



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) 170051

(13) B

(51) Int Cl<sup>5</sup> A 01 N 25/12, 57/02, 57/20

Styret for det industrielle rettsvern

---

(21) Søknadsnr	862125	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	28.05.86	(85) Videreføringsdag	29.05.85, US, 738708
(24) Løpedag	28.05.86	(30) Prioritet	29.05.85, US, 738709
(41) Alm. tilgj.	01.12.86		05.08.85, US, 762466
(44) Utlegningsdato	01.06.92		

---

(71) Patentsøker	Stauffer Chemical Company, Nyala Farms Road, Westport, CT 06881, US
(72) Oppfinner	Jimmy Hua-Hin Chan, Martinez, CA, US Roger Rachid Djafar, Corte Medera, CA, US
(74) Fullmektig	Dag Dawes, Bryn & Aarflot AS, Oslo

---

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte ved fremstilling av faste, fytoaktive blandinger, og anvendelse av disse

(56) **Anførte publikasjoner** USA (US) patent nr 4315765, 4405531.

(57) **Sammendrag**

Det beskrives faste, fytoaktive, N-fosfonometyl-N-karboksymetyl-blandinger. Videre beskrives fremgangsmåter ved fremstilling av slike blandinger ved å

(a) danne en begynnelsesblanding omfattende en fytoaktiv N-fosfonometyl-N-karboksymetyl-forbindelse, et løsningsmiddel og et smeltet overflateaktivt middel, idet løsningsmidlet er fast ved romtemperatur;

(b) fjerne løsningsmidlet fra begynnelsesblandingen for å danne en blanding ved en temperatur over det overflateaktive middels smeltepunkt;

(c) avkjøle sluttblandingen til en temperatur under det overflateaktive middels smeltepunkt under dannelse av en N-fosfonometyl-N-karboksymetyl-blanding som er fast ved romtemperatur; og

(d) bearbeide blandingen til partikkelform såsom pellets, flak, granulater eller pulvere.

Denne oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av en fast, hovedsakelig ikke-hygroskopisk, fytoaktiv blanding omfattende en grundig blanding av en fytoaktiv N-fosfonometyl-N-karboksymetyl-forbindelse og et overflateaktivt middel som er fast ved rom-temperatur.

De fytoaktive forbindelser kalles her for korthets skyld "PMCM" forbindelser. Disse forbindelser skal defineres og illustreres videre i det følgende.

Et stort antall fytoaktive PMCM forbindelser er tidligere kjent. Uttrykket "fytoaktiv" slik det brukes ved beskrivelsen av foreliggende oppfinnelse betyr effektiv som en plantevekstregulator, som et herbicid, som en defoliant eller lignende. Illustrerende for slike PMCM forbindelser og deres bruk er:

US patent 3.455.675, Irani, 15. juli 1969, med tittelen "Aminophosphate Herbicides";

US patent 3.556.762, Hamm, 19. januar 1971, med tittelen "Increasing Carbohydrate Deposition in Plants with Aminophosphonates";

US patent 4.405.531, Franz, 20. september 1983, med tittelen "Salts of N-Phosphonomethylglycine";

US patent 3.868.407, Franz, 25. februar 1975, med tittelen "Carboxyalkyl Esters of N-Phosphonomethylglycine";

US patent 4.140.513, Prill, 20. februar 1975, med tittelen "Sodium Sesquiglyphosate";

US patent 4.315.765, Large, 16. februar 1982, med tittelen "Trialkylsulfonium Salts of N-Phosphonomethylglycine";

US patent 4.481.026, Prisbylla, 6. november 1984, med tittelen "Aluminum N-Phosphonomethylglycine and Its Use As A Herbicide";

US patent 4.397.676, Bakel, 9. august 1983, med tittelen "N-Phosphonomethylglycine Derivatives"; og

International søknad WO 84/03607, Chevron Research Company, 27. september 1984, med tittelen "Glyphosate-Type Herbicidal Compositions".

De fleste av disse patenter inneholder også beskrivelser av fremgangsmåter som anvendes for å fremstille slike forbindelser. De følgende patenter gir ytterligere fremstillingsbeskrivelser.

US patent 3.288.846, Irani et al., 29. november 1966, med tittelen "Process for Preparing Organic Phosphonic Acids";

US patent 4.507.250, Bakel, 26. mars 1985, med tittelen "Process for Producing N-Phosphonomethylglycine Acid";

US patent 4.147.719, Franz, 3. april 1979, med tittelen "Process for Producing N-Phosphonomethylglycine"; og

US patent 4.487.724, Felix, 11. desember 1984, med tittelen "Process for Preparation N-Phosphonomethylglycine Salts".

PMCM forbindelser, spesielt vannløselige PMCM salter, er ofte vanskelige å oppnå i fast form. De kan være vanskelig å krystallisere og isolere fra vandige løsninger. De kan danne glassaktige, ikke-krystallinske faste stoffer som raskt går over i våte kaker når de utsettes for luft.

Handelsformuleringer av PMCM forbindelser selges generelt ikke i fast form, men selges som vandige løsninger. Disse løsninger inneholder ofte bare ca. 50% PMCM forbindelser. Følgelig er det et betydelig tap med hensyn til lagring, transportomkostninger og beholderavfall.

PMCM forbindelser i vann er normalt sure og viser gelatiseringsegenskaper. Jern og aluminium har tendens til å inaktivere forbindelsenes fytoaktivitet. De kan reagere med uføret eller galvanisert stål for å gi hydrogengass som kan danne en meget brennbar gassblanding. Ved påkjønning kan denne blanding gi flamme eller eksplodere, hvilket kan forårsake alvorlig personlig skade. Derfor lagres de vandige løsninger av forbindelsene normalt og transporteres i plast eller spesielt fôrede stålbeholdere.

