



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

218 764 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 92 00428

(22) A bejelentés napja: 1986. 10. 07.

(30) Elsőbbségi adatok:

06/785,624 1985. 10. 08. US

4204/86 1986. 10. 07. HU

(51) Int. Cl.⁷

C 08 B 37/00

A 01 N 25/12

A 01 N 43/14

A 01 N 43/90

(40) A közzététel napja: 1987. 07. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 11. 28.

(72) Feltalálók:

Colegrove, George T., San Diego, Kalifornia (US)
Lindroth, Thomas A., Spring Valley,
Kalifornia (US)

(73) Szabadalmas:

MONSANTO Co., St. Louis, Missouri (US)

(74) Képviseelő:

dr. Gárdonyi Zoltánné, DANUBIA Szabadalmi
és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54)

Eljárás bipiridiniumsók alacsony viszkozitású heteropoliszacharidokkal alkotott komplexeinek előállítására és ezeket tartalmazó herbicid kompozíciók

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás bipiridiniumsók alacsony viszkozitású heteropoliszacharidokkal, például xantán-gumival, S-194 heteropoliszachariddal, guaragyantával alkotott komplexének előállítására. A találmány értelmé-

ben a heteropoliszacharidokat és bipiridiniumsókat vi-
zes oldatban összekeverik és semlegesítik, majd a kapott
komplexet szárítják. A találmány szerinti komplexek
herbicid kompozíciók hatóanyagaként alkalmazhatók.

A találmány tárgya eljárás bipiridiniumsók alacsony viszkozitású heteropoliszacharidokkal alkotott komplexeinek előállítására és ezeket tartalmazó herbicid kompozíciók.

A kvaterner bipiridiniumsók, mint például a 4 118 218 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetettek, hasznos herbicid tulajdonságú vegyületek. Ezek közül a paraquatot (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinium-diklorid) és a diquatot (6,7-dihidropirido [1.2-a; 2'.1'-c] pirazindium-dibromid) használják legáltalánosabban. Ezek a vegyületek általában oldatban kerülnek forgalomba. Nem jártak eddig sikerrel azok a kísérletek, amelyek ezen sók szabadon folyó nedvesíthető por formában történő előállítását célozták. A 2 100 603 számú nagy-britanniai szabadalmi leírás nedvesíthető porkészítményt ismertet, amelyben por alakú kalcium-szilikátot használnak hordozóként. JP 56152401 (Asahi Chemical) por alakú készítményt ismertet, amely nátrium-, magnézium- stb. -szulfátokat, csomósodásgátló anyagot, például fehér szenet, bóraxot, szilikagélt stb.-t tartalmaz. A 4 118 218 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás eljárást ismertet granulált herbicid kompozíciók előállítására, amely szerint bipiridinium kvaterner sóinak vizes oldatát semleges hordozóra, előnyösen kalcium- vagy nátrium-kloridra viszik fel. Ebben a leírásban több nagy-britanniai és japán szabadalmi leírásra hivatkoznak, amelyek szerint szilárd herbicid kompozíciót lehet előállítani. Ezek közül a kompozíciók közül egyik sem sikeres kereskedelmileg. Az ismert kompozíciók általában a hatóanyagra nézve nem elég tömények vagy nem kellően hidratáltak, vagy kikristályosodásuk nincs gátolva, így a száraz porok a kereskedelmi lánc során károsodhatnak. A kristályosodás a herbicid bipiridiniamsók vizes oldatának szárítása során következik be. A kristályok ezen sók száraz kompozícióiban is megjelennek.

Kísérleteink során úgy találtuk, hogy ha olyan szilárd herbicidkészítményekben, amelyek a bipiridiniamsókat nagy koncentrációban tartalmazzák, nagyon kis viszkozitású heteropoliszacharidokat alkalmazunk, a kompozíciók nem mutatnak felületi kikristályosodást.

A találmány tárgya tehát eljárás bipiridiniamsók alacsony viszkozitású heteropoliszacharidokkal alkotott komplexeinek előállítására.

