

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 163704 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3629/85

(51) Int.Cl.5

A 01 N 43/90

(22) Indleveringsdag: 09 aug 1985

A 01 N 25/14

(41) Alm. tilgængelig: 11 feb 1986

(44) Fremlagt: 30 mar 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 10 aug 1984 US 639895 24 dec 1984 US 685809

(71) Ansøger: *MERCK & CO. INC.; P.O. Box 2000; Rahway; New Jersey 07065-0907, US

(72) Opfinder: George T. *Colegrove; US, Thomas A. *Lindroth; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Faste præparater af bipyridiniumsalte til anvendelse som herbicider og fremgangsmåde til fremstilling af sådanne præparater

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 2979499, 4226855

Andre publikationer: Pesticide Science 9, pp 425-433 (1978)

(57) Sammen drag

3629-85

De faste komplekser af bipyridiniumsalte og algin fremstilles i form af tørre, frit strømmende, befugtelige pulvere med disses kendte fordele. Dette har hidtil ikke været muligt i forbindelse med disse komplekser.

Opfindelsen angår et fast herbicidit præparat af quaternært bipyridiniumsalt og alginsyre eller salte deraf, samt en fremgangsmåde til fremstilling af præparaterne.

5 Quaternære salte af bipyridinium (også kendt som bipyridylum), såsom dem, der er kendt fra US patentskrift nr. 4 118 218, er nyttige herbicide forbindelser. Blandt disse er paraquat (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium-dichlorid) og diquat (6,7-dihydrodipyrido (1.2-a; 2'.1'-c) pyrazinedium-dibromid) de almindeligst anvendte. Disse forbindelser sælges typisk kommercielt som vandige blandinger. Det har vist sig, at forsøg på at fremstille frit strømmende, befugtelige pulverformuleringer af disse salte ikke har frembragt gode resultater. GB patent nr.

10 2 100 603 beskriver befugtelige pulverblandinger, der gør brug af pulverformet calciumsilicat som bærer. J5 6152-401 (Asahi Chemical) beskriver pulverformede blandinger omfattende uorganiske sulfatsalte af natrium, magnesium, osv., og anti-kagedannende midler, såsom hvidt carbon, borax, silicagel, osv. US 4 118 218 beskriver en fremgangsmåde til fremstilling af granulære herbicide blandinger, der omfatter, at man på inerte bærere, fortrinsvis calcium- eller natriumchlorid, deponerer en vandig opløsning af de quaternære salte af bipyridinium. Dette

20 patent refererer også til forskellige japanske og engelske patentansøgninger, der beskriver faste, herbicide blandinger. Ingen af disse blandinger har været anvendt med godt resultat i kommerciel henseende. Generelt har de kendte materialer ikke været tilstrækkeligt koncentreret hvad angår aktive bestanddele. De kendte første bipyridinium præparater har enten ikke hydratiseret på passende måde eller de har ikke forhindret krystallisation af den aktive bestanddel. Quaternære salte af bipyridinium kan være meget ubehagelige at komme i kontakt

30 med, idet de blandt andet kan virke hudætsende. De kendte faste præparater repræsenterer således et potentielt risikomoment for de mennesker der håndterer de tørre pul-

35

vere.

Fra Pesticide Science 9, 1978, pp 425-433 kendes en metode til behandling af vandarealer med diquat-dibromid, hvor man tilsætter 100 g diquat-dibromid til en opløsning af 30 g natriumalginat og 2 g calciumcitrat-tetrahydrat. En del af natriumalginatet reagerer med calciumionerne til calciumalginat. Denne blanding ekstruderes ud i vandet i fine strenge, som har en klæbrig overflade, hvorved de hænger fast i væksterne i vandet og gradvist afgiver diquatet.

Ovennævnte metode virker rimeligvis godt i forhold til de øvrige kendte metoder til herbicid behandling af vandarealer, idet vandstrømmen ikke så let udvasker herbicidet. Den pastaagtige herbicidformulering kan dog kun benyttes til behandling af vandarealer, da den ellers er umulig at administrere.

Der er således behov for et fast bipyridiniumsalt-herbicid produkt med en effektiv koncentration af bipyridiniumsalt uden at dette salt dog udkrystalliserer.

