

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK  
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

# PATENTSCHRIFT 150 838

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

		Int. Cl. <sup>3</sup>			
(11)	150 838	(44)	23.09.81	3(51)	A 01 N 37/02
					A 01 N 39/02
					A 01 N 59/00
(21)	WP A 01 N / 221 196	(22)	19.05.80		

- 
- (71) Institut für Forstwissenschaften Eberswalde, DD
- (72) Baer, Ulrich, Dipl.-Chem.; Kressin, Friedemann;  
Sieberhein Klaus, Dipl.agr.; Schluckwerder, Helga; Bergmann,  
Joachim-Hans, Dr. Dipl.-Forsting.; Schulze, Klaus, DD
- (73) siehe (72)
- (74) Dipl.-Forsting. Dieter Schulz, Institut für  
Forstwissenschaften Eberswalde, BfS, 1300 Eberswalde-Finow 1,  
Alfred-Möller-Straße
- 

(54) Arborizide Zusammensetzung

---

(57) Das Arborizid findet in der Forstwirtschaft seine haupt-  
sächliche Verwendung zur Pflege von jungen Baumbeständen, indem  
störende Bestandesmitglieder chemisch abgetötet werden. Auf der  
Grundlage von Salzformulierungen der 2,2-Dichlorpropionsäure,  
insbesondere des Natriumsalzes und substituierten phenoxycarbonsauren  
Salzen wird hinsichtlich des Abbaus der Salze der  
2,2-Dichlorpropionsäure ein chemisch stabiles, nicht brennbares,  
froststables, pastenförmiges Arborizid vorgeschlagen in der  
Zusammensetzung von Alkalimetallsalzen der 2,2-Dichlorpropionsäure,  
substituierten phenoxycarbonsauren Alkalimetallsalzen unter  
Beimischung von Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumsulfat,  
Lösungsmittel und Wasser.

Titel der Erfindung

Arborizide Zusammensetzung

Anwendungsgebiet der Erfindung:

In der Forstwirtschaft werden Arborizide zur Abtötung unerwünschter Bestandeglieder der gleichen Art sowie unerwünschter beigemischter artfremder Bestandeglieder eingesetzt (Läuterung). Der Schwerpunkt des Einsatzes liegt in jungen Baumbeständen (Dickungen und Stangenhölzern) mit einem Brusthöhendurchmesser von 4 - 7 cm. In Sonderfällen kann die Läuterung auch in älteren Beständen mit stärkerem Brusthöhendurchmesser erfolgen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Arborizide müssen, um wirken zu können, in die Leitungsbahnen der Bäume gelangen. Sie erfordern je nach Grundtyp eine spezielle Formulierung. In dem einen Fall wird die Rinde der Bäume mit Hilfe von Spezialwerkzeugen verletzt und das Arborizid in Salz- oder Pastenform in die Wunden eingebracht. Bei diesem Verfahren finden vorrangig Arsenite, Ammoniumsulfamat, 2,2-Dichlorpropionsäure, Chlorat, 4-Amino-3,5,6-trichlorpicolinsäure und 3,6-Dichlor-2-methoxybenzoesäure in Form von Salzen oder Pasten Verwendung.

öligem Medium, wie Dieselöl, Petroleum oder Teeröl gelöst. Dieses Medium durchdringt die meisten Rinden der Bäume und befördert so das Arborizid in die Leitungsbahn. Bei dieser Form der Applikation werden vorrangig Wuchsstoffe wie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure verwendet.

Die synthetischen Wuchsstoffe, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure, gelöst in einem öligem Medium, eignen sich mit Ausnahme von Eschen (*Fraxinus excelsior*) und Linden (*Tilia spec.*) ab Alter 15 ausgezeichnet zur Abtötung von Laubbälzern. Sie versagen jedoch in dieser Formulierung bei einem Einsatz von Kiefern (*Pinus silvestris*). Werden sie dagegen in Pastenform nach einer mechanischen Rindenzerstörung appliziert, so tritt zwar eine Wirkungsverbesserung bei der Abtötung von Kiefern auf, die aber aus forstsanitären Gründen abgelehnt werden muß. Der Absterbeprozess zieht sich aber 4 bis 6 Monate hin, so daß die Stämme voll mit rindenbrütenden Insekten besiedelt werden.

Arsenite haben dagegen eine gute toxische Wirkung gegenüber fast allen Waldbäumen. Die hohe Giftigkeit dieser Salze gestattet jedoch in praxi die Anwendung nicht, da die so behandelten Bestände vor dem Betreten von Spaziergängern geschützt werden müßten.