Bipiridiniamsóként alkalmazhatunk például:

- 1,1'-etilén-2,2'-bipiridinium-dibromidot,
- 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinium-dikloridot,
- 1,1'-di-(2-hidroxi-etil)-4,4'-bipiridinium-dikloridot,
- 1,1'-bisz-(3,5-dimetil-morfolino-karbonil-metil)-4,4'-bipiridinium-dikloridot,
- 1-(2-hidroxi-etil)-1'-metil-4,4'-bipiridinium-dikloridot,
- 1,1'-di-(karbamoil-metil)-4,4'-bipiridinium-dikloridot,
- 1,1'-bisz-(N,N-dimetil-karbamoil-metil)-4,4'-bipiridinium-dikloridot,
- 1,1'-bisz-(N,N-dietil-karbamoil-metil)-4,4'-bipiridinium-dikloridot,
- 1,1'-di-(piperidino-karbonil-metil)-4,4'-bipiridinium-dikloridot,

1,1'-diacetonil-4,4'-bipiridinium-dikloridot,
1,1'-di-(etoxi-karbonil-metil)-4,4'-bipiridinium-dibromidot

vagy 1,1'-diállil-4,4'-bipiridinium-dibromidot.

- 5 Ezek közül különösen az 1,1'-etilén-2,2'-bipiridinium-dibromid és az 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinium-diklorid előnyös.

Alacsony viszkozitású poliszacharidként például alacsony viszkozitású xantángumi, alacsony viszkozitású S-194 heteropoliszacharid és alacsony viszkozitású guargyanta vagy ezek elegye alkalmazható. Alacsony viszkozitású xantángumin és S-194 heteropoliszacharidon olyan anyagokat értünk, amelyeknek viszkozitása 15–300 mPa·s (5 tömeg%-os oldatban, Brookfield LVT viszkoziméterben 25 °C-on 60 fordulat/perc értéknél, 2-es orsóval mérve). A viszkozitás előnyösen 200–300 mPa·s. Alacsony viszkozitású guargyantan olyan anyagot értünk, amelynek viszkozitása 15–100 mPa·s, 5 tömeg%-os oldatban, a fenti módon mérve. A viszkozitás előnyösen 50–100 mPa·s.

Az alacsony viszkozitású heteropoliszacharidok különféle módszerekkel állíthatók elő. Egy módszer szerint hidrogén-peroxidot használhatunk a Fenton-féle reagenshez hasonló kikészítésben. Ez a készítmény 0,15–0,25 tömeg% H₂O₂-ot, 0,05 tömeg% FeSO₄-ot és 0,10 tömeg% EDTA-t etilén-dinitrilo-tetraecetsav-tetranátrium-sót tartalmaz. Ezzel a készítménnyel 10 tömeg%-os guargyanta 10 000 mPa·s-nél nagyobb viszkozitása (4-es orsóval, 60 fordulat/perc) 15 perc alatt 60 °C-on mintegy 150 mPa·s-re csökkenthető. Xantángumi 4 tömeg%-os oldata 5000 mPa·s-ról 20 mPa·s-re csökkenthető 30 perc alatt 60 °C-on. A degradálás sebessége a peroxid koncentrációjával és a hőmérséklettel arányos. A szükséges peroxidmennyiség a gyanta szennyezettségével növekszik.

A guargyanta enzimekkel is degradálható. Így például 0,1 tömeg% hemicelluláz 5,0 pH-nál a guargyanta 10 tömeg%-os szuszpenziójának 10 000 mPa·s viszkozitását 50 °C-on 48 óra alatt 280 mPa·s-ra csökkenti.

Hasonló enzim a galaktomannáz. A hemicelluláz és a galaktomannáz a kereskedelembe kaphatók.

A degradálást követően az alacsony viszkozitású poliszacharidok kinyerhetők az oldatból 2–3 térfogatrésnyi izopropanollal kicsapva, majd szárítva és őrölve.

A találmány értelmében a bipiridiniamsók és poliszacharidok reagáltatásával komplexet képezünk. A találmány szerinti eljárásban, amikor nagyon gyors hidratációra van szükség, előnyösen nagyon kis viszkozitású heteropoliszacharidot használunk. Amikor lassabb hidratáció is megfelel, akkor magasabb viszkozitású heteropoliszacharid is használható. A bipiridiniamsó és a poliszacharid komplexét úgy készítjük, hogy a bipiridiniamsót keverjük a poliszachariddal, és a kapott keveréket semlegesítjük. Különböző módszerek szerint járhatunk el, így például réteggglomeráció, dobszárítás, kemencében történő szárítás, a poliszacharidok permeteztetve szárítása, fluidágyas agglomerációs szárítás, a bipiridinium-poliszacharid-oldat kicsapása, extrudálás. A semlegesítéskor előnyösen lúggal kezeljük a bipiridinium-poliszacharid elegyet, mérjük a pH-t, és kívánt

