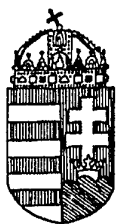


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

204 394 B

(21) A bejelentés száma: 2271/86
(22) A bejelentés napja: 1986. 05. 29.
(30) Elsőbbségi adatok:
739 264 1985. 05. 30. US

(51) Int. Cl.⁵

A 01 N 25/10

A 01 N 25/12

(40) A közzététel napja: 1987. 06. 29.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1992. 01. 28. SZKV 92/01

(72) Feltaláló:

Huber, Ludwig Konrad, Wayne, New Jersey (US)

(73) Szabadalmaz:

Pennwalt Co., Philadelphia, Pennsylvania (US)

(54) **Eljárás nyújtott hatású polihidroxi-polimer rendszereket tartalmazó
növényvédőszer készítmények előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárás során 5-40 t% rendszerrel kompatibilis peszticid hatóanyag, 0-60 t% töltőanyag, 10-70 t% polihidroxi-polimer keverékét 1-15 t% bórsavval vagy bórsavszármazékkal keményítik, majd a kapott anyagból a kötött hatóanyagot tartalmazó szabad áramlású részecskéket kinyerik. A bórsavval vagy bórsavszármazékkal végzett keményítést 2-30 t% alkálifém- vagy alkáliföldfém-só jelenlétében végzik.

A találmány szerinti eljárás a következő lépésekből áll:

a) 5-40% peszticid hatóanyagot 0-60 t% töltő-

anyaggal, 10-70 t%, legalább 70%-osan hidrolizált, legalább 3000 molekulatömegű polivinil-alkoholt vagy polivinil-acetátot vagy módosítatlan keményítőt tartalmazó vizes oldatot vagy diszperziót összekevernek,

b) a kapott keveréket 2-20 t% alkálifém vagy alkáliföldfém-sót és 0-60 t% töltőanyagot kevernek,

c) a kapott keverékhez 7-12 pH-értékben 1-15 t% bórsavat, vagy 6,8-12 pH-értéken alkálifém-, ammónium- vagy alkáliföldfém-borátot kevernek,

d) a kapott anyagból a kötött peszticid hatóanyagot tartalmazó szabad áramlású részecskéket kinyerik.

HU 204 394 B

A találmány tárgya eljárás nyújtott hatású polihidroxipolimer rendszereket tartalmazó, a hatóanyag szabályozott kibocsátására alkalmas készítmény előállítására. Közlebebről a találmány tárgya eljárás egy polihidroxipolimer/borát-só készítmény előállítására, mely készítményben a hatóanyagok a mátrixban találhatók.

A polihidroxipolimerekről, mint például a polivinil-alkoholról (PVAY) ismeretes, hogy borátokkal vízoldhatatlan térhálós polimereket képeznek. A 74/48073 számú japán szabadalmi leírás szerint a bóraxot PVA szilárdítására alkalmazzák, amikor a PVA-t illatanyagok és lángolás lassítók kapszulázására alkalmas mikrokapszulák formájában használják. A 69/00122 és a 69/00088 számú dél-afrikai szabadalmi leírás szerint a PVA-borát kapszulákat lágyítószerkezhöz és festékanyagokhoz alkalmazzák. A 4 110 431 amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint a PVA és borax keverékének *in situ* vízzel képzett polivinil-alkohol/borát-komplexeit növények levelének kezelésére alkalmas készítmények segédanyagaként alkalmazzák. A 4 440 746 amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint a PVA-t szemcsés mátrix-szá alakítják át úgy, hogy a PVA/pesticid hatóanyag emulzióját vagy diszperzióját borátokkal reagáltatják, és az így kapott gumyszerű, nehezen kezelhető granulátumból a hatóanyag fokozatosan szabadul fel. A 4 439 488 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint keményítő vagy PVQ pasztát bázikus pH-n bórsavval vagy bórsav-származékokkal reagáltatják, és így egy szolubilizálatlan gél mátrixot kapnak, amelyből a kémiai-biológiai hatóanyagok, mint például a peszticidek fokozatosan szabadulnak fel.