Ammoniumsulfamat besitzt eine ausgezeichnete Breitenwirkung und wirkt in der Vegetationsperiode auch so schnell, daß eine Besiedlung der Kiefern mit rindenbrütenden Insekten nicht stattfinden kann. Sein Nachteil liegt in der außerordentlichen Korrosivität Metallen gegenüber. Der bei der Anwendung dieses Mittels auftretende hohe Verschleiß an den Applikationsgeräten hat daher weltweit zu einer Einschränkung des Ammoniumsulfamateinsatzes geführt.

Das Natriumsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure wurde speziell in Pastenform zur Läuterung von Kiefernbeständen eingesetzt. Hierbei zeigte sich jedoch, daß der Absterbeverlauf der Bäume sich zum Teil über 6 Monate erstreckte, wodurch ebenfalls eine starke Vermehrung an rindenbrütenden Insekten eintrat.

Chlorate besitzen eine gute Breitenwirkung und töten auch Kiefern innerhalb weniger Wochen ab. Da es sich bei den Chloraten um stark brandfördernde Substanzen handelt, ist ihr Einsatz in Waldbeständen problematisch.

Auch der Einsatz der 4-Amino-3,5,6-trichlorpicolinsäure und der 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure zur chemischen Läuterung ist nicht befriedigend.

Bei der Entwicklung von Kombinationsarboriziden erkannte man einen Synergismus und steigerte dadurch die Breitenwirkung im Hinblick auf die zu bekämpften Holzarten, und zwar mit einer Mischung des Natriumsalzes der 2,2-Dichlorpropionsäure mit einem leicht wasserlöslichen Salz der Dichlorphenoxipropionsäure, wie z. B. dem Kalium- oder Natriumsalz.

Das Natriumsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure als Herbizidwirkstoff ist aber hydrolyseempfindlich und zeigt einen deutlichen Wirkstoffabbau während der Herstellung, Lagerung und Anwendung. Mischformulierungen, welche praktisch keine Wasseranteile enthalten, sind technologisch und ökonomisch aufwendig herstellbar. Hinzu kommen oft noch weitere Nachteile, wie Brennbarkeit und durch Flüchtigkeit bedingte Abdriftschäden. Ein Mischen von Spritzpulver des Natriumsalzes der 2,2-Dichlorpropionsäure mit wässrigen substituierten Phenoxycarbonsäureherbiziden auf Salzbasis, wie z. B. von Alkali-

metallsalzen der 2-(2,4-Dichlorphenoxi)propionsäure oder der 2-(2-Methyl-4-chlorphenoxi)propionsäure zu pastenartigen Formulierungen ist zwar naheliegend, doch solche Zubereitungen wären sowohl chemisch infolge raschen Abbaus des Natriumsalzes der 2,2-Dichlorpropionsäure, verbunden mit pH-Wert-Abfall und Chlorwasserstoffbildung, als auch physikalisch, wie z. B. Kristallbildung und Kristall-Phasentrennung, völlig instabil und würden den Praxisanforderungen nicht gerecht werden.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung:

Erfindungsgemäß besteht somit die Aufgabe unter Eliminierung oben genannter Nachteile darin, auf der Grundlage von Salzformulierungen der 2,2-Dichlorpropionsäure, besonders des Natriumsalzes, und substituierten phenoxycarbonsauren Salzen wasserhaltige, hinsichtlich des Abbaus der Salze der 2,2-Dichlorpropionsäure chemisch stabile, nicht brennbare, froststabile und damit für die Anwendung geeignete arborizide pastenartige Formulierungen mit vertretbarem Aufwand zu entwickeln, wobei eine Entfernung bedingter Wasseranteile aus Zugabebestandteilen nicht gefordert werden soll.