esetben további pH-beállítást végzünk. Úgy is eljárhatunk, hogy az előre meghatározott mennyiségű lúgoldatot a bipiridiniumsóhoz vagy a poliszacharidhoz hozzáadjuk a keverés előtt. Lúgként használhatunk ammóniát, ammónium-hidroxidot, nátrium-hidroxidot vagy kálium-hidroxidot. Az eljárást részletesebben a példákban ismertetjük. A megadott értékeken kívül, a szemcseméret, szárítási hőmérséklet és idő, komponensek koncentrációja stb. szempontjából számos variáció lehetséges, amelyek még az oltalmi körbe tartoznak.

Réteggglomeráció

A porított poliszacharidot réteggglomerátorba helyezzük, amelyben a száraz poliszacharidból fluidágyat alakítunk ki. A mozgó poliszacharid fluidágyra bipiridiniumsó vizes oldatát permetezzük, így a poliszacharid port granulátumokká agglomeráljuk. A permetezést olyan fűvóka segítségével végezzük, amely 500 mikrométeres cseppecskéket képez. Amikor a poliszacharidot agglomeráltuk, és az összes bipiridiniumsót rápermeteztük, az agglomerátumot ammóniával kezeljük a pH 7,0–8,0 értékre történő beállítása érdekében a nedves granulátumon. A komplex granulátumot fluidágyas szárítóban szárítjuk 120 °C belépő hőmérséklettel 10 percig. Így szabadon folyó granulátumot kapunk, amely a herbicid hatóanyagot nagy koncentrációban tartalmazza. A módszert a kereskedelemben kapható Ferrotech Pan Agglomerator FC 016–02 modellszámú készülékben (Ferrotech Co., Wyandotte, Michigan, Amerikai Egyesült Államok) hajtjuk végre.

Dobszárítás

A poliszacharidot 10 percig keverjük bipiridiniumsó-oldattal. Az oldatot azután ammóniagázzal vagy 28 térfogat%-os ammónium-hidroxiddal kezeljük. A kapott anyag viszkózus, pasztaszerű folyadék. 15 percig tartó további keverés után a komplexet szokásosan dobszárítón szárítani lehet.

Kemencében történő szárítás/permeteztetve szárítás

Ha a rendszerben nagyobb mennyiségű víz van, dobszárítás helyett kemencében történő szárítást vagy permeteztetve szárítást végezhetünk szokásos módszerekkel.

Kicsapásos szemcsésítés

A poliszacharidot 10 percig keverjük a bipiridiniumsó-oldattal. Az elegyet ammóniagázzal vagy 28 térfogat%-os ammónium-hidroxiddal kezeljük. A kapott komplexet lassan 130 °C-ra melegítjük, mialatt a víz 34 tömeg%-át elpárologtatjuk. Ezt a forró tömény folyékony komplexet azután hidegen (5 °C) olyan oldószerbe cseppentjük, amely nem oldja sem a poliszacharidot, sem a bipiridiniumsót, így a komplex kemény gyöngy formájában megszilárdul. Az oldószert azután ledesztilláljuk.

Extrudálás

A poliszacharidot a bipiridiniumsó-oldathoz adjuk, és a poliszacharid diszpergálódásáig keverjük. Az elegyet azután ammóniagázzal vagy ammónium-hidroxid-oldattal kezeljük, és 70 °C-ra melegítjük. A keverést még 30 percig folytatjuk, majd a forró elegyet extruderbe helyezzük, ahol szobahőmérsékletre hagyjuk lehűlni. A komplex ezután gyöngy vagy csik formájában extrudálható.

A fenti módszerekkel nagy koncentrációjú bipiridiniumsót tartalmazó komplex állítható elő (14–55 tömeg% a kationra nézve). Ha kis viszkozitás poliszacharidot használunk, ezek a komplexek könnyen oldódnak vízben. Ha nincs szükség gyors oldódásra, nagyobb viszkozitású poliszacharid is használható. A feloldott komplex szokásos permetezőkészülékkel kihordható.

