



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

**235047**  
(11) (B2)

[51] Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 01 N 25/22

- (22) Přihlášeno 15 07 83  
(21) [PV 5357-83]  
(32) [31] [33] Právo přednosti od 16 07 82  
(22428 A/82) Itálie  
(40) Zveřejněno 13 08 84  
(45) Vydáno 15 02 87

(72)  
Autor vynálezu

MORO ANACLETO DAL, SEMONZO DI BORSO, TREVISO,  
MACCONE SERGIO, MILÁN (Itálie)

(73)  
Majitel patentu

MONTEDISON S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Chemicky stabilní herbicidní prostředek

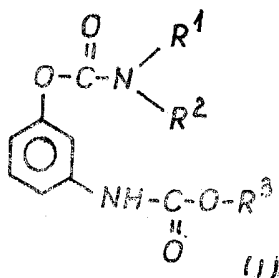
1

2

Chemicky stabilní herbicidní prostředek na bázi m-bis-karbamátů, vyznačující se tím, že obsahuje v hmotnostním poměru od 90 : 1 do 1 : 40 povrchově aktivní činidlo nebo směs povrchově aktivních činidel náležejících do skupiny polyoxyethylovaných mono- a diesterů kyseliny fosforečné s alkylfenoly.

Vynález popisuje stabilní herbicidní prostředky, zejména herbicidní prostředky obsahující m-bis-karbamáty, které se ukázaly být dlouhodobě stabilní díky přítomnosti povrchově aktivních činidel spadajících do třídy polyoxyetylovaných alkyfenolfosforečných kyselin.

Herbicidy označované jako m-bis-karbamáty jsou sloučeniny vykazující dobrou herbicidní účinnost, které se již dlouhou dobu používají k hubení plevelů v důležitých zemědělských plodinách. Tyto m-bis-karbamáty je možno popsat obecným vzorcem I



Jako reprezentativní příklady herbicidů spadajících do této skupiny je možno uvést preparát Phenmedipham (obecný název sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R<sup>1</sup> znamená atom vodíku, R<sup>2</sup> představuje 3-tolylovou skupinu a R<sup>3</sup> znamená metylovou skupinu) a preparát Desmedipham (obecný název sloučeniny obecného vzorce I, ve kterém R<sup>1</sup> znamená atom vodíku, R<sup>2</sup> představuje fenylovou skupinu a R<sup>3</sup> znamená ethylovou skupinu).

Tyto herbicidy se obecně používají ve formě kapalných prostředků, které se před aplikací ředí vodou a obsahují účinnou látku, organické rozpouštědlo a povrchově aktivní činidlo.

Jako příklady organických rozpouštědel použitelných ve shora zmíněných prostředcích je možno uvést aromatické uhlovodíky, alicyklické ketony (cyklohexanon, isoforon), estery, dimethylsulfoxid, dimethylformamid apod., a jako příklady použitelných povrchově aktivních činidel lze uvést polyethoxylované alkyfenoly, alkoholy, karboxylové kyseliny a aminy, jakož i soli alkylbenzensulfonových kyselin nebo naftalensulfonových kyselin.

Tyto běžné prostředky mají tu nevýhodu, že účinná látka má při skladování tendenci se rozkládat, a to dokonce ve značné míře, čímž klesá koncentrace účinné látky v prostředku a snižuje se herbicidní účinnost prostředku.

Takovéto prostředky jsou často rovněž fyzikálně nestálé, protože účinná látka, zejména při vysokých a nízkých teplotách, má tendenci vykrystalovávat, takže se tvoří usazeniny a z prostředku se vylučují pevné materiály.

K odstranění těchto nevýhod byla studována různá řešení, která ovšem spočívala v zavádění složitých směsí (obsahujících ne

méně než čtyři komponenty) rozpouštědel, stabilizátorů a povrchově aktivních látek do shora zmíněných prostředků.

Americký patentní spis č. 3 898 075 popisuje způsob stabilizace herbicidů v kapalných prostředcích, kterýžto způsob spočívá v tom, že se k prostředku přimísí v množství od 0,05 do 5 % hmotnostních organická kyselina vybraná ze skupiny zahrnující alifatické dikarboxylové kyseliny, alifatické hydroxykarboxylové kyseliny, mono- a dikarboxylové nitroaromatické kyseliny, dikarboxylové aromatické kyseliny, alifatické a aromatické sulfonové kyseliny.