#### Merkmale der Erfindung:

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß dem Wirkstoffgemisch Natriumsulfat, Dinatriumhydrogenphosphat und ein oder mehrere gegenüber dem Alkalimetallsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure weitgehend hydrolysestabile, wenig flüchtige, mit Wasser völlig oder teilweise mischbare Lösungsmittel mit Flammpunkten über 100 °C, wie z. B. Glycole, sowie verschiedene polare, z. B. bei der Polyurethanherstellung verwendete Polyätheralkohole, zugesetzt werden, wobei die Lösungsmittel gleichzeitig

die Funktionen als Dispergier-, Gleit-, Verdünnungs- und Frostschutzmittel erfüllen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können im allgemeinen enthalten, ausgedrückt durch das Gewicht

- 1) Alkalimetallsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure, vorzugsweise das Natriumsalz, 20 - 45 %, vorzugsweise 30 - 40 %
- 2) substituierte phenoxycarbonsaure Alkalimetallsalze, vorzugsweise Kalium- oder Natriumsalze, 12 - 23 %, vorzugsweise 15 - 20 %
- 3)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  8 - 24 %, vorzugsweise 12 - 16 %
- 4)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bzw.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (als  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 2 - 14 %, vorzugsweise 5 - 8 %
- 5) Lösungsmittel 8 - 30 %, vorzugsweise 11 - 17 %
- 6) Wasser 0,1 - 17 %, vorzugsweise 3 - 12 %

Es wurde gefunden, daß die Zusätze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und Lösungsmittel in Kombination im erfindungsgemäßen Sinne stabilisierend sowohl hinsichtlich des Gehaltes an Alkalimetallsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure, obwohl Wasser anwesend ist, als auch hinsichtlich einer Reihe physikalisch-chemischer Eigenschaften der pastenartigen Formulierungen einwirken.

Wesentlich ist, daß außer den Wasseranteilen, welche vornehmlich in den Salzformulierungen der substituierten Phenoxycarbonsäuren enthalten sind, bei der Bereitung der Pasten zusätzlich Wasser mit der Wirkung als Lösungs- und Verdünnungsmittel entsprechend oben angegebener Gehalte ohne Nachteile zugegeben werden kann.

So werden z. B. bei Lagertemperaturen bis 30 °C maximal 3 %, in der Regel nur 1 - 2,5 % Wirkstoffverluste an Alkalimetallsalz der 2,2-Dichlorpropion-

säure, gerechnet als Natriumsalz, pro Jahr infolge geringfügigen hydrolytischen Abbaues registriert. Bei Lagertemperaturen unter 20 °C ist bei allen pastenartigen Formulierungen eine entsprechende Wirkstoffabnahme unter 2 % zu verzeichnen. Dadurch wird die beabsichtigte arborizide Wirkung auch nach längerer Zwischenlagerung der pastenartigen Präparate nicht beeinträchtigt.

Die Pasten sind bei einem Anfangs-pH von 7,5 bis 8,5 praktisch pH-stabil. Die Stabilität der Pasten, physikalisch ein feindisperses Fest-Flüssigsystem mit Festanteilen unter 0,1 mm Durchmesser, ist derart hoch, so daß nach Lagerzeiten bei 30 °C bis zu 2 Jahren keinerlei Entmischungen oder lokale Kristallisationen beobachtet werden konnten.

Die Viskositäten der Pasten liegen in Abhängigkeit von der prozentualen Zusammensetzung o. g. Bestandteile zwischen 10 000 und 1 000 000 m Ps bei 25 °C. Im allgemeinen liegt zwischen 15 und 35 °C ein günstiges Viskositäts-Temperaturverhalten vor.

Die Formulierungen sind nicht brennbar, in bezug auf Wirkstoffgehalte nicht flüchtig und sind froststabil.

Die Pasten sind wasserlöslich, aber zugleich weitgehend regenwasserstabil.

Obwohl die erfindungsgemäßen Formulierungen keine Klebstoffe als Bestandteile enthalten, weisen sie deutliche Klebeeigenschaften auf und haften somit fest auf der entrindeten Baumoberfläche.

Trotz hygroskopischer Eigenschaften einiger Bestandteile der pastenartigen Formulierungen kommt es zu keinem unerwünschten Verlaufen der applizierten Pastemengen während der Einwirkungsdauer.

Schließlich können die pastenartigen Formulierungen in einfacher Weise in Plaste- oder lackierten Metallgebinden konfektioniert werden. Da die Dichten über 1,2 g/ml liegen, sind Verpackung und Transport als ökonomisch vorteilhaft zu beurteilen. Schließlich können die erfindungsgemäßen Formulierungen weitere o. g. Vorteile nicht negativ beeinflussende Bestandteile, wie Emulgier- und Netzmittel, Farbstoffe, organische und anorganische Salze, wie z. B. Natrium-Pyruvat, NaCl und  $\text{CaCl}_2$ , Isomere der substituierten Phenoxycarbonsäuren sowie der 2,2-Dichlorpropionsäure in Form der Alkalisalze sowie Chlorphenole und -kresole, enthalten.