Det har nu overraskende vist sig, at man kan fremstille herbicide præparater af i høj grad koncentreret fast bipyridiniumsalt og som ikke udviser nogen overfladekrystallisation ved at blande alginsyre eller salte deraf med bipyridiniumsalte, neutralisere blandingen til dannelsen af et kompleks, og ved derpå at tørre.

Præparaterne ifølge opfindelsen er faste, herbicide komplekser af quaternære salte af bipyridinium og alginsyre eller salte deraf omfattende 14-52 vægt-% bipyridiniumsalt, beregnet som kation. Fortrinsvis anvendes alginsyre, især med lav viskositet (under 20 cP, 10% opløsning). Bipyridiniumsaltet vælges fortrinsvis blandt:

- 1,1'-ethylen-2,2'-bipyridinium-dibromid,
 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridylium-dichlorid,
 1,1'-di-2-hydroxyethyl-4,4'-bipyridylium-dichlorid,
 1,1'-bis-3,5-dimethylmorpholinocarbonylmethyl-4,4'-bipy-
 5 ridylium-dichlorid,
 1-(2-hydroxyethyl)-1'-methyl-4,4'-bipyridylium-dichlorid,
 1,1'-di-carbamoylmethyl-4,4'-bipyridylium-dichlorid,
 1,1'-bis-N,N-dimethylcarbamoylmethyl-4,4'-bipyridylium-
 dichlorid,
 10 1,1'-bis-N,N-diethylcarbamoylmethyl-4,4'-bipyridylium-di-
 chlorid,
 1,1-di-(piperidinocarbonylmethyl)-4,4'-bipyridylium-di-
 chlorid,
 1,1'-diacetonyl-4,4'-bipyridylium-dichlorid,
 15 1,1'-diethoxycarbonylmethyl-4,4'-bipyridylium-dibromid
 eller
 1,1'-diallyl-4'-bipyridylium-dibromid.

Blandt disse foretrækkes især 1,1'-ethylen-2,2'-bipyridy-
 20 lium-dibromid og 1,1'-4,4'-dimethyl-bipyridylium-dichlo-
 rid.

Præparaterne ifølge opfindelsen fremstilles ved at omsæt-
 te bipyridiniumsaltene med alginsyre eller saltet deraf.
 25 Alginsyre, primært afledet af kelp, er et kommercielt
 rekvirerbart produkt, f.eks. KELACID^R (Kelco Div., Merck
 & Co., Inc.). Saltene omfatter passende metalsalte,
 f.eks. alkalimetal, jordalkalimetal- og ammoniumsalte.

Når man i forbindelse med opfindelsen ønsker en meget
 hurtig hydratisering, foretrækkes en alginsyre (eller et
 salt deraf) med meget lav viskositet (10% opløsning, un-
 der 20 cP). (Alle viskositeter er her målt på et
 Brookfield LVT viskometer ved 60 rpm, under anvendelse af
 35 den passende spindel). Når man ønsker en lavere hydrati-
 seringshastighed, kan man anvende en alginsyre eller et
 alginat med højere viskositet. Komplekserne dannes ved at

blande bipyridiniumsaltene og alginsyren og ved at neutralisere blandingen. Man kan anvende adskillige metoder, f.eks. skålagglomerering, tromletørring, ovntørring eller sprøjtetørring af alginopløsninger, agglomerering på et tørreapparat med fluidiseret masse og bundfældning af et ikke-solvent for en opløsning bipyridinium/alginsyre eller salte deraf. Hensigtsmæssigt gennemføres neutralisationen ved at indføre et alkalisk materiale til blandingen alginsyre eller salte deraf/bipyridiniumsalt og ved at måle pH. Som et alternativ kan en forudbestemt mængde af alkali være tilstede i alginsyren eller saltet deraf eller bipyridiniumsaltet før blandingen. Anvendelige alkaliske materialer omfatter ammoniak, ammoniumhydroxid, natriumhydroxid og kaliumhydroxid. Disse processer er beskrevet mere detaljeret i det følgende. Variationer hvad angår dråbestørrelse, tørretemperatur og -tid, koncentration af bestanddele osv. ligger indenfor opfindelsens omfang.