Ve shora citovaném patentním spisu je rovněž uvedeno, že jiné kyseliny, mezi nimi i kyselina fosforečná, nejsou vhodné k stabilizaci herbicidů obecného vzorce I.

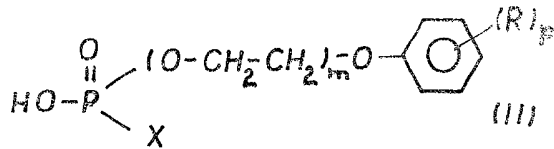
V belgickém patentním spisu č. 884 482 firmy Montedison S.p.A. jsou popsány herbicidní prostředky obsahující jako účinnou látku Phenmedipham. Tyto prostředky vykazují dlouhodobou fyzikální stabilitu jak při vysokých, tak při nízkých teplotách.

Při dalším výzkumu prostředků popsaných ve shora citovaném belgickém patentním spisu bylo zjištěno, že určitý prostředek, uvedený ve výše zmíněném patentním spisu jako příklad, sestávající z Phenmediphamu (40 % hmotnostních), dimethylformamidu (30 % hmotnostních) a xylynu (20 procent hmotnostních), obsahující 10 % hmotnostních povrchově aktivního činidla „Rolfen 10 D“ (směs mono- a diesterů kyseliny fosforečné s nonylfenolem, polyoxyetylovaných 10 mol ethylenoxidu na každý mol substrátu), se vyznačuje značnou chemickou stabilitou účinné látky, protože Phenmedipham podléhá během skladování pouze nepatrnému rozkladu.

Bylo rovněž zjištěno, že řada známých povrchově aktivních činidel odvozených od kyseliny fosforečné mono- a diesterifikované alkyfenoly, která jsou polyoxyetylovaná, obsahují však alespoň jednu volnou kyselou funkční skupinu, jak jsou definována dále, propůjčuje m-bis-karbamátovým herbicidům v prostředcích pro použití v zemědělství pozoruhodnou chemickou stabilitu.

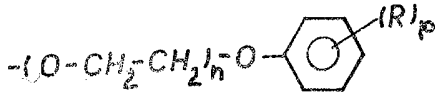
Skutečnost, že tato povrchově aktivní činidla odvozená od kyseliny fosforečné a obsahující nejméně jednu volnou kyselou funkční skupinu, jsou schopna stabilizovat m-bis-karbamátové herbicidy je zvlášť překvapující vzhledem k tomu, že v americkém patentním spisu č. 3 898 075 je výslovně řečeno, že kyselina fosforečná je k těmto účelům nevhodná.

Předmětem vynálezu je tedy herbicidní prostředek na bázi m-bis-karbamátů, který je chemicky stálý a obsahuje v hmotnostním poměru od 90 : 1 do 1 : 40 povrchově aktivních činidel náležejících do skupiny fosforečných kyselin mono- a diesterifikovaných alkyfenolem a polyoxyetylovaných, odpovídajících obecnému vzorci II



ve kterém

X znamená hydroxylovou skupinu nebo zbytek vzorce



$m$  a  $n$  nezávisle na sobě znamenají vždy číslo o hodnotě 1 až 80 s tím, že součet  $m + n$  je nižší nebo rovný 80,

$p$  je číslo o hodnotě 1 až 4, s výhodou 1 a  $R$  představuje přímou nebo rozvětvenou alkylovou skupinu se 4 až 12 atomy uhlíku, bis- $\alpha$ -fenylethylovou skupinu nebo benzylovou skupinu.

Použití povrchově aktivních činidel obecného vzorce II jako stabilizátorů v herbicidních prostředcích obsahujících  $m$ -bis-karbamáty umožňuje vyhnout se nutnosti použití dalších přísad a přináší značné výhody v tom, že poskytuje stabilní prostředky na bázi  $m$ -bis-karbamátů sestávající pouze z účinné látky, organického rozpouštědla a povrchově aktivního činidla vybraného z určité skupiny uvedené výše.