Durch die erfindungsgemäße Lösung werden somit pastenartige Formulierungen mit einer Reihe wesentlicher Vorteile erhalten, welche die Lagerung, Konfektionierung, Handhabung und Anwendung in einfacher und sicherer Weise gewährleisten.

Die Herstellung der Formulierungen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 15 und 85 °C, vorzugsweise zwischen 25 und 75 °C durch intensives Vermischen der Komponenten, wobei die Reihenfolge der Komponenten beliebig erfolgen kann, Dabei können 2 oder mehrere Komponenten gleichzeitig, getrennt sowie gemeinsam als Mischung der Lösung zudosiert werden. Somit kann die Herstellung der Formulierungen in vorteilhafter Weise erfolgen.

Die folgenden Ausführungsbeispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

#### Beispiel 1

88,0 g Natriumsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure,  
40,2 g Natriumsalz der 2-Methyl-4-chlorphenoxipropionsäure, 30,2 g wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 12,1 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 18,5 g Wasser und 30,0 g Propylenglycol-1,2

werden bei 40 °C derart unter Einwirkung mechanischer Energie intensiv vermischt, so daß Feststoffanteile unter 0,1 mm Durchmesser in der Paste resultieren.

Die Paste enthält (in Gewichtsprozenten)

- 40,2 % Natriumsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure
- 18,3 % Natriumsalz der 2-(2 Methyl-4-chlorphenoxy)propionsäure
- 13,9 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- 5,5 %  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  sowie  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (als  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  gerechnet)
- 8,4 % Wasser
- 13,7 % Propylenglycol-1,2

und besitzt einen pH-Wert von 8,5.

Nach 12monatiger Lagerung bei 20 °C in einem verschlossenen Gefäß wurde ein pH-Wert von 8,0 und ein Gehalt an Natriumsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure von 39,1 % ermittelt. Anzeichen einer Phasentrennung wurden nach 12 Monaten nicht festgestellt.

#### Beispiel 2

Eine Mischung, bestehend aus 80,3 g Natriumsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure, 35,2 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 10,1 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und 2,0 g Wasser wird zusammen mit einer flüssigen Mischung, bestehend aus 42,2 g Kaliumsalz der 2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure, 13,2 g Wasser und 33,0 g Polyäthylenglycol 200 unter Einwirkung mechanischer Energie bei 55 °C zu einer pastenartigen Formulierung derart homogenisiert, so daß Feststoffanteile unter 0,1 mm Durchmesser resultieren.

Die Paste enthält (in Gewichtsprozenten)

Natriumsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure	37,2 %
Kaliumsalz der 2-(2,4-Dichlorphenoxi)propionsäure	19,5 %
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	16,3 %
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ sowie $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (als $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ gerechnet)	4,7 %
Wasser	7,0 %
PEG 200	<u>15,3 %</u>
zusammen	100,0 %

Der Anfangs-pH liegt bei 8,2.

Nach 12monatiger Lagerung in einem verschlossenen Gefäß bei 20 °C wurde ein pH von 7,7 und ein Gehalt an Natriumsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure von 36,9 % ermittelt. Nach dieser Lagerzeit wurden keinerlei Anzeichen einer Phasentrennung festgestellt.

### Beispiel 3

- 143,0 g pulverförmige Mischung, bestehend aus 88,4 Gewichtsprozent Natriumsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure, 2,5 % Wirkstoffisomere, wie z. B. Na-2-chlorpropionat, 1,5 % Natrium-Pyruvat, 2,4 % NaCl, 4,3 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 0,9 % Wasser
  - 144,3 g Lösung, bestehend aus 46,5 Gewichtsprozent Kaliumsalz der 2-(2,4-Dichlorphenoxi)propionsäure, 2,4 % Natriumsalz der 2-(2,4-Dichlorphenoxi)propionsäure, 2,4 % Wirkstoffisomere, wie z. B. Kaliumsalz der 2-(2,4-Dichlorphenoxi)propionsäure, 0,1 % NaCl, 20,8 % Wasser und 27,8 % Propylenglycol-1,2
  - 46,3 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit 0,5 % Wasseranteil
  - 21,2 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  mit 0,2 % Wasseranteil und
  - 18,0 g Dipropylenglycol mit 1,2 % Wasseranteil
- werden zusammen bei 61 °C und anschließender Abkühlung auf 23 °C unter Einwirkung mechanischer Energie zu einer gelblichen Paste mit Feststoff-

anteilen unter 0,1 mm Durchmesser homogenisiert.  
Die Dichte (20 °C) beträgt 1,55 g/cm<sup>3</sup>.