Det ville være ønskelig å forpakke og selge PMCM forbindelser i en fast form for å oppnå betydelige innsparinger med hensyn til lagring, transport og beholderavfallsbelastninger og unngå problemene i forbindelse med PMCM løsninger.

Representative patenter som generelt beskriver fuktbare pulvere inneholdende PMCM forbindelser er US patent nr. 4.025.331, 4.414.158, 4.481.026 og 4.405,531. De beskriver bredt fuktbare pulvere inneholdende en PMCM forbindelse, et inert fastfyllmiddel og en eller flere overflateaktive midler. En ulempe ved slike fuktbare pulvere er at det faste fyllmiddel

reduserer mengden av aktive bestanddeler som kan transporteres i en beholder av en spesiell størrelse. En videre ulempe er at mange av de fytoaktive forbindelser man ønsker å ha i slike pulvere, spesielt PMCM salter, er hygroskopiske eller utflytende. Det kreves stor omhyggelighet ved forpakning, lagring og bruk av slike fuktbare pulvere. Hvis en sluttforbruker velger å anvende bare en del av et slikt pulver, må utstrakte forholdsregler tas for å sikre stabiliteten av det gjenværende.

Det er nå imidlertid funnet at fytoaktive PMCM blandinger lett erholdes i en fast form som er hovedsakelig ikke-hygroskopisk eller ikke-utflytende. Ifølge oppfinnelsen fremstilles de faste blandinger ved den følgende fremgangsmåte:

- (a) dannelse av en utgangsblanding omfattende en fytoaktiv N-fosfonometyl-N-karboksymetylforbindelse, et løsningsmiddel og et smeltet overflateaktivt middel, idet det overflateaktive middel er fast ved romtemperatur;
- (b) fjerning av løsningsmiddelet fra utgangsblandingen under dannelse av en sluttblanding ved en temperatur over det overflateaktive middels smeltepunkt; og
- (c) avkjøling av sluttblandingen til en temperatur under det overflateaktive middels smeltepunkt under dannelse av en N-fosfonometyl-N-karboksymetylblending som er fast ved romtemperatur.

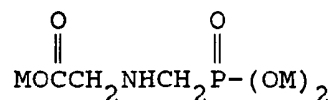
Denne blanding kan (d) bringes til partikkelform såsom klumper, flak, granulater eller pulvere.

Uttrykket "fast" betyr slik det her brukes den fysiske tilstand hvor blandingen har en spesifikk form og volum og motstår deformasjon. Det faste stoff kan behandles til enhver egnet partikkelform såsom klumper, flak, granulater eller pulver. Den faste blanding kan så oppløses i et egnet løsningsmiddel, normalt og fortrinnsvis vann, på et fjerntliggende brukssted og påføres plantene som blandingens fytoaktivitet er rettet mot.

Enhver væskedispergerbar, fytoaktiv PMCM forbindelse kan brukes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Uttrykket "væskedispergerbar" brukes i bred betydning for å

omfatte forbindelser som er løselige i en væske samt forbindelser som bare er dispergerbare. I foretrukne utførelsesformer er PMCM forbindelsen væskeløselig. I de mest foretrukne utførelsesformer er den vannløselig.

PMCM forbindelsene kan med fordel ha formelen



hvor M uavhengig er valgt fra hydrogen og i jordbruket akseptable saltdannende rester.

Representative patenter på PMCM forbindelser hvor M er forskjellig fra hydrogen er US patent nr. 3.888.915, 3.933.946, 4.062.699, 4.119.430, 4.322.239 og 4.084.953.

I foretrukne PMCM forbindelser er M hydrogen eller en organisk rest. Representative organiske rester er metylenkarboksylsyre, metylenfosfonsyre, metylencyan, karbonyl såsom formyl, acetyl; benzoyl; perfluoracyl og tiokarbonyl; etylen, såsom cyano; karbamoyl eller karbamoylsubstituert etylen og benzensulfonyl substituent. Representative patenter som beskriver forbindelser hvor nitrogenet inneholder tre organiske substituent er US patent nr. 3.455.675, 3.556.762, 4.312.662, 4.216.727, 3.988.142, 3.970.695, 4.180.394, 4.047.927, 3.853.530, 4.203.756, 3.991.095 og 3.996.040. En foretrukket tertiær nitrogensubstituert PMCM forbindelse er N,N-bis-(fosfonmetyl)glycin. Slike PMCM forbindelser hvor M er hydrogen er sterkest foretrukket når den ønskede fytoaktivitet er herbicidaktivitet.

M er valgt fra hydrogen og i jordbruket akseptable saltdannende rester såsom alkalimetall, jordalkalimetall, tinn, ammonium, organisk ammonium, alkylsulfonium, alkylsulfoxonium, alkylfosfoniumrester eller kombinasjoner derav. Representative patenter som beskriver i det minste noen slike forbindelser er US patent nr. 3.799.758, 4.397.676, 4.140.513, 4.315.765, 3.868.407, 4.405.531, 4.481.026, 4.414.158, 4.120.689, 4.472.189, 4.341.549 og 3.948.975.

