánkősav polietilénli-
 kollal alkotott félésztere HLB=12,0
 2,5 súlyrész alkil-benzolszulfonsavas-kalciumsó

10. példa

- 20 súlyrész (I) képletű hatóanyag
 20 súlyrész (II) képletű hatóanyag
 30,5 súlyrész izoforon
 25 súlyrész dodecil-fenil-poliglikoléter adipinsavas
 félésztere HLB=14,5
 4,5 súlyrész dodecil-benzolszulfonsavas-kalciumsó

11. példa

- 4 súlyrész (I) képletű hatóanyag
 4 súlyrész (II) képletű hatóanyag
 66,5 súlyrész Shellsol R (aromás szénhidrogén elegy)
 11 súlyrész izoforon
 11,5 súlyrész nonenil-borostyánkősav polietilénli-
 kollal alkotott félésztere, HLB=12,0
 3 súlyrész alkil-benzolszulfonsavas-kalciumsó

B) hatástani és alkalmazástechnikai példa

Az 1—11. példák szerinti készítményekkel a követ-
 kező vizsgálatokat végeztük el:

- hidegtűrés,
- emulzióstabilitás,
- biológiai hatástani vizsgálatok.

A hidegtűrés vizsgálatok során a következő módon
 jártunk el. 50 g mintát zárt üvegedényben 48 órán át
 0 °C ± 1 °C hőmérsékleten tároltunk. Azokat a mintá-
 kat, amelyek a 48 órás igénybevétel után sem tartalmaz-
 tak kivált anyagot és tiszta oldatok voltak, megfelelő
 hidegtűrőnek tekintettük.

Az emulzióstabilitást a következőképpen vizsgáltuk.

A vizsgálatokhoz kétféle vizet használtunk, a standard
 lágyvizet (kb. 2 NK°) és a standard keményvizet (kb.
 19 NK°). 100 ml-es beosztású, csiszolatos dugóval zár-
 ható mérőhengerben 95 ml vízhez 5 ml vizsgálandó
 mintát adtunk. A henger bezárása után — azt 10-szer
 átfordítva — emulziót készítettünk. Az emulziót 24 órán
 keresztül 30 ± 2 °C hőmérsékleten rázkódásmentes he-
 lyen tároltuk. A 24 óra eltelte után leolvastuk a képző-
 dött föl vagy üledék mennyiségét.

Vizsgálataink eredményét a következő táblázatban
 adjuk meg.

Minta	Hideg- tűrés	Emulzióstabilitás	
		Fölkepződés 5 tíf% 2 óra után	osemulzióban 24 óra után
A ref. példa	+	—	0,1
10 1. példa	+	—	—
2. példa	+	—	—
3. példa	+	—	0,5
4. példa	+	—	—
5. példa	+	—	—
15 6. példa	+	—	0,1
7. példa	+	—	0,2
8. példa	+	0,1	0,5
9. példa	+	—	—
10. példa	+	—	0,5
20 11. példa	+	—	—

+ = a hidegtűrés vizsgálat megfelelő eredményt adott.

Biológiai hatástani vizsgálatok cukorrépa kultúrában
 folytak. A területen a következő gyomnövények voltak:
 25 aggófű (Senecio vulgaris), libatop (Chenopodium al-
 bum), tyúkhúr (Stellaria media), kamilla (Matricaria
 chamomilla).

A vizsgálatokat szabadföldön négy mintával és a re-
 ferencia mintával végeztük el. Az eredményeket a követ-
 kező táblázatban összegezzük.

Minta	Dózis 2g ható- anyag/ha	gyomnövény- pusztulás %	cukorrépa károsodás %
A ref. példa	1,1	100	0
40 2,2	2,2	100	0
1. példa	1,1	100	0
2,2	2,2	100	0
2. példa	1,1	100	0
2,2	2,2	100	0
45 3. példa	1,1	100	0
2,2	2,2	100	0
7. példa	1,1	100	0
2,2	2,2	100	0

50 A 4—6. és 7—11. példák szerinti készítmények bioló-
 giai hatékonyságát laboratóriumi vizsgálatokkal, a sza-
 badföldi vizsgálatoknál leírt gyomnövényekkel vizsgál-
 tuk. A 4—6. és 7—11. példák szerinti készítmények ha-
 tékonysága is azonosan megfelelő volt az A referencia
 55 példa szerinti készítményével.