Az is ismert, hogy a polihidroxipolimerek, mint például a polivinil-alkoholok különböző sók hozzáadására vizes rendszerekből koaguláltathatók. Az 1 304 891 számú francia szabadalmi leírás szerint a PVA-t úgy mikrokapszulazzák, hogy a PVA/festék emulziókat szervesetlen szulfátokkal kezelik.

A találmány tárgya eljárás nyújtott hatású peszticid készítmény előállítására, mely eljárás során 5–40 t% rendszerrel kompatibilis peszticid hatóanyag, 0–60 t% töltőanyag, 10–70 t% polihidroxipolimer keverékét 1–15 t% bórsavval vagy bórsavszármazékkal keményítjük, majd a kapott anyagból a kötött hatóanyagot tartalmazó szabad áramlású részecskéket kinyerjük oly módon, hogy a bórsavval vagy bórsavszármazékkal végzett keményítést 2–30 t% alkálifém- vagy alkáliföldfém-só jelenlétében végezzük. A találmány szerinti eljárás részletesebben a következő lépésekből áll:

a) 5–40 t% peszticid hatóanyagot 0–60 t% töltőanyaggal, 10–70 t%, legalább 70%-osan hidrolizált, legalább 3000 molekulatömegű polivinil-alkoholt vagy polivinil-acetátot vagy módosítatlan keményítőt tartalmazó vizes oldatot vagy diszperziót összekeverünk;

b) a kapott keverékbe 2–30 t% alkálifém vagy alkáliföldfém-sót és 0–60 t% töltőanyagot keverünk,

c) a kapott keverékhez 7–12 pH-értéken 1–15 t% bórsavat vagy 6,8–12 pH-értéken alkálifém-, ammónium- vagy alkáliföldfém-borátot keverünk,

d) a kapott anyagból a kötött peszticid hatóanyagot tartalmazó szabad áramlású részecskéket kinyerjük.

Kívánt esetben a b) és c) lépést megcserélhetjük, illetve egyszerre hajtjuk végre.

A találmány szerinti eljárással előállított granulált termékek különösen alkalmasak nyújtott hatású, a föld vagy a növények közvetlen kezelésére alkalmas peszticid készítmények előállítására.

A találmány szerinti eljárást úgy végezzük, hogy a hatóanyagot a vizes polihidroxipolimer (PHP) rendszerben (oldat, gél vagy paszta) emulzifikáljuk vagy diszpergáljuk, hozzáadjuk a szervesetlen sót, majd a kapott elegyet alaposan összekeverjük. A PHP mennyisége ebben a reaktáns elegyben a borát-só hozzáadása előtt 3–40 tömeg%, előnyösen 5–30 tömeg% a reaktáns elegy tömegére számítva. Az alkalmazott só mennyisége a reagens elegyben a borát hozzáadása előtt 1–30 tömeg%, előnyösen 2–20 tömeg% a reaktáns elegy tömegére számítva. Amikor a borát-sót hozzáadjuk az összekevert elegyhez, a PHP térhálósodik (vagy komplexet képez). Vagy a borátot adjuk a só hozzáadása előtt az elegyhez, vagy egyidejűleg is az elegyhez adhatjuk mindkettőt. Általában előnyös, hogyha a borát-sót utolsóként adjuk az elegyhez. Ebben az esetben a nehézkesen kezelhető (viszkózus, ragacsos és levegő zárványok képződése következtében nagy térfogatú) PHP borát-gél képződése elkerülhető vagy minimalizálható, mivel a gél képződése során egy keményebb szemcsés anyaggá törődik szét. A PHP típusától, koncentrációjától, és az alkalmazott sóktól függően a víz egy része elkülönül, és így egy vizes szuszpenzió képződik. A szabad vizet mechanikusan (például dekantálással, szűréssel, centrifugálással) távolíthatjuk el, és így jelentősen csökkenthetjük a szárításhoz szükséges időt és annak költségét. Ez különösen olyan esetekben jelentős, amikor a hatóanyag(ok) illékonyak vagy hőérzékenyek, vagy ha a PHP viszkozitása vagy oldékonysága következtében nagy mennyiségű víz alkalmazása szükséges. Ezután a termék-ből a maradék abszorbeált vizet környezeti és/vagy magasabb hőmérsékleten való szárítással távolítjuk el. Szükség esetén a szárított terméket megőröljük, és a kívánt részecskeméretre osztályozzuk. Mezőgazdasági alkalmazás esetén 0,37–1,75 mm szemcseméretű anyagot alkalmaznak granulált készítmények előállításához. Porok készítéséhez az előnyös szemcseméret 10–40 μ . Kívánt esetben különböző segédanyagok, például összetapadást gátló szerek, illatanyagok, porzágátló szerek, színezékanyagok, egyéb segédanyagok adhatók a készítményhez az eljárás különböző lépéseiben, különösen az őrlés alatt, előtt vagy után.