A találmány tárgya továbbá a fenti komplexeket tartalmazó herbicid kompozíciók. Ezek például szilárd herbicidkészítményként készíthetők el, amely 5–55 tömeg% hatóanyagot tartalmaz (a kationra számítva), olyan hígítószer felhasználásával, amely hideg vagy meleg vízben nagyon jól oldódik, és amely a bipiridiniumsóval nem reagál. Ilyen hígítószerek például a mono- és dipentózok és hexózok, például a glükóz, fruktóz, arabinóz, mannóz, gulóz, ribóz, xilóz, maltóz, laktóz, szacharóz, szervesetlen sók, például NaCl, KCl, K₂HPO₄, KHSO₄, NH₄Cl, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, MgSO₄, MgCl₂. Ezek a hígítóanyagok adagolhatók a komplexképzés előtt vagy után és a komplex szárítása előtt vagy után. Előnyösen a komplexképzés után és a szárítás előtt adagoljuk a hígítóanyagokat.

A találmány szerinti poliszacharid/bipiridiniumsó komplexek előnyös tulajdonságaival más keverékek vagy komplexek nem rendelkeznek. A következő komponenseket paraquatall kombinálva vizsgáltuk.

	Eredmények
1. Keményítő kopolimerek (3 955 099 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalom)	A paraquatot abszorbeáltuk, de mintegy 10% permanensen megkötődött a polimerhez, és így rontotta a herbicid hatást.
2. Mikrokrisztályos cellulóz (Avicel 101)	Nem oldódott és magába szívta a paraquatot.
3. Diatómaföld	Nem abszorbeálta a paraquatot.
4. Hideg vízben oldható tamarindgyanta (11 951 számú európai szabadalom)	A paraquat abszorbeálódott, de kikristályosodott a részecskék felületén.
5. Szilárd poliakrilát (Acrysol/RM-4)	A kristályok növekedtek.
6. Nátrium-lignoszulfonát	Reagált a paraquatall, de oldhatatlan csapadékot képzett.
7. Karboxi-metil-cellulóz (Drispac Super Low)	Abszorbeálta a paraquatot, de kristályok képződtek a felületén.
8. Gumiarábikum	A kristályok növekedtek és kicsi volt az oldhatóság.

A találmány szerinti komplexek előnyösen nem képeztek flokkulomot, amikor kemény vízben oldottuk. A flokkuláció vagy a szemcsés anyagok eltömíthetik a permetezőfűvókákat, így a xantángumit vagy guargyantát célszerű tisztítani. Tisztítást végezhetünk enzimes kezeléssel, szűréssel stb. Ezek a módszerek jól ismer-

tek a heteropoliszacharidok előállítására. Tisztított termékek kereskedelemben is kaphatók, például KELTROL® T, tisztított xantángumi.

A bipiridiniumsók herbicidként való felhasználása jól ismert. A találmány szerinti eljárással előállított szilárd komplexek feloldva herbicidként a bipiridiniumsók használói által ismert mennyiségben, kombinációkban, készülékekben, módszerekkel stb. használhatók.

A találmány szerinti eljárást a következő példákkal szemléltetjük, a korlátozás szándéka nélkül.

A viszkozitást minden esetben Brookfield LVT viszkoziméterrel 25 °C-on mértük.

1. példa

A. Kis viszkozitású xantángumi

Körülbelül 4 tömeg% xantángumit tartalmazó, 6000 mPa·s viszkozitású (4-es orsó, 60 fordulat/perc) 378,5 l mennyiségű xantángumi fermentlevet proteolitikus enzimmel kezelünk az oldat tisztítása érdekében. A xantángumi tömegére számítva 0,05% lizozimot adunk a fermentléhez, és két óra hosszat reagáltatjuk. Ezután 0,5 tömeg% HT Proteolitic 200-t (Miles Labs) adunk hozzá, és négy óra hosszat reagáltatjuk.