Illustrerende for jordbruket akseptable saltdannende rester representert ved M er alkalimetallene med atomvekter fra og med

22 til og med 133 såsom natrium, kalium eller rubidium, jordalkalimetallene med atomvekter fra og med ca. 24 til og med 88, såsom magnesium eller kalsium; ammonium og alifatisk ammonium, hvori det alifatiske ammonium er primært, sekundært, tertiært eller kvaternært og hvor fortrinnsvis antallet karbonatomer ikke overskrider mer enn 12; fenylammonium; fortrinnsvis hvori det totale antall karbonatomer i de tre alkylsubstituenten ikke overskrider mer enn ca. 6 såsom primitivt sulfonium, etyldimetylsulfonium, propyldimetylsulfonium og lignende; trialkylsulfonium, fortrinnsvis hvor det totale antall karbonatomer i de tre alkylsubstituenten ikke overskrider mer enn ca. 6, såsom trimetylsulfoxonium, etyldimetylsulfoxonium, propyldimetylsulfoxonium og lignende; tetraalkylfosfonium, etyltrimetylfosfonium, propyltrimetylfosfonium og lignende.

Det bør påpekes at jordalkalimetallsaltene, selv om de er akseptable i jordbruket, bare gir marginal herbicid aktivitet.

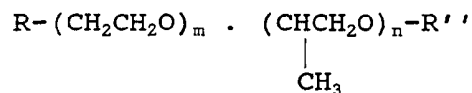
I de foretrukne blandinger fremstilt ifølge denne oppfinnelse velges en uavhengig fra de ovenfor beskrevne i jordbruket akseptable saltdannende rester og hydrogen. I sterkere foretrukne blandinger er M et alkalimetall, ammonium, monoalkylammonium eller trialkylsulfonium rest. I de sterkest foretrukne blandinger er bare en M et alkalimetall, ammonium, monoalkylammonium eller trialkylsulfonium rest, mens de andre to M'er er hydrogen. Representative sterkest foretrukne blandinger er isopropylamin N-fosfonometylglycin, trimetylsulfonium N-fosfonometylglycin og N-fosfonometylglycin. Kombinasjoner av to eller flere PMCM forbindelser kan anvendes i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Valget av det overflateaktive middel som skal brukes med en PMCM forbindelse er viktig. Valget av et spesielt overflateaktive middel som skal brukes i forbindelse med en spesiell PMCM forbindelse ville være lett å foreta for en fagmann uten unødig eksperimentering basert på innholdet av denne søknad. Uansett hvilket overflateaktivt middel som brukes, må det være fast ved romtemperatur, dvs. det må ha et høyt smeltepunkt. Foretrukne overflateaktive midler har et smeltepunkt over 50°C. Det overflateaktive middel bør heller ikke være hygroskopisk eller

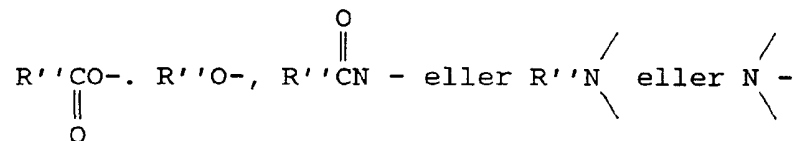
utflytende. Når det er fast, bør det overflateaktive middel være lett oppløselig eller dispergerbart i et fortynningsmiddel som velges av sluttforbrukeren av den fytoaktive blanding. I foretrukne utførelsesformer er det overflateaktive middel løselig i vann. Det overflateaktive middel bør gi en minimal grad skumming, spesielt under vakuum, når løsningsmidlet fjernes under fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen og bør bevirke en minimal mengde skum når sluttproduktet så blandes med fortynningsmidlet.

Det er spesielt viktig at det overflateaktive midlet er fast ved romtemperatur. I praksis må det være fast ved de høyeste temperaturer som det faste produkt kan utsettes for før det blandes med fortynningsmidlet av sluttforbrukeren. Slike temperaturer ligger generelt i området fra ca. -20 til 50°C.

Foretrukne overflateaktive midler for bruk i oppfinnelsen er ikke-ioniske blokk-kopolymerer av alkyloksyder med en funksjonell gruppe



hvor R og R'' er like eller forskjellige og velges fra hydrogen,



hvor R'' er valgt fra alkylgrupper med fra 8 til 30 karbonatomer eller alkylarylgrupper, hvis alkylidel har fra 8 til 30 karbonatomer, og blandinger derav, m er fra 20 til 200; n er fra 0 til 10, og m + n er lik eller større enn 25.

Foretrukne ikke-ioniske overflateaktive midler for bruk i oppfinnelsen er "Pluronic" overflateaktive midler såsom "Pluronic" F-38, F-68, F-77, F-87, F-88, F-89, F-108 og F-127. "Pluronic" overflateaktive midler kan kjøpes (BASF) og omfatter etylenoksyd eller propylenoksyd-blokk-kopolymerer.

Fordelene ved bruken av et ikke-ionisk overflateaktivt

middel i fremgangsmåten i denne oppfinnelse er at de generelt er billige, lett tilgjengelige, lite eller ikke-irriterende, ofte med lav toksisitet for pattedyr og generelt lavt eller ikke-skummende under vakuum i smeltet tilstand.

Andre overflateaktive midler kan brukes såsom kationiske, anioniske eller amfotære overflateaktive midler. Imidlertid kan de gi opphav til skumning. De er også mer giftige for pattedyr.

Slike andre overflateaktive midler er Emcol CC-57 (kationisk), Arquad C-50 (kationisk), Ethomeen 18/12 (kationisk), Ethomeen 18/15 (kationisk), Ethomeen 18/60 (kationisk), Ethomeen T/60 (kationisk), Alkaphos K-380 (anionisk) og Witconate AOK (anionisk).

Blandinger av forskjellige ikke-ioniske overflateaktive midler eller ikke-ioniske med kationiske, anioniske eller amfotære overflateaktive midler kan også brukes som ønsket.

De følgende overflateaktive midler er blant andre funnet å være anvendelige i fremgangsmåten i denne oppfinnelse.