Szabadalmi igénypontok

- 60 1. Stabil, folyékony herbicid növényvédőszer készit-
 mény, azzal jellemezve, hogy 5—50 súlyszázalék (I)
 és/vagy (II) képletű hatóanyagot, 5—85 súlyszázalék
 szerves oldószert és 1—25 súlyszázalék (III) és/vagy (IV)
 általános képletű felületaktív anyagot — a (III) és a (IV)
 65 általános képletben:

R^1 jelentése 4—12 szénatomos alkilcsoport,

R^2 jelentése 8—12 szénatomos alkenilcsoport,

A jelentése fenilencsoport vagy $-(CH_2)_n-$ vagy $-CH=CH-$ képletű csoport,

Z jelentése $-(CH_2CH_2O)_x-H$ általános képletű csoport,

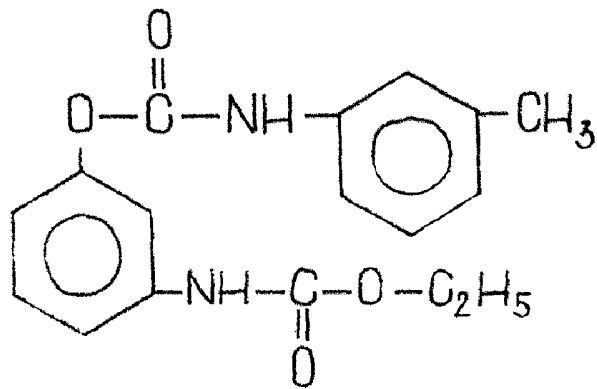
x jelentése 3—34,

n jelentése 0—6 — tartalmaz.

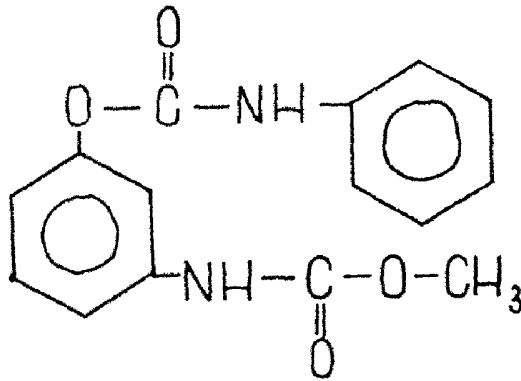
2. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény, azzal jellemezve, hogy a (III) általános képletű felületaktív anyagként nonil-fenil-poliglikoléter maleinsavas, borostyánkősav, ftálsavas, malonsavas vagy adipinsavas félélszterét tartalmazza.

3. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény, azzal jellemezve, hogy a (IV) általános képletű felületaktív anyagként n-nonenil- vagy n-dodecenil-borostyánkősav polietilén-glikollal alkotott félélszterét tartalmazza.

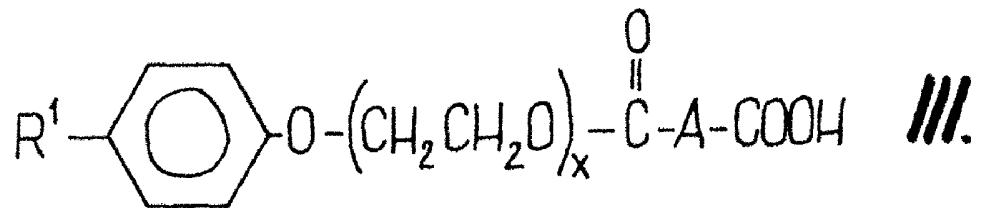
1 db rajz



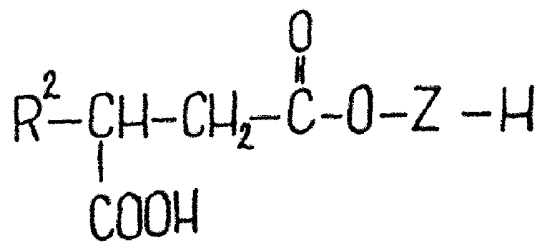
I.



II.



177590
 Nemzetközi osztályozás:
 A 01 N 9/02
 C 07 C 125/06



IV.