A fermentlét ezután 50 °C-ra melegítjük, és 0,05 tömeg% FeSO₄-ot, 0,10 tömeg% tetranátrium-EDTA-t adunk az oldathoz. Ezután hozzáadunk 3,2 l 11,67 tömeg%-os hidrogén-peroxidot három részletben két óra alatt. A viszkozitás 80 mPa·s-re csökken (2-es orsó, 60 fordulat/perc), ekkor a fermentlét 26,6 °C-ra hűtjük, és a pH-t 7,5-re állítjuk be hígított kálium-hidroxiddal. A xantángumit kicsapjuk izopropanollal, megszáritjuk, és 0,177 mm szemcseméretre őrljük.

B. Bipiridinium-komplex

Száraz paraquatkomplexet készítünk az előbb xantángumi felhasználásával a következő összetétellel:

90,0 tömeg% Paraquat 3S oldat (Chevron Chemical)

8,9 tömeg% kis viszkozitású xantángumi

1,1 tömeg% 28 tömeg%-os ammónium-hidroxid

A xantángumit feloldjuk a paraquatoldatban, majd hozzáadjuk az ammónium-hidroxidot. 30 percig keverjük, majd dobszáritón megszáritjuk, megőröljük, és 0,59–1,68 mm között szétválasztjuk. Az így kapott száraz paraquat szabadon folyó termék, amely 50 tömeg% paraquatkationt tartalmaz, 0,50 g ilyen anyag 250 ml 342 ppm-es kemény vízben feloldva egy percnél rövidebb idő alatt oldódik. 250 ml 500 ppm-es kemény vízben az oldhatóság 70 másodperc, az alkalmazási 0,1 tömeg% kationkoncentrációnál. 1,0 tömeg%-os alkalmazási koncentrációnál 250 ml 500 ppm-es kemény vízben oldva az oldhatóság 90 másodperc. Flokkuláció ezeknél az oldatoknál nem figyelhető meg.

2. példa

Száritott xantángumit tartalmazó készítmény

Vízben feloldunk 0,05 tömeg% ferro-szulfátot és 0,10 tömeg% Na₄EDTA-t, majd 5,0 tömeg% 1. példa A. lépés szerinti előállított, enzimmel kezelt xantángumit és 0,15 tömeg% hidrogén-peroxidot. Az oldatot 75 percig 75 °C-on melegítjük, mialatt a viszkozitás 7500 mPa·s-ről (4-es orsó, 60 fordulat/perc) 35 mPa·s-re (1-es orsó,

60 fordulat/perc) csökken. Az oldatot lehűtjük, izopropanollal kicsapjuk, szárítjuk, és 0,177 mm szemcseméretre őrljük.

A szilárd paraquatkomplex előállítását az 1. példa B. lépése szerint végezzük. A komplex 250 ml 342 ppm-es kemény vízben 45 másodperc alatt oldódik 0,1 tömeg% koncentrációnál, és 250 ml 500 ppm-es kemény vízben két perc alatt 1,0 tömeg% koncentrációnál. Flokkuláció nem figyelhető meg.

3. példa

Tisztított guargyantát tartalmazó készítmény

0,05 tömeg% ferro-szulfátot, 0,10 tömeg% Na₄EDTA-t és 0,20 tömeg% hidrogén-peroxidot vízszűrőkeverővel feloldunk vízben. Tisztított guargyantát [amelyet úgy készítünk, hogy 0,3 tömeg%-os oldatot hidrogén diatómaföldön szűrünk, és IPA-val (izopropilalkohol) kicsapunk] száraz por formájában adagolunk 10 tömeg% végső koncentrációig. A hőmérsékletet 60 °C-on tartjuk, így a viszkozitás 15 perc alatt 10 000 mPa·s-ről (4-es orsó, 60 fordulat/perc) 150 mPa·s-re (2-es orsó, 60 fordulat/perc) csökken. Az oldatot lehűtjük, és izopropanollal kicsapjuk, szárítjuk, és 0,42 mm szemcseméretre őrljük.

A degradált guargyantából ezután az 1. példa B. lépése szerinti módon száraz paraquatkomplexet készítünk. A komplex 250 ml 342 ppm-es kemény vízben két perc 10 másodperc alatt oldódik, flokkuláció nélkül.