TABELL I

Overflateaktivt

<u>middel</u>	<u>Fabrikant</u>	<u>Struktur/Type</u>	<u>Smp. °C</u>
Trycol 5946	Emery	tridecylalkohol EO*	39
Trycol 5967	Emery	laurylalkohol EO	-
Trycol 5964	Emery	laurylalkohol EO	39
Trycol 6954	Emery	nonylphenol 15 EO	-
Trycol NP-20	Emery	nonylphenol 20 EO	34
Trycol LAL-12	Emery	laurylalkohol 12 EO	32
Trycol LAL-23	Emery	laurylalkohol 23 EO	40
Trycol OAL-23	Emery	alkylalkohol 23 EO	47
Emery 6873	Emery	-	-
Trycol 6988	Emery	dinonylphenol 15 EO	55
Pluronic F-88	BASF	block EO, PO** kopolymer	54
Industrol MS-40	BASF	polyetylenglykol fettsyre- ester 40 EO	48
Iconol DNP-150	BASF	dinonylphenol 15 EO	55
Pluronic F-127	BASF	blokk EO, PO kopolymer	56
Pluronic F-108	BASF	blokk EO, PO kopolymer	57
Plurafac A-39	BASF	lineær alkoholetoksylat	56
Alkasurf S-40	Alkaril	stearinsyre- toksylat 40 EO	46
Alkasurf TA-50	Alkaril	talgalalkoholetoksylat 50 EO	47
Alkasurf OP-40	Alkaril	oktylphenoletoksylat 40 EO	48
Alkasurf LAD-23	Alkaril	fettalkoholetoksylat 23 EO	47
Alkatronic PGP 18-8	Alkaril	blokk EO, PO kopolymer (80% EO)	52
Alkatronic PGP 23-8	Alkaril	blokk EO, PO kopolymer (80% EO)	-
Alkatronic PGP 33-8	Alkaril	blokk EO, PO kopolymer (80% EO)	57
T-DET BP-1	Thompson- Hayward		28
T-DET N-100	Thompson- Hayward	nonylphenol 100 EO	50
Staley APG 91-3 (fast form)	A.E. Staley	alkyl polyglykosid	

\*EO = etylenoxid

\*\*PO = propylenoxid



Noen overflateaktive midler som er faste ved romtemperatur skummer. Skumningsproblemet kan oppstå både under den første fremstilling av blandingen, spesielt hvis løsningsmidlet fjernes under vakuum, og når sluttproduktet så blandes med et for-  
tynningsmiddel av sluttforbrukeren. Derfor inneholder noen utførelsesformer av oppfinnelsen et antiskummiddel. Antiskum-  
midlet kan tilsettes på enhver tid før løsningsmidlet fjernes.

Representative for anvendelige antiskummidler er forbindel-  
ser såsom Silcolapse 5008 (silikonbasert antiskum) og antiskum-  
emulsjon Q-94 (SWS Silicones Corp.).

I tillegg til PMCM forbindelsen, det overflateaktive middel og antiskummidlene kan blandingen også inneholde andre vanlige hjelpestoffer såsom tørkemidler, varmestabilisatorer, ultra-  
fiolett absorbere, dispergeringsmidler, fuktemidler og andre akseptable materialer i jordbruket. Representative tørkehjelpe-  
midler er Microcel E, Aerosil 200 og Hi-Sil 233. Representative varmestabilisatorer er fenylendiaminer, fenazin; butylert hydroksytoluen. Representative ultrafiolette absorbere er Tinuvin 770, Tinuvin P og dinitroaniliner.

Forholdet av PMCM forbindelsen til overflateaktivt middel varierer over et bredt område. Da det er kjent at valget av et spesielt overflateaktivt middel kan påvirke fotoaktiviteten av PMCM forbindelsen som brukes ifølge denne oppfinnelse, bør den ønskede aktivitet av den faste blanding tas i betraktning når man velger et spesielt overflateaktivt middel. Det kan anvendes så meget overflateaktivt middel som ønsket sålenge produktene oppløses fullstendig eller dispergeres lett i fortynningsmidlet før anvendelsen. Av kostnadsgrunner bør et minimumoverflateaktivt middel brukes, som fortsatt gjør det mulig å oppnå hensiktene ved oppfinnelsen, f.eks. produksjon av et fast produkt som er i det vesentlige ikke-hygroskopisk. Forholdet av PMCM forbindelsen til overflateaktive midler uttrykt i vekt er typisk fra ca. 10:1 til ca. 1:10. Det foretrukne forhold er fra ca. 4:1 til ca. 1:2. Det sterkest foretrukne forhold er fra ca. 2:1 til ca. 1:1.

Representative formuleringer av blandingene i denne opp-  
finnelse er som følger. Formuleringene er basert på vekt% med

mindre annet er angitt.

69,3% trimetylsulfoniumsalt av N-fosfonometylglycin

30,7% F-108 (sm.p. 57°C)

100% Total

69,3% isopropylaminsalt av N-fosfonometylglycin

30,7% Tetronick 909 (sm.p. 59°C)

100% Total

69,3% isopropylaminsalt av N-fosfonometylglycin

30,7% Pluronic F-108 (sm.p. 57°C)

100% Total

De faste blandinger er karakterisert ved at PMCM forbindelsen danner en grundig blanding med det overflateaktive middel. PMCM forbindelsen dispergeres først gjennom en matrisse av overflateaktivt middel. Det antas at en slik grundig dispersjon forhindrer absorpsjon av fuktighet hos PMCM forbindelsene.