20 Skålagglomerering

Pulverformet alginsyre eller et salt deraf indføres i en skålagglomerator som frembringer en strømmende masse af tørt alginsyre eller salte deraf. En opløsning af bipyridiniumsalte sprøjtes derpå på den bevægende masse af alginsyre eller salte deraf, hvilket bevirker, at pulveret af alginsyre eller salte deraf agglomereres til et granulat. Besprøjtningen frembringes gennem en dyse, der frembringer en dråbestørrelse af ca. 500 μm . Når hele mængden af alginsyre eller salte deraf er blevet agglomereret og hele mængden af opløsning af bipyridiniumsalt er tilsat, bliver agglomereringen derefter ammoniakbehandlet med gasformig ammoniak til et pH af 7,0 til 8,0, målt på det fugtige granulat. Det komplekse granulat tørres i et tørreapparat med fluidiseret masse med en indgangstemperatur af 120 °C i 10 minutter. Dette frembringer et frit strømmende granulært produkt, der indeholder en høj

koncentration af aktivt herbicid. Et kommercielt rekvirerbart apparat til denne proces er Ferrotech skålagglomeratoren, model FC 016-02 (Ferrotech Co., Wyandotte, Mich.).

5

Tromletørring

Alginsyren eller saltet deraf blandes med opløsningen af bipyridiniumsaltet i 10 minutter. Denne blanding bliver derpå ammoniakbehandlet med enten ammoniakgas eller 28% ammoniumhydroxidopløsning. Herved fremkommer en viskos, næsten pasta-lignende væske. Efter 15 minutters yderligere blanding er komplekset parat til at blive tromletørret under anvendelse af konventionelle midler.

15

Ovntørring/sprøjtetørring

Når der foreligger en større mængde vand i systemet, kan komplekset i stedet for at blive tromletørret blive tørret i en ovn eller i et konventionelt sprøjtetørringsanlæg.

20

Bundfældning med ikke-solvent

Alginsyren eller saltet deraf suspenderes i en blanding af vand/ikke-solvent. Blandingen bør indeholde en vandmængde, der er tilstrækkelig til, at alginsyren eller saltet deraf kvælder, men at det ikke i væsentligt omfang opløses. Man anbefaler en 50:50 blanding af vand og isopropanol. Man tilsætter alkali og en opløsning af bipyridiniumsalt. Denne blanding bliver derpå omrørt i 18 timer ved omgivelsernes temperatur, filtreret, vasket med blandingen, filtreret og derpå tørret.

30

35

Perlit

Man kan også fremstille komplekser ved at blande en kombi-
nation af alginsyre eller salte deraf og perlit med
5 opløsningen af bipyridiniumsalt. Perlitten understøtter
absorption af herbicidopløsningen med henblik og forbed-
ring af håndteringsegenskaberne. En 3:1 til 1:3 blanding
(fortrinsvis 1:1) af alginsyre eller salte deraf:perlit
blandes med opløsningen af bipyridiniumsalt, og der neu-
10 traliseres og tørres. Produktet er krystalfrit og let op-
løseligt, men frembringer en flokkulering i vandige op-
løsninger. Perlit er kommerciel rekvirerbart (f.eks.
Dicaper HP-200, HP-210 eller HP-1000; Grefco, Inc.). På
grund af den fremkomne flokkulering bør perlit-blandin-
15 gerne være begrænset til formuleringer med højt tørstof-
indhold, såsom gødningssuspensioner.

Under anvendelse af disse processer kan man fremstille
komplekser med høje koncentrationer af bipyridiniumsalte
20 (14-50%, beregnet som kation). Når man gør brug af algin-
syre med meget lav viskositet, er det en fordel, at disse
komplekser er letopløselige i vand. Når hurtig opløselig-
hed ikke er nødvendigt, kan man anvende alginsyre eller
alginat med højere viskositet. De opløste komplekser kan
25 anvendes med kommercielt sprøjteudstyr.

De fordelagtige egenskaber ved komplekserne alginsyre
eller salte deraf/bipyridinium ifølge opfindelsen genfin-
des ikke i forbindelse med andre blandinger eller kom-
30 plexer. Kombinationer med de følgende bestanddele er ble-
vet undersøgt med paraquat.

Resultater

1. Copolymere med podet stivelse (US 3 935 099)

Paraquat blev absorberet, men ca. 10% var permanent bundet til de polymere, hvorved den herbicide effekt reduceredes.

2. Mikrokrystallinsk cellulose (Avicel 101)

Kvædede ikke og indsugede ikke paraquat.

3. Diatomejord

Absorberede ikke paraquat.