A találmány szerinti eljárásban igen sokféle vízoldható/duzzadó polihidroxipolimer alkalmazható. Ilyenek például a polivinil-alkoholok, keményítők (módosítatlan és helyettesített keményítők), dextrinek, természetes gumik, cellulóz-származékok, stb. A polihidroxipolimerekre példaként a különböző részlegesen

vagy teljesen hidrolizált polivinil-acetátokat, melyeket különböző móltömegű polivinil-alkoholok (PVA) formájában árulnak, a kukorica vagy burgonyakeményítő oxidált keményítő, savval módosított keményítő, hidroxi-etil-keményítő, stb. vagy ezek kombinációja alkalmazható.

A találmány szerinti eljárásban használható alkáli- vagy alkáliföldfém sóként példaként elsősorban a vízoldható alkáli- és alkáliföldfém-szulfátokat (nátrium, kálium, ammónium, lítium, magnézium, kalcium), vas(II)-szulfátot, különböző mono-, di- és trihidrogén-alkáli-foszfátokat és ezek kombinációit, többek között a különböző puffereket és alkáli- és alkáliföldfém-kloridokat, -nitrátokat, -karbonátokat, -formátokat és -acetátokat említhetjük. A sókat szilárd anyag vagy oldat formájában használhatjuk fel. Nyilvánvaló módon a savak (kénsav, sósav, foszforsav, stb.) megfelelő bázisokkal (nátrium-hidroxid, ammónia stb.) megfelelő bázisokkal (nátrium-hidroxid, ammónia, stb.) szintén alkalmazhatók.

A borát-ionokat különböző forrásokból nyerhetjük. Megfelelő anyagok az alkálifémek, alkáli-földfémek és az ammónium-ionok borát-anionokkal, például a tetraborát és metaborát-anionokkal képzett sói. Példaként a nátrium-borátot (borax), nátrium-metaborátot, ammónium-pentaborátot és kálium-borátot említhetjük. A bórsav és az alkáli-képző anyagok kombinációi is hatékonyak.

Az adott esetben jelenlévő töltőanyagokra példaként igen sokféle porított vagy granulált anyagot említhetünk. Ilyenek például a diatomaföldek, attapulgitok, bentonitok, talkumok, montmorillonitok, perlittek, vermikulitok, kukorica csutka őrlemények, fűrészpor, lignin-szulfonátok stb.

A találmány szerinti eljárással előállított készítményben biológiailag aktív peszticid hatóanyagként igen sokféle hatóanyag alkalmazható.

Tipikus inszekticidek például a metil-paration, paration, etoprop, fonofos, fenitrothion, klór-pirifosz, diazinon, phorat, stb., melyek hígíthatatlanul vagy megfelelő oldatok vagy emulzifikálható koncentrátumok formájában, illetve sókkal vagy kombinációkban alkalmazhatók hordozóanyagokon.

Tipikus herbicidek például a trifluralin, endothall, 2,4-D, monuron, alaklór, metolaklór, atrazin és metribuzin.