Předmětem vynálezu je rovněž stabilní herbicidní prostředek na bázi  $m$ -bis-karbamátů, vyznačující se tím, že obsahuje

- herbicidně účinný  $m$ -bis-karbamát obecného vzorce I v množství od 0,5 do 45 % hmotnostních,
- povrchově aktivní činidlo obecného vzorce II v množství od 0,5 do 20 % hmotnostních a
- organické rozpouštědlo vybrané ze skupiny zahrnující aromatické nebo alkylaromatické uhlovodíky, alicyklické ketony, estery karboxylových kyselin, dimethylsulfoxid, dimethylformamid, monoestery glykolu nebo jejich směsi v množství do 100 %,

s tím, že pokud současně herbicidem obecného vzorce I je Phenmedipham, povrchově aktivním činidlem je „Rolfen 10 D“ a rozpouštědlem je směs dimethylformamidu a xylenu, jsou tyto komponenty přítomny v hmotnostním poměru odlišném od poměru 40 : 10 : 30 : 20, protože takovýto prostředek již byl popsán v belgickém patentním spisu č. 884 482.

Prostředky podle vynálezu jsou dlouhodobě stabilní, protože, jak vyplývá z příkladů, herbicid podléhá pouze nepatrnému rozkladu, zatímco v běžných prostředcích je tento rozklad velmi značný.

Prostředky podle vynálezu jsou obecně samoemulgovatelné ve vodě v důsledku přítomnosti sloučeniny obecného vzorce II, která působí současně jako stabilizátor i jako povrchově aktivní činidlo.

Pokud ovšem zvolené rozpouštědlo je málo rozpustné ve vodě a pokud sloučenina obecného vzorce II se používá v množství okolo spodní hranice (například v množství nižším než 4 % hmotnostní), může být užitečný přídavek běžného povrchově aktivního činidla z odlišné chemické skupiny, a to výlučně pro usnadnění emulgovatelnosti prostředků podle vynálezu ve vodě.

Jako některé příklady organických rozpouštědel použitelných v prostředcích podle vynálezu lze uvést: benzen, toluen, xylol (rovněž ve formě komerční směsi isomerů), alkybenzeny s 9 až 12 atomy uhlíku (rovněž ve formě komerčních směsí), cyklohexanon, isoforon, ethylacetát, butyl- nebo oktylfthalát, methylcellosolve, cellosolve-acetát apod.

Množství herbicidu obecného vzorce I v prostředku podle vynálezu závisí na rozpustnosti tohoto herbicidu ve zvoleném organickém rozpouštědle.

Sloučeniny obecného vzorce II jsou známé jako povrchově aktivní činidla, a to rovněž pokud jde o jejich používání v zemědělství, pokud je nám však známo nebylo dosud popsáno jejich použití k stabilizování herbicidů do skupiny  $m$ -bis-karbamátů.

Povrchově aktivní činidla obecného vzorce II jsou snadno dostupná komerčně buď jako individuální sloučeniny nebo jako směsi, a to jak pokud jde o počet molů ethylenoxidu na každý mol derivátu fosforečné kyseliny, tak pokud jde o substituenty fenolového zbytku. Komerčně dostupné jsou rovněž směsi mono- a diesterů kyseliny fosforečné obecného vzorce II, ethoxylované do různého stupně.

Popřípadě potřebnou sloučeninou obecného vzorce II, která by momentálně nebyla na trhu, je možno syntetizovat známými technikami.

Tak například je možno mono- nebo dihalogenid fosforečné kyseliny podrobit reakci s jedním nebo dvěma mol soli příslušného alkylfenolu s alkalickým kovem. Výsledný produkt se pak běžným způsobem polyoxyethyluje.

Jak je známo, je ethoxylace ve značném rozsahu dobře regulovatelná, vzhledem k charakteru této reakce však při ní vznikají směsi produktů obsahujících na každý mol substrátu určitý počet molů ethylenoxidu pohybující se v poměrně úzkém rozmezí, takže výrazem „stupeň ethoxylace“ se míní statistický průměr počtu molu ethylenoxidu na každý mol substrátu.

Prostředky podle vynálezu se připravují tak, že se jednotlivé složky v předem stanovených množstvích smísí.

Používání v praxi a dosahované výsledky

jsou zcela analogické jako u známých prostředků obsahujících tytéž herbicidy.

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje. V těchto příkladech se používají následující zkratky k označení některých komponent:

Povrchově aktivní činidla obecného vzorce II:

#### Tens II-A

kyselina fosforečná monoesterifikovaná nonylfenolem a polyoxyetylovaná (10 mol ethylenoxidu na každý mol substrátu), obchodně dostupná pod obchodní značkou „Rolfen 10“.