4. Tamarindegummi (EP 11 951)

Paraquat blev absorberet, men krystalliserede på partikeloverfladerne.

5. Polyacrylattørstoffer (fra Acrysol/RM-4)

Muliggjorde krystalvækst.

6. Natriumlignosulfat

Reagerede med paraquat, men dannede uopløseligt bundfald.

Den herbicide anvendelse af bipyridiniumsaltene er kendt. De faste komplekser ifølge opfindelsen er i opløst tilstand anvendelige som herbicider i de mængder, kombinationer, apparater, metoder, osv., som allerede er kendt af brugere af bipyridiniumsalte.

Opfindelsen skal yderligere belyses under henvisning til de følgende præparater og eksempler.

10 Præparat 1

Alginsyre med lav viskositet

Alginsyre med en 1% viskositet af 1400 cP blev behandlet med 1% HCl opløsning og opvarmet til 90 °C i 5, 10 og 20 minutter. På hvert tidspunkt udtog man en prøve, som blev delt; en aliquot blev tørret under omgivelsernes betingelser, og den anden blev tørret ved 65,5 °C. Man fremstillede komplekser alginsyre/bipyridiniumsalt ud fra prøverne, og man målte solubiliteterne. Tabel 1 illustrerer, at opløselighedshastigheden af komplekset afhænger af viskositeten af syren.

Ved at forøge tørretemperaturen accelererer man nedbrydningen af den polymere. Efter 5 minutters reaktionstid udviste den aliquote svarende til omgivelsernes temperatur således en viskositet på 105 cP, mens den ved 65,5 °C tørrede aliquot udviste en viskositet på 28 cP.

30

35

Tabel ISyreviskositet versus solubilitetshastigheden

5		Viskositet af 10% syre (tørring under omgivel- sernes betingelser)	Solubilitetstid for kompleks
	Reaktionstid		
	5 min.	105 cP	5 min.
	10 min.	45 cP	3 min.
	15 min.	38 cP	3 min.
10	20 min.	31 cP	2 min.
	25 min.	20 cP	1 min.

Når man anvender en anden prøve af alginsyre, opnåede man sammenlignelige resultater, som vist i tabel I.

15

Tabel IISyreviskositet versus sulobilitetshastigheden

20	Viskositet af 10% syre (tørring under omgivelsernes betingelser)	Solubilitetstid af kompleks
	1600 cP	15 min.
	1000 cP	13 min.
	10 cP	under 1 min.
	8 cP	under 1 min.

25

Præparation 2Alginater med lav viskositet

30

Når det ønskes at anvende alginater med lav viskositet i stedet for alginsyre, kan disse salte fremstilles under

35

anvendelse af standardprocesser, der gør brug af algin-syre med lav viskositet fremstillet i henhold til processerne for præparaterne 1.

- 5 Opfindelsen skal yderligere belyses under henvisning til de følgende eksempler.

- 10 Opløselighedshastigheden og analysen af paraquat-Cl₂ blev bestemt som følger. En hydrosulfit-opløsning fremstilles ud fra 500 g natriumhydrosulfit, 2,00 g natriumhydroxid og 93,00 g DI vand. 1,00 g tørt produkt opløses i 999,0 g STW vand, og derpå udtages 1 ml prøver efter 1, 2, 5 og 10 minutter. 1 ml prøve tilsættes til 98,0 g STW vand og blandes. Derpå tilsættes 1 ml hydrosulfit-opløsning, og 15 der blandes. Absorbansen aflæses ved 394 nm med et Pye Unicam spektrophotometer SPI1750. Absorbansen af forsøgsafbildningen med henblik på bestemmelse af % paraquat-dichlorid.
- 20 (Syntetisk vandværksvand, STW) er afioniseret vand indeholdende 1000 ppm NaCl og 40 ppm Ca⁺⁺ (147 ppm CaCl₂·2H₂O).