A találmány szerinti eljárással előállított nyújtott hatású készítményben alkalmazható biológiailag aktív hatóanyag típusát csak a rendszerrel való összeférhetősége korlátozza. Például az eljárásban nem bomolhat el, vagy nem léphet reakcióba a többi komponenssel oly módon, hogy az megakadályozza a mátrix képződést, vagy nem kötődhet irreverzibilisen a polimerhez. A biológiailag aktív kompatibilis hatóanyagoknak egyidejűleg annyira kell vízben oldódnia és annyira kell a polimerrel és a töltőanyaggal összeférhetőnek lennie, hogy lényeges veszteségek ne jöjjenek létre a vizes fázisban.

Az alkalmazott alkáli- és alkáliföldfém sók és a borátok pontos, optimális mennyisége a többi kompo-

nens típusától és mennyiségétől függ, és az a legjobb, hogy ha kísérletileg határozzuk meg.

A találmányt a következő példákkal szemléltetjük anélkül, hogy a találmányt a példákra korlátoznánk. A példákban a %-ok tömeg%-ot jelentenek, amennyiben ezt másképpen nem jelezzük.

1. példa

5 g Gelvatol 9000-et parciálisan hidrolizált PVA a Monsanto Corp. terméke, 85–88%-osan hidrolizált, polivinil-acetát, Mt: 125 000, viszkozitás 35–45 Pa.s (4 t% oldat 20 °C-on) oldottunk 45 g vízben. Ehhez az oldathoz 19,0 g diatoma porra felvitt 19,0 g metil-parationt adtunk. A diatoma porra felvitt metil-parationt úgy állítottuk elő, hogy 14,5 g Celatom MN-39-et Eagle Picher termék; természetes diatomaföld, 0,044 mm-es lyukazaton szűrt 4,5 g technikai tisztaságú körülbőlül 40 ml metilén-kloridban oldott metil-parationnal itattunk át, majd az illékony komponenseket körülbőlül 50 °C-on $1,33 \cdot 10^4$ Pa nyomáson lepároltuk. Ezután 9,0 g 25 t%-os nátrium-szulfát oldatot adtunk hozzá cseppenként keverés közben, majd ezután cseppenként 5,6 g 10 t%-os meleg bórsav oldatot. A kapott elegyet leszűrtük, és a pogácsát (42,8 g morzsa) egy éjszakán keresztül szobahőmérsékleten szárítottuk. A lényegében száraz terméket (24,4 g) tovább szárítottuk 2,5 órán keresztül körülbőlül 75 °C-on, és a kapott anyagot (24,0 g) egy keverőben megőröltük és 0,37–1,15 mm-es méretűre osztályoztuk. Az anyag 13,0 t% metil-parationt tartalmazott.

Összehasonlításként a fentiekhez hasonló kísérletet hajtottunk végre úgy, hogy 19 g diatoma porra felvitt metil-parationt, melyet a fentiekben leírt módon állítottunk elő, 50 g 10 t%-os vizes Gelvatol 9000 (lásd fent) oldatban diszpergáltunk. 5,0 g 10 t%-os meleg bórsav oldat hozzáadása után egy gumiszerű szilárd ragacsos anyag vált ki, amelyben az összes víz jelen volt, és amelyet nehéz volt keverni. A terméket kisebb darabokra vágtuk egy késsel, és szobahőmérsékleten szárítottuk egy éjszakán keresztül. A terméket (35,7 g csomós anyag, amely az alján még mindig nedves volt) tovább szárítottuk 2,5 órán keresztül körülbőlül 75 °C-on, és a kapott anyagot (23,4 g) egy keverőben megőröltük, és 0,37–1,15 mm-es méretű szemcsékre osztályoztuk. A granulátum 13,2 t% metil-parationt tartalmazott. Amikor a szárítás előtt 2,25 g nátrium-szulfátot adtunk a fentiekben említett gumiszerű anyaghoz alapos keverés közben, a gumiszerű massa granulátumokra és szabad vízre vált szét. Ezt az elegyet leszűrtük, és a fenti módon dolgoztuk fel.