Blandingene kan fremstilles på alle hensiktsmessige måter. En foretrukken prosess omfatter imidlertid å først fremstille en blanding som inneholder PMCM forbindelsen og løsningsmidlet. I foretrukne utførelsesformer oppløses PMCM forbindelsen i løsningsmidlet. I andre utførelsesformer dispergeres PMCM forbindelsen deri.

I noen utførelsesformer fremstilles blandingen ved å danne PMCM forbindelsen i situ. I noen utførelseseksempler f.eks. omsettes N-fosfonometylglycin med en ønsket base i nærvær av vann under dannelse av en vandig løsning som inneholder PMCM forbindelsen. I foretrukne utførelsesformer kan løsninger av isopropylamin N-fosfonometylglycin fremstilles på denne måten.

Valget av løsningsmidlet for bruk ifølge fremgangsmåten i oppfinnelsen er ikke kritisk, men løsningsmidlet må imøtekomme visse krav. Løsningsmidlet må kunne oppløse eller dispergere en ønsket PMCM forbindelse ved den temperatur som brukes til å danne den opprinnelige blanding uten å negativt påvirke PMCM forbindelsens fytoaktivitet. Jo større løseligheten eller lettheten av dispergerbarhet av PMCM forbindelsen i

løsningsmidlet er, jo mindre løsningsmiddel vil bli krevet og den etterfølgende fjerning av løsningsmiddel vil lettes.

Det foretrekkes at det normale kokepunkt for løsningsmiddelet er høyere enn smeltepunktet for det spesielle valgte overflateaktive middel. Hva som er viktigst imidlertid, er at løsningsmidlet fjernes ved en høyere temperatur enn det overflateaktive middels smeltepunkt. Når det normale kokepunkt for løsningsmidlet følgelig er lavere enn smeltepunktet for det overflateaktive middel, må løsningsmidlet fjernes under høyere trykk. Foretrukne løsningsmidler er vann og polarorganiske løsningsmidler såsom metanol, etanol, isopropylalkohol og aceton. Vann er sterkest foretrukket.

Den tredje bestanddel i den opprinnelige blanding er det overflateaktive middel. Det overflateaktive middel kan tilsettes ved vanlige teknikker til løsningsmidlet, før, under eller etter tilsetningen av PMCM forbindelsen. Fortrinnsvis tilsettes det overflateaktive middel i smeltet tilstand, selvom det i noen utførelsesformer først bare oppløses eller dispergeres i løsningsmidlet, og temperaturen så heves over smeltepunktet for det overflateaktive middel. Bruk av et smeltet overflateaktivt middel i begynnelsen gjør blandingen lett og kan hjelpe til å redusere mengden av løsningsmiddel hvilket er påkrevet. I slike utførelsesformer hvor det smeltede overflateaktive middel i seg selv er i stand til å oppløse eller dispergere den ønskede PMCM forbindelse, kan den anvendes i stedet for løsningsmidlet.

For å danne eller opprettholde det smeltede overflateaktive middel, er den nedre grense på temperaturen av den opprinnelige blanding smeltepunktet for det overflateaktive middel. Den øvre grense er den temperatur ved hvilken en spesiell PMCM forbindelse, overflateaktivt middel eller annet additiv vil spaltes. Når trialkylsulfonium-N-fosfonometylglyciner velges som en PMCM forbindelse, anvendes generelt temperaturer i området fra 30 til 110°C.

Løsningsmidlet fjernes deretter fra den opprinnelige blanding. Alle løsningsmiddelfjerningsteknikker kan anvendes så lenge temperaturen er under spaltningstemperaturen og over

smeltepunktet for det overflateaktive middel. Representative teknikker er oppvarmings- og vakuumenteknikker og kombinasjoner av begge. For eksempel kan sluttblandingen ganske enkelt oppvarmes til en tilstrekkelig temperatur til å fordampe løsningsmidlet når de ovenfor nevnte krav er tilfredsstilt.

Den temperatur ved hvilken løsningsmidlet fordampes er en funksjon av temperatur, absolutt trykk og sammensetning av blandingen. Hvis således et redusert trykk anvendes, kan fjerning av løsningsmidlet oppnås ved lavere temperaturer. En foretrukket anordning for løsningsmiddelfjerning ved redusert trykk er en industriell filmfordamper. Fordi produktets oppholdstid i anordningen er meget kort, kan enhver spaltning som har tendens til å opptre, minimaliseres.

Ved utførelsen av fremgangsmåten i denne oppfinnelse, er atmosfæriske betingelser sterkest foretrukket for å fjerne løsningsmiddel, fordi de unngår bruk av spesialutstyr eller spesielle teknikker for å opprettholde et vakuum og for å fjerne den faste blanding som følger fra slikt utstyr.

Når løsningsmidlet fjernes ved temperaturer over det overflateaktive middels smeltepunkt og høyere konsentrasjoner av overflateaktivt middel foreligger i blandingen, dannes en viskøs sluttblanding. Etter avkjøling blir sluttblandingen raskt stiv. Det er ikke nødvendig å fjerne alt løsningsmidlet fra sluttblandingen. Alt som kreves er at tilstrekkelig løsningsmiddel fjernes, slik at sluttblandingen størkner etter avkjøling. I foretrukne utførelsesformer fjernes imidlertid i det vesentlige alt løsningsmidlet.