4. példa

Tisztított xantángumi és tisztított guargyanta keverékét tartalmazó készítmény

Az 1. és 3. példa szerint előállított száraz tisztított xantángumi és száraz tisztított guargyanta 1:1 arányú keverékéből 30 g-ot feloldunk 560 g 70 °C-os, 0,4 g EDTA-t és 0,1 g ferro-szulfátot tartalmazó vízben. Ezután hozzáadunk 25 g 3 tömeg%-os hidrogén-peroxidoldatot részletekben 45 perc alatt. 60 perc alatt a viszkozitás 10 000 mPa·s-nél nagyobb értékről (4-es orsó, 60 fordulat/perc) 85 mPa·s-re (2-es orsó, 60 fordulat/perc) csökken, ekkor a gyantát izopropanollal kicsapjuk, szárítjuk, és 0,177 mm szemcseméretre őrljük.

Száraz paraquatkomplexet készítünk a keverékből az 1. példa B. lépése szerinti módon. A száraz paraquatkomplex 250 ml 342 ppm-es vízben oldva 44 másodperc alatt oldódik 0,1 tömeg% koncentrációnál, és 68 másodperc alatt 1,0 tömeg% koncentrációnál. Flokkuláció nem figyelhető meg, még 24 órás állás után sem. Keverék készíthető a gyantákból külön-külön. Mivel mindkét készítmény hatásos, a gyanták keverékének bármilyen arányú elegye lehetséges.

5. példa

A gyanták viszkozitásának az oldhatóságára gyakorolt hatása

A gyanták viszkozítása a paraquatkomplex oldhatósági arányának meghatározása szempontjából lényeges. Az alábbi, 5–1. táblázat mutatja ezt a hatást. A xantángumit az 1. példa szerinti módon különböző viszkozításokig degradáltuk, és paraquatkomplexet készítet-

tünk. A komplex oldhatóságát 250 ml, 342 ppm keménységet tartalmazó vízben határoztuk meg.

5-1. táblázat

Minta	Viszkozitás (5%) mPa·s	Paraquatkomplex oldhatósági ideje
1.	35	43 s
2.	80	45 s
3.	140	68 s
4.	290	173 s

6. példa

Ultraszűrővel kezelt, alacsony viszkozitású xantángumit tartalmazó fermentlé

A. Alacsony viszkozitású xantángumi

4 tömeg% xantángumit tartalmazó fermentlé viszkozitását az 1. példa A. lépésében ismertetett módon, fémkatalizátor jelenlétében, hidrogén-peroxid segítségével csökkentjük. A gyantát kicsapjuk, és megszáritjuk. Ezután 5 tömeg%-osra rekonstituáljuk, az oldat viszkozitása 110 mPa·s (4-es orsó, 60 fordulat/perc).

Az oldatot nyomás alatti ultraszűrésnek vetjük alá, 18 000 molekulatömegig átengedő membránon, addig cirkuláltatjuk, míg 30 tömeg% szárazanyag-tartalmat nem érünk el. A koncentrált fermentlé viszkozitása 2000 mPa·s (4-es orsó, 60 fordulat/perc), és pH-ja 5,0.

B. 1 : 10 arányú paraquatkomplex készítmény

Az előbbi xantángumi felhasználásával száraz paraquatkomplexet készítünk a következő összetétellel:

75,2 tömeg% Paraquat 3S oldat

23,9 tömeg% koncentrált fermentlé

0,9 tömeg% 28 térfogat%-os NH₄OH-oldat

A három komponens összekeverjük, és még 5 percig keverjük. Az elegyet ezután 112,7 °C felületi hőmérsékletnél dobszáritón száritjuk, megőröljük, és 0,59–1,68 mm-re osztályozzuk. A száraz komplexben nincsenek kristályok.

0,50 g komplex 250 ml 342 ppm keménységű vízben 64 másodperc alatt, 5,0 g komplex 250 ml 500 ppm keménységű vízben 71 másodperc alatt oldódik.

7. példa

Herbicidként való alkalmazás

1,7 mg kationnak megfelelő mennyiségű paraquatot 0,07 m² St. Augustine fűvet permetezzük. Ugyanilyen felületű és ugyanilyen fűvet 1,7 mg kationnak megfelelő mennyiségű, az 1. példa szerint előállított xantángumi-paraquat komplexszel permetezzük. Három napig napsütésnek kitett fűfelületek mindkét esetben megbarnultak és kiszáradtak, ami a komplex herbicid hatékonyságának megmaradását bizonyította.