EKSEMPEL 1

25

Skålagglomerering

- 30 30,0 g alginsyre (1600 cP, 10% opløsning) indførtes i en skålagglomerator. 68,7 g paraquat CL (Chevron Chem. Co.), i en 29,1% aktiv form som dichlorid-opløsningen, blev derpå sprøjtet (dråber med dimensionen 500 µm) på den bevægende masse af syre, hvorved syren blev agglomereret. Efter agglomerering blev blandingen behandlet med ammoniakgas til et pH af 7,0-8,0, målt på det fugtige granulat.
- 35 Det komplekse granulat blev tørret på et tørreapparat med fluidiseret masse med en indgangstemperatur på 120 °C i 10 minutter, hvilket gav anledning til fremkomsten af et

frit strømmende granulært produkt. Dette tørre produkt viste ikke nogen synlige krystaller eller nogle hvide fnug på overfladen af granulatet. Opløselighedshastigheden i STW vand var 13 minutter.

5

EKSEMPEL 2

Skålagglomerering

10 Når man fulgte fremgangsmåden fra eksempel 1, men under anvendelse af 103,1 g paraquat CL i en 29,1% opløsning, fremstillede man et tørt produkt.

15 Dette tørre produkt viste ikke nogen synlige krystaller eller nogle hvide fnug på granulatets overflade. Opløselighedshastigheden i STW vand var 13 minutter.

EKSEMPEL 3

20 Skålagglomerering

Ved at følge den i eksempel 1 angivne metode, men under anvendelse af 27,0 g alginsyre (1600 cP, 10% opløsning), 68,7 g paraquat CL i en 29,1% opløsning og 3,0 g ethylen-
25 dinitrilotetraeddikesyre (sequestrant), fremstillede man et tørt produkt.

30 Dette tørre produkt viste ingen synlige krystaller eller nogle hvide fnug på overfladen af granulatet. Opløselighedshastigheden i STW vand var 10 minutter.

EKSEMPEL 4

Tromletørring

35

15,0 g alginsyre (8 cP, 10% opløsning) blev blandet med 30,0 g paraquat-opløsning (43,5% aktiv), og der blev

tilsat ammoniumhydroxid for at hæve pH til 7,0. Der dannedes en viskos pasta, som derpå blev tromletørret under anvendelse af vanddamp med en temperatur af 100 °C som varmekilde. Komplexet alginsyre eller salte deraf/paraquat blev derpå formalet og sigtet til opnåelse af en sigtefraktion mindre end 18 mesh, men større end 40 mesh.

Dette tørre produkt viste ikke nogen synlige krystaller eller nogle hvide fnug på overfladen af partiklerne. Opløselighedshastigheden i STW vand var under 1 minut.

Mængden af bipyridiniumsalt i produktet var 43,2% beregnet som paraquat-dichlorid.

15 EKSEMPEL 5

Tromletørring

Ved at følge fremgangsmåden fra eksempel 4, men under anvendelse af 100,0 g alginsyre (12 cP, 10% opløsning) og 300,0 g paraquat-opløsning (43,5% aktiv som dichlorid) fremstillede man et tørt produkt.

Dette tørre produkt udviste ikke nogen synlige krystaller eller nogle hvide fnug på partiklernes overflade. Opløselighedshastigheden i STW vand var under 1 minut.

Mængden af bipyridiniumsalt i produktet var 45,0%, beregnet som paraquat-dichlorid.

30

EKSEMPEL 6

Skålagglomerering

Idet man fulgte den i eksempel 1 angivne fremgangsmåde, men under anvendelse af 15,0 g alginsyre (10 cP, 10% opløsning), blandet med 15,0 g perlit (Dicaperl HP-200,

Grefco, Inc.) og 55,0 g paraquat-opløsning (43,5% aktiv som dichlorid) fremstillede man et tørt produkt.

5 Ingen krystaller eller hvide fnug var synlige på overfladen af partiklerne. Opløselighedshastigheden var 1 minut. Perlitten frembragte en flokkulering.

EKSEMPEL 7

10 Ammoniumalginat med yderst lav viskositet

90,7 kg alginsyre (20% tørstoffer) med lavt askeindhold blev opvarmet til 88 °C og holdt ved denne temperatur i 3 timer. 68 kg heraf blev neutraliseret med 28% ammoniumhydroxid til et pH af 8,8. Dette produkt blev derpå genopvarmet til 82 °C under omrøring i 8 timer, hvilket koncentrerede det flydende produkt. Det blev derpå bakketørret i 72 timer ved 82 °C og formalet gennem 325 mesh. Det sluttelige pH af ammoniumalginat var 4,7 med en 10% viskositet af 12 cPs.

EKSEMPEL 8

25 50 vægt-% paraquat kationsystem under anvendelse af ammoniumalginat fra eksempel 7.