Den resulterende faste blanding kan så bearbeides til enhver egnet partikkelform såsom klumper, flak, granulat eller pulver ved vanlige teknikker. Som en fagmann lett vil se vil størrelsen av den ferdige partikkel påvirke lettheten ved oppløsning eller dispersjon av sluttproduktet i fortynningsmidlet hos sluttforbrukeren. Generelt øker lettheten av oppløsning eller dispersjon ettersom partikkelstørrelsen avtar. Derimot blir det imidlertid lettere å håndtere det ferdige sluttprodukt når partikkelstørrelsen øker. Jo mer løselig eller dispergerbar den faste blanding er, jo større

partikkelstørrelse kan anvendes. I foretrukne utførelsesformer bearbeides sluttproduktet til partikler som varierer fra pulvere med en diameter på ca. 3 til 15  $\mu$  til granulater med en diameter på ca. 8 til ca. 30 mesh til flak.

De følgende eksempler illustrerer fremstillingen av blandingen ifølge den her beskrevne fremgangsmåte. Alle prosentdeler baserer seg på vekt med mindre annet er angitt tydelig.

#### EKSEMPEL I

I en Buchi laboratorie-rotavapor ble 12,5 g "Tetronic" 908 overflateaktivt middel (blokk kopolymer av etylenoksyd og propylenoksyd fra BASF), sm.p. 58°C, smeltet i en 200 ml rundkolbe ved 70°C. Til det smeltede overflateaktive middel satte man 42,5 g av en 58% vandig trimetylsulfonium-N-fosfonometyl-glycinløsning ved romtemperatur langsomt, mens den høyere temperatur ble opprettholdt. Blandingen ble langsomt oppvarmet til 95°C under vakuum (5 mmHg absolutt trykk) og moderat dreiet for å kontrollere overkoking. Etter en halv time var i det vesentlige alt vannet blitt fjernet, og blandingen storknet ved avkjøling til romtemperatur. De faste stoffer man fikk ble fjernet fra kolben med en spatel og malt til et pulver med en morter og støter under nitrogen. En prøve av pulveret som fikk stå i åpen digel ble ikke utflytende.

#### EKSEMPEL II

En blanding ble fremstilt som i eksempel I, unntatt at 12,5 g IGEPAL DM 970 (dialkylfenoksy-poly(etylenoksy)etanol fra GAF Corp.) ble brukt som overflateaktivt middel. Et fast stoff beholdtes, hvilket ikke ble utflytende ved åpen henstand.

#### EKSEMPEL III

En blanding ble fremstilt som i eksempel I, unntatt at 15 g ICONOL DNP 150, sm.p. 55°C, ble brukt som overflateaktivt middel, 1 g "Hi-Sil" (brent kieselgel fra PPG), 2 dråper antiskummiddel (Silcolapse 5008) og fordampning ved 100°C i en halv time ved 1 mmHg (absolutt). Et fast stoff beholdtes som ikke ble utflytende etter åpen henstand.

EKSEMPEL IV

En blanding ble fremstilt som i eksempel I, unntatt at 15 g "Pluronic" F-108, sm.p. 56°C ble brukt som overflateaktivt middel og inndampning ved 95°C i en halvtime ved 10 mmHg. Den beholdte viskøse pasta størknet ved avkjøling til romtemperatur. Den ble ikke utflytende etter åpen henstand.

EKSEMPEL V

En blanding ble fremstilt som i eksempel IV, unntatt at man brukte en blanding av to overflateaktive midler (10 g "Pluronic" 17R8 og 5 g "Trycol" 5946, etoksylert alkylfenol overflateaktivt middel fra Emery) og fordampet ved 5 mmHg absolutt trykk (slutt-tilstand) og 100°C i 15 minutter. Den beholdte viskøse pasta størknet etter avkjøling til romtemperatur. Den ble ikke utflytende etter å ha stått åpent.

EKSEMPEL VI

En blanding ble fremstilt som i eksempel I, unntatt at man brukte 15 g "Pluronic" F-108, sm.p. 56°C, 1 g "Hi-Sil" (brent kielseigel fra PPG) og fordampet ved 5 mmHg absolutt trykk (slutt-tilstand) ved 100°C i en halvtime. Det beholdte produkt størknet raskt etter avkjøling. Det ble ikke flytende etter å ha stått åpent.

EKSEMPEL VII

En blanding ble fremstilt som i eksempel I, unntatt at man brukte 25 g PLURAFAC A-39 (et lineært alkoholetoksylat overflateaktivt middel fra BASF), sm.p. 56°C, som overflateaktivt middel og fordampet ved 1 mmHG absolutt trykk (slutt-tilstand) ved 100°C i en halvtime. Den beholdte viskøse væske størknet etter avkjøling til romtemperatur. Den ble ikke utflytende etter å ha stått åpent.

EKSEMPEL VIII

I en Buchi laboratorie rotavapor ble 12,5 g "IGEPAL" DM 970 overflateaktivt middel (trialkylfenoksy-poly(etylenoksy)etanol fra GAF Corp.) smeltet i en 200 ml rundkolbe ved 70°C. Til det



smeltede overflateaktive middel satte man 47,8 g av en 53,5 vekt% isopropylamino-N-fosfonometylglycin vannløsning (Rodeo fra Monsanto) mens romtemperatur ble holdt. Blandingen ble så langsomt oppvarmet til 95°C under vakuum (5 mmHg absolutt trykk) og moderat dreiet for å kontrollere overkokingen. Etter en halvtime var i det vesentlige alt vannet fjernet, og blandingen ble avkjølt til romtemperatur. Det faste stoff man fikk ble fjernet fra flasken med en spatel og malt til et pulver med morter og støter under nitrogen. En prøve av pulveret som fikk stå i åpen digel ble ikke utflytende.

#### EKSEMPEL IX

En blanding ble fremstilt som i eksempel VIII, unntatt at man brukte 12,5 g PLURONIC 17R8 overflateaktivt middel (blokk kopolymer av propylenoksid og etylenoksid fra BASF, Wyandotte) og fordampet ved 90°C i en halv time ved 5 mmHg (absolutt). Det resulterende faste produkt ble ikke utflytende.