8. példa

Szemcsésítés

Az 1. példa B. lépése szerinti szilárd paraquatkomplexet állítjuk elő, azzal a különbséggel, hogy a folyékony komplexet 130 °C-ra melegítjük, kondenzáljuk, és Cyclosol 52 (Shell Chemical gyártmány) oldószerbe

csepegtetjük. A nem oldó folyadékot fluidágyas szárítóban 48,9 °C-on 10 perc alatt lepároljuk. A kapott szemcséket 4–12 mm-re osztályozzuk. A komplex 250 ml 342 ppm keménységű vízben 90 másodperc alatt oldódik 0,1 tömeg% koncentrációnál. A szemcsék felületén nem figyelhető meg kristályosodás. Az oldatban nem figyelhető meg flokkuláció.

9. példa

Extrudálás

Készítmény:	tömeg%
Diquat HA (29,1 tömeg%-os oldat) (Zeneca Agrochemicals gyártmánya)	87,9
Alacsony viszkozitású xantángumi	11,0
NH ₄ OH (30 térfogat%-os oldat)	1,1

Módszer:

A xantángumit addig keverjük a diquatoldatban, míg jól diszpergálódik. Ezután hozzáadjuk a vizes ammóniát, és szintén jól elkeverjük. Az elegyet keverés közben 70 °C-on melegítjük 30 percig, ezután a forró elegyet extruderbe helyezük, és szobahőmérsékletre hagyjuk lehűlni, így komplex képződik, amelyet nem tapadó felületre extrudálunk, és 10–12 tömeg% nedveségtartalomig száritunk.

25 Kísérleti eredmények:

	2 mm-es szemcsék	2,54 cm-es standardok
Oldhatóság	65 s	47 s
Megjelenés	nincs kristály	nincs kristály
Porzás	nyomokban	nyomokban

10. példa

S-194-et tartalmazó készítmény

60 °C-on 5 tömeg% S-194-t, 0,05 tömeg% FeSO₄-ot és 0,15 tömeg% EDTA-t tartalmazó oldatot készítünk Waring-keverőben, ehhez hozzáadjuk 3,0 tömeg% hidrogén-peroxidot a S-194 tömegére számítva. Az oldatot 60 percig 60 °C-on tartjuk, mialatt a viszkozitás 10 000 mPa·s fölötti értékről (4-es orsó, 60 fordulat/perc) 80 mPa·s-re (1-es orsó, 60 fordulat/perc) csökken. Az oldatot ezután lehűtjük, izopropanollal kicsapjuk, száritjuk és megőröljük.

45 Szilárd paraquatkomplexet készítünk az 1. példa B. lépése szerint. Az S-194-t tartalmazó komplex 342 ppm keménységű vízben 297 másodperc alatt oldódik, és nincs benne szabad paraquatkristály.

11. példa

Szabadon folyó Arbotect®

Arbotect® 20S (Gilmore Marketing & Development, Inc. gyártmánya) fungicid [26,6 tömeg%-os 2-(4-tiazolil)-benzimidazol-hipofoszfát-oldat] 80 tömeg%-os száraz, vízben oldható termék alakítunk alacsony viszkozitású xantángumi segítségével.

Készítmény:

188,0 g Arbotect® 20S

8,3 g alacsony viszkozitású xantángumi (90 tömeg% szilárdanyag-tartalom)

Módszer:

A fenti két anyagot két óra hosszat keverjük. Az elegyet dobszárítón 8,0 tömeg% nedvességtartalomig szárítjuk, megőröljük, és 0,84–1,68 mm-re osztályozzuk.

Vizsgálat:

1 g száraz terméket 100 ml 342 ppm keménységű vízhez adunk enyhe keverés közben.

Oldhatóság:	198 s
Nedvesedés:	kitűnő
Oldhatatlan maradék:	nincs
Megjelenés:	nagyon enyhén homályos.

12. példa**Xantángumi peszticidekben – réteggglomeráció**

Alacsony viszkozitású xantángumit alkalmazunk száraz, szabadon folyóként és tiabendazol tartalmozó készítmény kötőanyagaként.