#### Tens II-B

směs kyseliny fosforečné diesterifikované nonylfenolem a polyethoxylované 10 mol ethylenoxidu na každý mol substrátu a preparátu Tens II-A (používá se produkt komerčně dostupný pod obchodní značkou „Rolfen 10 D“).

#### Tens II-C

kyselina fosforečná monoesterifikovaná bis- $\alpha$ -fenyl-ethylfenolem a polyoxyetylovaná 10 mol ethylenoxidu na každý mol substrátu (používá se produkt komerčně dostupný pod obchodní značkou „Rolfen 40“).

#### Tens II-D

kyselina fosforečná monoesterifikovaná nonylfenolem a polyoxyetylovaná 80 mol ethylenoxidu na každý mol substrátu (používá se produkt komerčně dostupný pod obchodní značkou „Rolfen 80“).

Povrchově aktivní činidla pro srovnávací prostředky:

OR-25 ETO

ricinový olej polyoxyetylovaný 25 mol ethylenoxidu na každý mol substrátu.

DBS-Ca

dodecylbenzensulfonát vápenatý.

Pod označením „xylen“ se míní komerční směs isomerních xylenů.

#### Příklad 1

Rozpuštěním 5 g preparátu Phenmedipham v 90 g cyklohexanonu a přidáním 5 g povrchově aktivního činidla Tens II-A k roztoku se připraví prostředek podle vynálezu (prostředek 1.1). Výsledná směs se k homogenizaci míchá při teplotě místnosti.

Prostředek 1.1 se vloží do termostatu s teplotou 54 °C, v němž se ponechá 14 dnů. Po ukončení tohoto dlouhodobého zahřívání se ve vzorku prostředku pomocí vysokotlaké kapalinové chromatografie přímo kvantitativně stanoví obsah preparátu Phenmedipham.

V daném případě byl zjištěn rozklad nižší než 0,5 %.

#### Příklad 2

Postupem podle příkladu 1 se připraví prostředky podle vynálezu shrnuté do následující tabulky 1. Současně se připraví srovnávací prostředky, které buď neobsahují žádné povrchově aktivní činidlo nebo obsahují povrchově aktivní činidlo náležející do jiné chemické skupiny. Tyto srovnávací prostředky jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 1  
Prostředky podle vynálezu

Složka <sup>(a)</sup>	(b)							
	1.1	1.2	1.3	Prostředek č.		1.6	1.7	
				1.4	1.5			
herbicide vzorce I:								
Phenmedipham	5	15	30	30	30	45		
Desmedipham					15			
rozpouštědlo:								
cyklohexanon	90							
isoforon		80						
dimethylformamid			60	60	45			
dimethylsulfoxid							80	
xylen								
dioktylfthalát								
methylcellosolve								
povrchově aktivní								
čínidlo vzorce II:								
Tens II-A	5	5	10				5	
Tens II-B				10		10		
Tens II-C					10			
Tens II-D								
Složka <sup>(a)</sup>	Prostředek č.							
	1.8	1.9	1.10	1.11	1.12	1.13	1.14	
herbicide vzorce I:								
Phenmedipham	15	15	15	30	30		30	
Desmedipham						30		
rozpouštědlo:								
cyklohexanon								
isoforon	65							
dimethylformamid	5	20	20	30	30	30	30	
dimethylsulfoxid								
xylen	5	55	55	15	15	15	15	
dioktylfthalát				15	15	15		
methylcellosolve							15	
povrchově aktivní								
čínidlo vzorce II:								
Tens II-A			10					
Tens II-B	10	10				10	10	
Tens II-C				10				
Tens II-D					10			

Legenda:

(a) množství každé složky je uvedeno v % hmotnostních  
 (b) prostředek 1.1 je popsán v příkladu 1

Tabulka 2  
Srovnávací prostředky

Složka <sup>(a)</sup>	Prostředek č.									
	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	2.10
herbicid vzorce I:										
Phenmedipham	5	15	30		15	15	30	30	15	15
Desmedipham				15						
rozpouštědlo:										
cyklohexanon	95									
isoforon		85			77				65	65
dimethyl- formamid			70			20	30	45	5	5
dimethyl- sulfoxid				85						
xylen					5	65	40	15	5	5
povrchově aktivní čínidlo:										
OR-25 ETO								10	10	
DBS-Ca					3					10

Legenda:

<sup>(a)</sup> množství každé složky je uvedeno v % hmotnostních

Příklad 3

Stanovení chemické stability herbicidu v prostředcích

Vždy 100 g každého z prostředků podle vynálezu (viz tabulku 1 v příkladu 2) a srovnávacích prostředků (viz tabulku 2 v příkladu 2) se předloží do skleněné nádoby, která se vloží do termostatu, v němž se udržuje teplota 54 °C.