Die Paste enthält (in Gewichtsprozenten)

Natriumsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure	34,0 %
Kaliumsalz der 2-(2,4-Dichlorphenoxi)propionsäure	18,0 %
Natriumsalz der 2-(2,4-Dichlorphenoxi)propionsäure	0,8 %
Wasser	8,8 %
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14,1 %
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	5,7 %
Propylenglycol-1,2	10,8 %
Dipropylenglycol	4,8 %
Wirksstoffisomere, NaCl, Natrium-Pyruvat und Chlorphenole, zusammen	<u>3,0 %</u>
zusammen	100,0 %

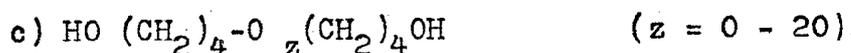
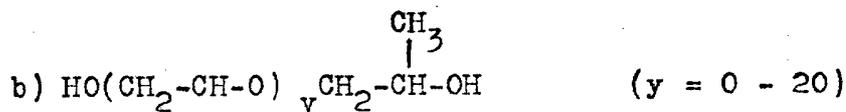
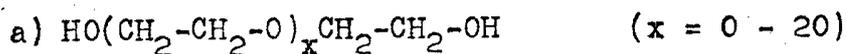
Der pH-Wert besitzt einen Wert von 8,3.

Nach 12monatiger Lagerung bei 20 °C in einem verschlossenen Gefäß wurde ein pH von 7,7 und ein Gehalt an Natriumsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure von 32,9 % ermittelt. Die Paste war noch völlig homogen.

Erfindungsansprüche

1. Arborizide Zusammensetzung, gebildet durch Haupt- und Nebenbestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß als Hauptbestandteile Alkalimetallsalze der 2,2-Dichlorpropionsäure und substituierte Phenoxycarbonsäuren in einem Gemisch mit Nebenbestandteilen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und mindestens einem wenig flüchtigen, mit Wasser zumindest teilweise mischbaren Lösungsmittel mit Flammpunkten über  $100^\circ\text{C}$  in einer wasserhaltigen Paste enthalten sind.
2. Arborizide Zusammensetzung nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumsalz der 2,2-Dichlorpropionsäure enthalten ist.
3. Arborizide Zusammensetzung nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als substituierte Phenoxycarbonsäuren 2-(2,4-Dichlorphenoxy)propionsäure, 2-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)propionsäure, 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure, 4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure sowie 4-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)buttersäure in Form ihrer Kalium- und/oder Natriumsalze sowohl als Einzelbestandteile als auch als Gemische enthalten sind.
4. Arborizide Zusammensetzung nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß 20 - 45 % in Gewichtsteilen, vorzugsweise 30 - 40 % enthalten sind.
5. Arborizide Zusammensetzung nach Punkt 3, dadurch gekennzeichnet, daß 12 - 23 % in Gewichtsteilen, vorzugsweise 15 - 20 %, gerechnet als Kaliumsalze, enthalten sind.

6. Arborizide Zusammensetzung nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Gewichtsteilen von 8 - 24 %, vorzugsweise 12 - 16 % enthalten ist.
7. Arborizide Zusammensetzung nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  in Gewichtsteilen, als  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  gerechnet, zwischen 2 und 14 %, vorzugsweise zwischen 5 und 8 %, enthalten sind.
8. Arborizide Zusammensetzung nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungsmittel, zugleich Dispergier-, Verdünnungs-, Gleit- und Frostschutzmittel gemäß allgemeiner Formeln



sowie in der Polyurethanchemie verwendete Polyätheralkohole auf Basis von Äthylenoxid und/oder Propylenoxid sowie verschiedenartigen Startsubstanzen, wie z. B. Wasser, Glycerin und Glucose mit Molmassen über 100 und OH-Zahlen über 30 einzeln oder als Gemische in Gewichtsteilen zwischen 8 und 30 %, vorzugsweise zwischen 11 und 17 %, enthalten sind.

9. Arborizide Zusammensetzung nach den Punkten 1, 5, 6, 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser, zugleich Lösungs- und Verdünnungsmittel, in Gewichtsteilen zwischen 0,1 und 17 %, vorzugsweise zwischen 3 und 12 %, enthalten ist.