Tömeg%	I. készítmény Kén	Tömeg%	II. készítmény TBZ
90,0	kénpor	91,0	TBZ por
2,0	Morwer EFW (Witco Coop. gyártmánya) felületaktív anyag, nedvesítőszert	1,0	Morwet EFW
1,0	Tamol SN (BASF gyártmánya), diszpergálószert, felületaktív anyag	1,0	Tamol SN
2,0	Morwet D-425 (Witco Corp. gyártmánya), diszpergálószert, felületaktív anyag	2,0	Morwet D-425
5,0	xantángumi	5,0	xantángumi
100,0		100,0	

Módszer:

A száraz komponenseket egyenletesen elkeverjük, és a keveréket vízpermet segítségével szemcsésítjük. A szemcséket 70 °C-on, 30 percig fluidágyas szárítóban szárítjuk, és 0,59–1,68 mm-re osztályozzuk.

Eredmények:

	I. készítmény	II. készítmény
Szételési arány	93 s	100 s
Nedvesedés	65 s	8 s
Porképződés	4 tömeg%	5 tömeg%

13. példa**Ammónium-klorid töltőanyag****Készítmény:**

Paraquat CL2 oldat (362 g/l kation) (Zeneca Agrochemicals gyártmánya)	319,4 g
Alacsony viszkozitású xantángumi	30,0 g
NH ₄ OH (30 térfogat%-os oldat)	2,0 g
NH ₄ Cl	268,0 g

Módszer:

A paraquatoldathoz keverés közben hozzáadjuk a NH₄OH-ot és jól összekeverjük. Ezután hozzáadjuk a xantángumit és 10 percig keverjük. Nagy nyírési erő mellett további 10 percig keverjük. 75 °C-ra melegítjük, és erős keverés közben lassan hozzáadjuk a NH₄Cl-ot. Az elegyet újra 75 °C-ra melegítjük, és itt tartjuk 30 percig, majd 120 °C felületi hőmérsékletnél dobszárítón megszáritjuk, megőröljük, és osztályozzuk. 20 tömeg% paraquatkationt tartalmazó, 10 tömeg% nedvességtartalmú anyagot kapunk.

Vizsgálat:

Megjelenés: nem kristályos szerkezet, sárgásbarna szín, nem morzsolódó szemcsék.

15 Oldhatóság: 300 ppm keménységű vízben 30 s.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

20 1. Eljárás herbicid hatású bipiridiniumsó és alacsony viszkozitású heteropoliszacharid 14–55 tömeg%-os komplexének előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a bipiridiniumsót és a heteropoliszacharidot vizes oldatban összekeverjük és semlegesítjük, majd a kapott komplexet megszáritjuk.

25 2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy bipiridiniumsóként

1,1'-etilén-2,2'-bipiridinium-dibromidot,
1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinium-dikloridot,
30 1,1'-di-(2-hidroxi-etil)-4,4'-bipiridinium-dikloridot,
1,1'-bisz-(3,5-dimetil-morfolino-karbonil-metil)-4,4'-bipiridinium-dikloridot,

1-(2-hidroxi-etil)-1'-metil-4,4'-bipiridinium-dikloridot,
1,1'-di-(karbamoil-metil)-4,4'-bipiridinium-dikloridot,

35 1,1'-bisz-(N,N-dimetil-karbamoil-metil)-4,4'-bipiridinium-dikloridot,

1,1'-bisz-(N,N-dietil-karbamoil-metil)-4,4'-bipiridinium-dikloridot,

1,1'-di-(piperidino-karbonil-metil)-4,4'-bipiridinium-dikloridot,

40 1,1'-diacetil-4,4'-bipiridinium-dikloridot,
1,1'-di-(etoxi-karbonil-metil)-4,4'-bipiridinium-dibromidot vagy

1,1'-diállil-4,4'-bipiridinium-dibromidot

45 alkalmazunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szárítást dobszárítón, szárítókemencében, szemcsésítéssel, permeteztetve vagy extrudálással végezzük.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a heteropoliszacharid és bipiridiniumsó agglomerációjával létrehozott elegyet ammóniával semlegesítjük.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy heteropoliszacharidként xantángumit használunk, amelynek viszkozitása 5 tömeg%-os oldatban

55 200–300 mPa·s.

6. Herbicid kompozíció, *azzal jellemezve*, hogy töltőanyagként mono- vagy dipentózt vagy -hexózt vagy szervesetlen sókat és hatóanyagként egy, az 1. igénypont szerinti eljárással előállított bipiridiniumsó-komplexet tartalmaz 5–55 tömeg% bipiridiniumsó töménységben.