Po 14 dnech se přímo ve vzorku pomocí vysokotlaké kapalinové chromatografie stanoví množství herbicidně účinné složky.

Dosažené výsledky, vyjadřované jako rozklad herbicidu v %, jsou uvedeny v následující tabulce 3.

Tabulka 3

Chemická stabilita m-bis-karbamátových herbicidů v různých prostředcích po čtrnáctidenním skladování při teplotě 54 °C

Prostředek č. (viz tabulky 1 a 2)	Rozklad herbicidu <sup>(a)</sup> (%)
1.1	< 0,5
1.2	< 0,5
1.3	< 0,5
1.4	< 0,5
1.5	< 0,5
1.6	< 0,5
1.7	< 0,5

Prostředek č.  
(viz tabulky 1 a 2)

Rozklad  
herbicidu<sup>(a)</sup>  
(%)

1.8	< 0,5
1.9	< 0,5
1.10	< 0,5
1.11	< 0,5
1.12	< 0,5
1.13	< 0,5
1.14	< 0,5
2.1	8,3
2.2	7,8
2.3	69,0
2.4	38,0
2.5	12,3
2.6	49,0
2.7	53,1
2.8	27,2
2.9	9,5
2.10	7,8

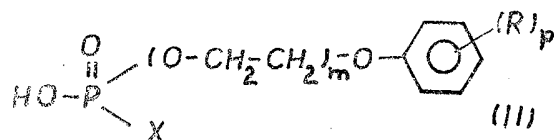
Legenda:

<sup>(a)</sup> symbol „<“ znamená „nižší než“ a hodnota „< 0,5“ znamená, že v rámci citlivosti použité analytické metody nebyl zjištěn žádný rozklad.

Z údajů uvedených v tabulce 3 je zřejmé, že v prostředcích podle vynálezu je herbicidně účinná složka chemicky stálá i při dlouhodobém skladování při vyšších teplotách.

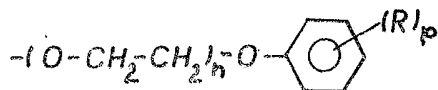
## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Chemicky stabilní herbicidní prostředek na bázi m-bis-karbamátů, vyznačující se tím, že obsahuje v hmotnostním poměru od 90:1 do 1:40 povrchově aktivní činidlo nebo směs povrchově aktivních činidel náležejících do skupiny polyoxyetylovaných mono- a diesterů kyseliny fosforečné s alkylfenoly, odpovídajících obecnému vzorci II



ve kterém

X znamená hydroxylovou skupinu nebo zbytek vzorce



$m$  a  $n$  nezávisle na sobě znamenají vždy číslo o hodnotě 1 až 80 s tím, že součet  $m + n$  je nižší nebo roven 80,

$p$  je číslo o hodnotě 1 až 4, s výhodou 1 a

R znamená přímou či rozvětvenou alkyllovou skupinu se 4 až 12 atomy uhlíku, bis- $\alpha$ -fenyl-ethyllovou skupinu nebo benzylovou skupinu.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako m-bis-karbamátový herbicid obsahuje preparát Phenmedipham nebo Desmedipham.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje:

- A. m-bis-karbamátový herbicid v množství 0,5 až 45 % hmotnostních,
- B. povrchově aktivní činidlo shora uvedené obecného vzorce II v množství 0,5 až 20 % hmotnostních a
- C. organické rozpouštědlo vybrané ze skupiny zahrnující aromatické nebo alkylaromatické uhlovodíky, alicyklické ketony, estery karboxylových kyselin, dimethylsulfoxid, dimethylformamid, monoethery glykolu nebo jejich směsi, v množství do 100 %,

s tím, že je-li herbicidem preparát Phenmedipham, povrchově aktivním činidlem směs mono- a diesterů kyseliny fosforečné s nonylfenolem, polyoxyetylovaných 10 mol ethylenoxidu na každý mol substrátu a rozpouštědlem směs dimethylformamidu a xylenu, jsou tyto složky přítomny v hmotnostním poměru odlišném od 40:10:30:20.