Formulering:

30,00 g 43,5% paraquatdichlorid-opløsning
30 1,00 g 28% ammoniumhydroxid
3,44 g ammoniumalginat (12 cP ved 10%)

Metode:

35 Ammoniumhydroxidet blev først blandet med paraquat-opløsningen. Ammoniumalginatet blev derpå langsomt tilsat under omrøring. Denne blanding blev derpå opvarmet under

omrøring til 82 °C i 1 time for at koncentrere systemet. Dette koncentrat blev derpå tromletørret, formalet og sigtet. Komplexet alginsyre eller salte deraf/paraquat blev derpå undersøgt for opløselighed og tilstedeværelse af paraquatkrystaller. De pågældende data er sammenstillet i det følgende:

Data:	<u>Udseende</u>	<u>Solubilitet</u>	<u>Paraquatkoncentration</u>
10	ingen over- fladekrystaller	< 1 minut	48,5% kation

EKSEMPEL 9

50 vægt-% paraquat kationsystem under anvendelse af alginsyre med yderst lav viskositet:

Formulering:

20	30,00 g 43,5%	paraquatchlorid-opløsning
	2,50 g 28%	ammoniumhydroxid
	3,34 g	alginsyre (15 cP ved 10%)

Metode:

25 Ammoniumhydroxid blev først blandet med paraquat-opløsningen. Alginsyren blev derpå langsomt tilsat under omrøring. Denne blanding blev opvarmet under omrøring til 82 °C i 1 time for at koncentrere systemet. Dette koncentrat blev derpå tromletørret, formalet og sigtet. Algin-
30 syre/paraquatkomplekset blev derpå undersøgt for solubilitet og tilstedeværelse af paraquatkrystaller.

Data:	<u>Udseende</u>	<u>Solubilitet</u>	<u>Paraquatkoncentration</u>
35	ingen over- fladekrystaller	< 1 minut	48% kation

I forbindelse med skålagglomereringsteknikken er det muligt at eliminere koncentration af alginsyre eller salte deraf/paraquatkomplekset ved at forøge viskositeten af alginsyren eller saltet deraf, således at en 10% opløsning har en viskositet på 100-300 cP, fortrinsvis 150-250 cP. Ved at anvende et alginsyre eller salte deraf med en større viskositet opnås, at opløsningen af komplekset er tilstrækkeligt viskos til, at den ikke løber bort fra den varme tromle, når den påføres. Når komplekset tørres på tromlen, er det stadig hurtigt opløseligt, og krystalvækst forhindres.

EKSEMPEL 10

Man behandlede en alginsyre som angivet i forbindelse med præparation 1, hvorved man fremstillede et produkt med en viskositet på 200 cP i en koncentration af 10%. Alginsyren blev derpå anvendt til fremstilling af et paraquatkomplex ved tromletørring.

20

Formulering:

30,00 g	47,5%	paraquatdichlorid-opløsning
2,50 g	28%	ammoniumhydroxid
1,43 g		alginsyre (200 cP ved 10%)

25

Metode:

Ammoniumhydroxidet blev først blandet med paraquatopløsningen. Alginsyren blev derpå langsomt tilsat under omrøring. Blandingen blev holdt under omrøring i en halv time for at sikre opløselighed af alginsyren, og den blev derpå tromletørret, formalet og sigtet. Alginsyre eller salte deraf/paraquatkomplekset blev derpå undersøgt for solubilitet og tilstedeværelse af paraquatkrystaller.

35

<u>Data:</u>	<u>Udseende</u>	<u>Solubilitet</u>	<u>Paraquatkoncentration</u>
	ingen over- fladekrystaller	< 1 minut	51% kation

5 I en anden udførelsesform for opfindelsen anvendes således en alginsyre eller et salt med høj viskositet. Ved høj viskositet menes en viskositet af 100 cP eller derover, fortrinsvis 100-300 cP, især 150-250 cP, af en 10% vandig opløsning.

10

EKSEMPEL 11

	a) 14% kation-system	19,3% paraquat-dichlorid 65,6% alginsyre 5,1% NH ₃ bundet til alginsyre 10,0% fugtighed (vand)
15		100,0% total
20	b) 52% kation-system	71,8% paraquat-dichlorid 16,9% alginsyre 1,3% NH ₃ bundet til alginsyre 10,0% fugtighed (vand)
25		100,0% total

(a) og (b) blev fremstillet i overensstemmelse med den i eksempel 4 angivne fremgangsmåde.