#### EKSEMPEL X

Tolv ytterligere pulvere ble fremstilt. Alle de faste stoffer man fikk ble malt til vannløselige pulvere. Pulverene ble fremstilt som følger:

(a) Seks forskjellige overflateaktive midler (15 g for hvert pulver) ble blandet med 1 g "Hi-Sil" (brent kieselgel fra PPG) og 42,5 g av en 58% vandig løsning av trimetylsulfonium-N-fosfonometylglycin og opparbeidet som i eksempel 6. Tabell III viser de overflateaktive midler som ble brukt.

TABELL IIIOverflateaktive midler

<u>Pul-</u> <u>ver</u>	<u>Varemerke</u>	<u>Fabr.</u>	<u>Gj.sn. sm.p.</u> <u>molekyl</u> <u>(°C)</u>	<u>vekt</u>	<u>Viskositet</u> <u>@ 77°C</u> <u>(cps)</u>	<u>Klasse</u> <u>eller</u> <u>formel</u>
1	"Pluronic" 108	BASF	57	14.600	2800	Polyol
2	"Tetricin" 909	BASF	59	30.000	8200	Polyol
3	"Pluracol" E8000	BASF	61	7.500	--	Polyetylen glycol
4	"Plurafac" A-39	BASF	56	2.600	125	Lineær alkohol etoksylat
5	"Iconol" DNP-150	BASF	55	6.900	--	Dinonylfenol etoksylat
6	"Tricol" 6954	EMery	54	--	--	Nonylfenol etoksylat

(b) I tillegg ble seks pulvere fremstilt fra en kombinasjon av to overflateaktive midler, "Iconol" DNP-150, sm.p. 55°C og "Trycol" 6954, sm.p. 54°C i 3 forskjellige mengder: 15, 20 og 25 g med 42,5 g av en 58 vekt% løsning av trimetylsulfonium-N-fosfonometylglycin som i eksempel VI. I hvert tilfelle beholdtes et tørt pulver.

EKSEMPEL XI

En blanding ble fremstilt som i eksempel I, unntatt at man brukte 300 g "Pluronic" F-88 (blokk kopolymer av propylenoksid) og etylenoksid (fra BASF, sm.p. 54°C) som det overflateaktive middel, 574 g av en 58% vandig trimetylsulfonium N-fosfonometylglycinløsning, 10 dråper "Silcolapse" 5008 og blanding i 2 liters rundkolbe. Det faste beholdte stoff ble ikke utflytende etter å ha stått åpent.

De fytoaktive blandinger i denne oppfinnelse er effektive når de derpå oppløses eller dispergeres i et passende for-tynningsmiddel, fortrinnsvis vann og bringes på det ønskede sted ved spray eller andre vanlige midler. Vanlige hjelpestoffer innbefatter fuktemidler, inntrengningsmidler, sprednings- eller klebemidler, bærere, fyllmidler og

kondisjoneringsmidler såsom dispergingsmidler, kan tilsettes den endelige løsning eller dispersjon.

De følgende eksempler viser den herbicide virkning av blandingen. Effektiviteten ble observert ved å sammenligne graden av gresskontroll i forsøksbeholdere behandlet med PMCM blandinger med den som opptrer i lignende kontrollbeholdere. Jorden som ble brukt i disse forsøk var en sandig leirjord fra Livermore, California-området.

Jorden ble behandlet ved tilsetning av 17-17-17 gjødsel (N-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O på vektbasis) i en mengde på 50 ppm vektdeler i forhold til jord, og "CAPTAN", et jordfungicid.

Den således behandlede jord ble deretter plassert i plast-rør, 15 cm i diameter og 12,5 cm dype med dreneringshuller. Johnsongress rizomer, Bermuda gress avskjæringer og "purple nutsedge" rør ble plassert i forsøksbeholdere. Forsøksgressene var som følger:

<u>Vanlig navn</u>	<u>Vitenskapelig navn</u>
<u>Gressarter:</u> A. Johnsongress	<u>Sorghum halepense</u>
B. Bermuda gress	<u>Cynodon dactylon</u>
C. "purple nutsedge"	<u>Cyperus rotundus</u>

Tilstrekkelig stilk eller avskjær ble plantet til å gi flere spirer pr. beholder. Etter planting ble beholderne plassert i et drivhus holdt ved 21-30°C og vannet daglig med en sprinkler.

En rekke PMCM blandinger basert på trimetylsulfonium N-fosfonometyl glycin ble sprøytet på spirene ca. 35 dager etter planting. Blandingen er vist i tabell IV. Blanding 1 var en flytende formulering. Blandingene fra og med 2 til og med 13 var faste blandinger fremstilt ifølge oppfinnelsen. Hver blanding ble oppløst i 400 ml vann og så ble en 40 ml aliquot av den resulterende løsning brukt til å sprøyte i de mengder som er angitt i tabell IV.

Ca. 28 dager etter sprøytingen ble graden av vekstkontroll målt og registrert som prosentvis kontroll sammenlignet med kontrollen man fikk på samme art av samme alder som ikke var blitt sprøytet. Bedømmelsen gikk fra 0 til 100%, hvor 0 var lik

ingen virkning på plantevekst sammenlignet med ubehandlet kontroll, og 100 betød fullstendig avlivning av forsøksgressene.

Resultatene er oppført i tabell IV.