2. példa

50 g 10 t%-os vizes Gelvatol 9000 (lásd 1. példa) oldatot és 19,0 g diatoma földre felvitt metil-parationt az 1. példa szerint kevertünk össze. Ezután 7,2 g 5 t%-os vizes bórsav oldatot adtunk hozzá keverés közben, majd 9,0 g 25 t%-os nátrium-szulfát oldatot adtunk hozzá. A kapott, valamelyest krémes elegyet ezután 14,0 g 20 t%-os nátrium-hidrogén-szulfát cseppenkénti hozzáadásával semlegesítettük. A kapott elegyet

leszűrjük, és a szűrőlepenyt (43,0 g) egy éjszakán keresztül szobahőmérsékleten, majd 2,5 órán keresztül körülbelül 75 °C hőmérsékleten szárítottuk. A szárított terméket (24,5 g) megőröltük, és 0,37–1,15 mm-es méretűre osztályoztuk. Az analízis alapján 12,7 t% hatóanyagot tartalmazott.

3. példa

19 g diatoma földre felvitt metil-parationt 25 g 10 t%-os vizes Vinol 205-tel (87,0–89,0%-osan hidrolizált polivinil-acetát, viszkozitás 4–6 Pa.s) kevertünk össze (a diatoma földre felvitt metil-parationt úgy állítottuk elő, hogy 9,25 g technikai tisztaságú metil-parationt 9,75 g kevert Celatom MN-39-hez (lásd 1. példa) adtunk cseppenként). (Vinol 205 (lásd fent) egy részlegesen hidrolizált PVA, mely az Air Products terméke, a hidrolízis mértéke 87–89%, (viszkozitás: 4–6 Pa.s). Ezután 4,5 g 25 t%-os vizes nátrium-szulfát oldatot adtunk hozzá keverés közben, majd 2,8 g 10 t%-os meleg bórax oldatot cseppenként további 1/2 órási állás után, miközben ismételtén összekevertük, az elegyet leszűrjük, és a szűrőlepenyt (34,8 g) egy éjszakán keresztül szobahőmérsékleten szárítottuk, majd 2 1/2 órán keresztül körülbelül 75 °C-on szárítottuk. A kapott terméket (20,5 g) egy keverőben megőröltük, és 0,37–1,15 mm-es méretre osztályoztuk. A termék 31,9 t% hatóanyagot tartalmazott.

4. példa

19 g diatomára felvitt diazinont, melyet úgy állítottunk elő, hogy 4,5 g technikai tisztaságú diazinont 14,5 g kevert Celatom MP-78 (természetes diatomaföld, 0,841 mm-es lyukazaton szűrt) (Eagle Picher)-hoz adtunk cseppenként, 25 g 10 t%-os vizes Vinol 205 (lásd 3. példa) oldattal kevertünk össze. Ezután 4,8 g 25 t%-os vizes nátrium-szulfát oldatot adtunk az oldathoz keverés közben, majd 2,9 g 10 t%-os meleg bórax oldatot cseppenként, miután az elegyet 2 órán keresztül időnkénti kevergetés közben állni hagytuk, leszűrjük, és szokványos módon feldolgoztuk. A kapott 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű granulátum az analízis adatok alapján 16,2 t% diazinont tartalmazott.

5. példa

19 g kalcium-szulfát porra felvitt klór-pirifoszt 35 g 14,3 t%-os Vinol 205 (lásd 3. példa) oldattal kevertünk össze. A kalcium-szulfát porra felvitt klórpirifoszt úgy állítottuk elő, hogy 15,4 g Snow White töltőanyagot (vízmentes kalcium-foszfát por) (United States Gypsum Company termék) 3,6 g, 40 ml metilén-kloridban oldott technikai tisztaságú klór-pirifosszal átítatunk, majd az illékony alapanyagokat körülbelül 50 °C-on 1,73.10⁴ Pa nyomáson eltávolítottuk. Ezután az elegyhez 6,5 g 25 t%-os vizes nátrium-szulfát oldatot adunk cseppenként, majd 5,6 g 10 t%-os meleg bórax oldatot csepegtettünk hozzá. Miután az elegyet 1 órán keresztül állni hagytuk időnkénti keverés közben, leszűrjük, és szokványos módon feldolgoztuk. A 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű granulátum 15,1 t% hatóanyagot tartalmazott.