30

35

EKSEMPEL 12

	36% diquatkation-system	67,2% diquat-dibromid
		21,2% alginsyre (20 cP, 10% opløsning)
5		1,6% NH_3 bundet til alginsyre
		10,0% fugtighed (vand)
10		100,0% total

Formulering og metode til fremstilling af ovenstående system.

15	100,0 g diquat HA (35,3% diquat-dibromid)
	12,3 g alginsyre (90%)
	3,0 g NH_4OH (30% NH_3) opløsning
	115,3 g total

20

Metode:

- 1) Diquat-dibromid afvejes i en aftareret beholder og opløsningen af ammoniumhydroxid tilsættes.
- 25 2) Under omrøring ved stuetemperatur tilsættes alginsyren til siderne af hvirvelen, og der blandes i 10 minutter.
- 30 3) Blandingens pH måles, og hvis pH er under 8,0, hæves pH til 8,0 ved tilsætning af ammoniumhydroxid eller gasformig ammoniak.
- 35 4) Tørretromlens omdrejningshastighed indstilles på den minimale værdi (ca. 31 og Variac).

- 5) Der indføres vanddamp i tørretromlen, og manometertrykket indstilles på $0,35 \text{ kg/cm}^2$ ved hjælp af en nåleventil.
- 5 6) Tørretromlen opvarmes til driftstemperatur med indgangstemperatur 107°C og udgangstemperatur 99°C .
- 10 7) Blandingen indføres i tørretromlen ved at indhælde blandingen på toppen af tromlen, idet man lader blandeorganet sørge for dannelsen af et ensartet overtræk. Man fortsætter indhældningen indtil hele tromlen er overtrukket.
- 15 8) Efter at tromlen er helt overtrukket, eller at hele blandingen er indført i tromlen, lader man blandingen forblive i tromlen, indtil den er tør (enten skal blandingen føles tør eller det tørrede materiale skal begynde at opbygges på blandeorganets forreste kant).
- 20 9) Tromlens hastighed (vridningsmoment) forøges, og det tørrede materiale skrabes af tromlen under anvendelse af en spatel eller det foreliggende skrabeblad.
- 25 10) Det tørrede materiale størrelsesklassificeres efter ønske.

Dette præparat udviste ikke nogen synlige krystaller på overfladen af partiklerne. Opløselighedshastigheden i sædvanligt vandværksvand var under 1 minut.

30

35

EKSEMPEL 13

	50% kation, natrium	69,0% paraquat-dichlorid
		19,0% alginsyre (20 cP, 10%)
5		2,0% Na ⁺ bundet til alginsyre
		10,0% fugtighed (vand)
10		100,0% total

Formulering og metode til fremstilling af ovenstående system.

15	100,0 g paraquat-cl 3S opløsning
	11,0 g alginsyre
	1,7 g NaOH
	112,7 g

20

Metode:

- 1) Paraquat-dichlorid 3S afvejes i en aftareret beholder og NaOH tilsættes under omrøring.
- 25 2) Under omrøring ved stuetemperatur tilsættes algin-syren til siderne af hvirvelen, og der blandes i 10 minutter.
- 30 3) Blandingens pH måles, og hvis pH er under 8,0, hæves pH til 8,0 ved tilsætning af ammoniumhydroxid eller gasformig ammoniak.
- 35 4) Tørretromlens omdrejningshastighed indstilles på den minimale værdi (ca. 31 og Variac).

- 5) Der indføres vanddamp i tørretromlen, og manometertrykket af vanddampen indstilles på $0,14 \text{ kg/cm}^2$ under anvendelse af en nåleventil.
- 5 6) Tørretromlen opvarmes til driftstemperatur med indgangstemperatur 107°C og udgangstemperatur 99°C .
- 10 7) Blandingen indføres i tørretromlen ved at indhælde blandingen på toppen af tromlen, idet man lader blandeorganet sørge for dannelsen af et ensartet overtræk. Man fortsætter indhældningen indtil hele tromlen er overtrukket.
- 15 8) Efter at tromlen er helt overtrukket, eller at hele blandingen er indført i tromlen, lader man blandingen forblive i tromlen, indtil den er tør (enten skal blandingen føles tør eller det tørrede materiale skal begynde at opbygges på blandeorganets forreste kant).
- 20 9) Tromlens hastighed (vridningsmoment) forøges, og det tørrede materiale skrabes af tromlen under anvendelse af en spatel eller det foreliggende skrabeblad.
- 25 10) Det tørrede materiale størrelsesklassificeres efter ønske.