TABELL IV

<u>Blanding</u>	<u>Vekt i gram</u>	<u>Mengde (lb/A)</u>	<u>Prosent kontroll resultater</u>		
			<u>Johnson gress</u>	<u>Bermuda gress</u>	<u>"Purple Nutsedge"</u>
1. Herbicid	3,84	1/4	65	65	-
"Ethaquod"12	1,54	1/2	97	99	55
		1	-	-	93
2. Herbicid	3,84	1/4	40	15	-
"Pluronic"F-108	2,30	1/2	85	55	45
		1	-	-	93
3. Herbicid	3,84	1/4	25	10	-
"Tetronic"909	2,30	1/2	80	45	40
		1	-	-	85
4. Herbicid	3,84	1/4	10	15	-
"Pluracol"E8000	2,30	1/2	75	50	35
		1	-	-	80
5. Herbicid	3,84	1/4	15	25	-
"Plurafac"A-39	2,30	1/2	80	60	25
6. Herbicid	3,84	1/4	15	15	-
"Iconol"DNP-150	2,30	1/2	70	60	25
		1	-	-	75
7. Herbicid	3,84	1/4	35	20	-
"Trycol"6954	2,30	1/2	80	70	25
8. Herbicid	3,84	1/4	35	20	-
"Iconol"DNP-150	2,68	1/2	75	70	35
		1	-	-	85
9. Herbicid	3,84	1/4	25	35	-
"Iconol"DNP-150	3,07	1/2	75	70	45
		1	-	-	80
10. Herbicid	3,84	1/4	25	35	-
"Iconol"DNP-150	3,84	1/2	75	70	50
		1	-	-	80
11. Herbicid	3,84	1/4	35	35	-
"Iconol"DNP-150	3,84	1/2	85	80	35
		1	-	-	75
12. Herbicid	3,84	1/4	40	35	-
"Plurafac"A-39	3,07	1/2	85	75	35
		1	-	-	88
13. Herbicid	3,84	1/4	55	40	-
"Plurafac"A-39	3,84	1/2	95	98	35
		1	-	-	93
Kontroll		0	0	0	0
		0	0	0	0

Mengden av blandingen som utgjør en fytoaktiv mengde avhenger av plantenes natur og den ønskede virkning. Påføringsmengden varierer generelt fra ca. 0,005 til ca. 22,5 kg PMCM forbindelse pr. acre, fortrinnsvis ca. 0,005 til ca. 11,2 kg pr. acre idet den faktiske mengde avhenger av totalkostnaden og de ønskede resultater. For en fagmann vil det være klart at blandinger som viser lavere fytoaktivitet vil kreve større påføringsmengder enn mer aktive forbindelser for samme effektivitetsgrad.

#### P a t e n t k r a v

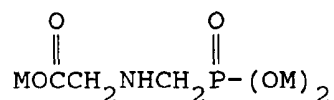
1. Fremgangsmåte for fremstilling av en fast, hovedsakelig ikke-hygroskopisk, fytoaktiv blanding omfattende en grundig blanding av en fytoaktiv N-fosfonometyl-N-karboksymetylforbindelse og et overflateaktivt middel som er fast ved romtemperatur,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e n o m f a t t e r

- (a) dannelse av en utgangsblanding omfattende en fytoaktiv N-fosfonometyl-N-karboksymetylforbindelse, et løsningsmiddel og et smeltet overflateaktivt middel, idet det overflateaktive middel er fast ved romtemperatur;
- (b) fjerning av løsningsmiddelet fra utgangsblandingens under dannelse av en sluttblanding ved en temperatur over det overflateaktive middels smeltepunkt; og
- (c) avkjøling av sluttblandingens til en temperatur under det overflateaktive middels smeltepunkt under dannelse av en N-fosfonometyl-N-karboksymetylforbindelse som er fast ved romtemperatur.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t d e t a n v e n d e s e n N - f o s f o n o m e t y l - N - k a r b o k s y m e t y l f o r b i n d e l s e m e d f o r m e l e n

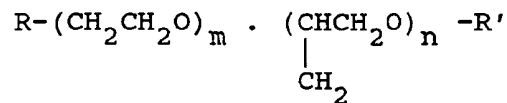


hvor M uavhengig er valgt fra hydrogen og i jordbruket akseptable saltdannende rester.

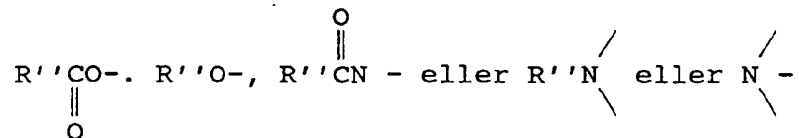
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at det som N-fosfonometyl-N-karboksymetylforbindelse anvendes N-fosfonometylglycin eller trimetylsulfonium-N-fosfonometylglycin eller isopropylamin-N-fosfonometylglycin.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 3, karakterisert ved at det som overflateaktivt middel anvendes et etylenoksyd eller en propylenoksyd-blokk-kopolymer.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 3, karakterisert ved at det som overflateaktivt middel anvendes en blokk-kopolymer av alkyloksyder med en funksjonell gruppe



hvor R og R' uavhengig er valgt fra hydrogen,



hvor R'' er valgt fra alkylgrupper med fra 8 til 30 karbonatomer eller alkylarylgrupper, hvis alkylidel har fra 8 til 30 karbonatomer, og blandinger derav, m er fra 20 til 200; n er fra 0 til 10, og m + n er lik eller større enn 25.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 5, karakterisert ved at (d) blandingen bringes i partikkelform.

7. Anvendelse av en fytoaktiv mengde av en blanding fremstilt ved en fremgangsmåte ifølge hvert av kravene 1 - 6, eventuelt i blanding med et fortynningsmiddel, for kontroll av vegetasjon.