Dette præparat udviste ikke nogen synlige krystaller på overfladen af partiklerne. Opløselighedshastigheden i sædvanligt vandværksvand var under 1 minut.

30

35

EKSEMPEL 14

	50% kation, kalium	69,0% paraquat-dichlorid
		17,5% alginsyre (20 cP, 10%)
5		3,5% K ⁺ bundet til alginsyre
		10,0% fugtighed (vand)
10		100,0% total

Formulering og metode til fremstilling af ovenstående system.

15	100,0 g paraquat-cl 3S opløsning
	10,1 g alginsyre (90%)
	2,9 g KOH
	113,0 g

20

Metode:

- 1) Paraquat-dichlorid 3S afvejes i en aftareret beholder, og KOH tilsættes under omrøring.
- 25 2) Under omrøring ved stuetemperatur tilsættes alginsyren til siderne af hvirvelen, og der blandes i 10 minutter.
- 30 3) Blandingens pH måles, og hvis pH er under 8,0, hæves pH til 8,0 ved tilsætning af ammoniumhydroxid eller gasformig ammoniak.
- 35 4) Tørretromlens omdrejningshastighed indstilles på den minimale værdi (ca. 31 og Variac).

- 5) Der indføres vanddamp i tørretromlen, og manometertrykket indstilles på $0,14 \text{ kg/cm}^2$ under anvendelse af en nåleventil.
- 5 6) Tørretromlen opvarmes til driftstemperatur med indgangstemperatur 107°C og udgangstemperatur 99°C .
- 10 7) Blandingen indføres i tørretromlen ved at indhælde blandingen på toppen af tromlen, idet man lader blandeorganet sørge for dannelsen af et ensartet overtræk. Man fortsætter indhældningen indtil hele tromlen er overtrukket.
- 15 8) Efter at tromlen er helt overtrukket, eller at hele blandingen er indført i tromlen, lader man blandingen forblive i tromlen, indtil den er tør (enten skal blandingen føles tør eller det tørrede materiale skal begynde at opbygges på blandeorganets forreste kant).
- 20 9) Tromlens hastighed (vridningsmoment) forøges, og det tørrede materiale skrabes af tromlen under anvendelse af en spatel eller det foreliggende skrabeblad.
- 25 10) Det tørrede materiale størrelsesklassificeres efter ønske.

Dette præparat udviste ikke nogen synlige krystaller på overfladen af partiklerne. Opløseligheden i sædvanligt vandværksvand var under 1 minut.

30

35

P a t e n t k r a v :

- 5 1. Fast, herbicidit præparat af quaternært bipyridinium-salt og alginsyre eller salte deraf omfattende 14-52 vægt-% bipyridiniumsalt, beregnet som kation.
- 10 2. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at bipyridiniumsaltet er
- 1,1'-ethylen-2,2'-bipyridylium-dibromid eller
1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridylium-dichlorid.
- 15 3. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at alginatet er natriumalginat, kaliumalginat eller ammoni-umalginat.
- 20 4. Præparat ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at alginsyren eller saltet deraf har en viskositet i 10% opløsning på under 20 cP.
- 25 5. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter perlit, og at forholdet perlit til alginsyre eller salte deraf ligger mellem 3:1 og 1:3.
- 30 6. Fremgangsmåde til fremstilling af faste herbicide præparater ifølge krav 1-5, k e n d e t e g n e t ved,
- a. at man i vandigt medium blander og neutraliserer alginsyre eller salte deraf og et bipyridiniumsalt til dannelse af et kompleks, og
- b. at man tørrer dette kompleks.
- 35 7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at alginsyren eller saltet deraf i trin (a) først blandes med perlit i forholdet 3:1 til 1:3.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t
ved, at man foretager en skålagglomerering af alginsyre
eller salte deraf og bipyridiniumsalt til dannelse af en
blanding, og at man neutraliserer blandingen med ammoni-
ak.

5

10

15

20

25

30

35