6. példa

19 g talkumra felvitt difonátot 50 g 10 t%-os vizes Vinol 205 (lásd 3. példa) oldattal kevertük össze (a talkumra felvitt difonátot úgy állítottuk elő, hogy 3,8 g technikai tisztaságú difonátot 1,5 g kevert talkumhoz (Nytal 400, a Vanderbilt Co. terméke /0,044 mm-es lyukazaton szűrt/ adtunk cseppenként).

Ezután 9,0 g 25 t%-os vizes nátrium-szulfát oldatot adtunk hozzá cseppenként, majd 5,6 g 10 t%-os meleg bórax oldatot csepegtettünk hozzá. Miután az elegyet 1/2 órán keresztül állni hagytuk, a folyadékot szűréssel távolítottuk el, és a terméket szokványos módon feldolgoztuk. A kapott 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű granulátum az analízis adatok alapján 13,0 t% difonátot tartalmazott.

7. példa

6,4 g Mocap EC (Etotrop, Rhone Poulenc terméke, kémiai neve: O-etil-S,S-dipropil-foszfor-ditioát) és 14,5 g 17,2 t%-os vizes Vinol 205 emulzióját (lásd 3. példa) 12,6 g Celatom MP-78-cal (lásd 4. példa) kevertük össze. Fél órás áztatás után a nedves granulátumot 3,0 g 25 t%-os vizes nátrium-szulfát oldattal kevertük össze, majd 3,7 g 10 t%-os meleg bórax-oldatot adtunk hozzá. Miután az elegyet 2 órán keresztül állni hagytuk, időnkénti keverés közben a terméket közvetlenül megszáritottuk, és a szokványos módon dolgoztuk fel. A kapott 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű granulátum a vizsgálatok szerint 19,6 t%-os etopropot tartalmazott.

8. példa

13,5 g kukoricakeményítőt (Starch 3005, a Corn Products terméke), 21,5 g vizet és 3,1 g technikai tisztaságú trifluralint kevertünk össze egy Waring keverőben, miközben 15 ml 6,6 t%-os vizes nátrium-hidroxid oldatot adtunk hozzá cseppenként. A keményítő gélesedett, ahogy az elegy melegedett, a trifluralin megolvadt és jól dispergálttá vált. Az elegyet körülbelül 35 °C-ra hagytuk hűlni, majd 6,0 g vízmentes nátrium-szulfátot adtunk hozzá részletekben keverés közben. Ezután 1,5 g finomra őrölt bórsavat adtunk részletekben az elegyhez, miközben a keverést tovább folytattuk, miközben a morzsaszerű termék fokozatosan keményebbé és finomabb szemcséjűvé vált. A nedves elegyet leszűrjük, és a szűrőlepenyt (34,0 g kemény granulátum) egy éjszakán keresztül szárítottuk szobahőmérsékleten. A kapott granulátumot (21,3 g) osztályoztuk, és így 9,4 g kívánt 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű terméket kaptunk. A durva maradékot még egyszer körülbelül 15 másodpercig őrölve a 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű granulátum tömege 14,8 g-ra növekedett. Az analízis adatok alapján a termék 12,1 t% hatóanyagot tartalmazott.

A fentiekhez hasonló módon végrehajtott kísérletben a vízmentes nátrium-szulfát és a bórsav hozzáadásának sorrendjét felcseréltük. 1,5 g bórsavat reagáltattunk a kukoricakeményítő, víz, trifluralin és nátrium-hidroxid keverékével, majd 8 g vízmentes nátrium-szulfátot kevertünk alaposan a reakciótermékhez. Is-

mét egy nedves granulátum képződött, amely könnyen szűrhető volt. A szűrőlepenyt (33,8 g kemény granulátum) egy éjszakán keresztül szobahőmérsékleten szárítottuk. A kapott száraz granulátumot (21,2 g) közvetlenül osztályoztuk, és így 11,4 g kívánt 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű terméket kaptunk.

A fentiekben leírt kísérlethez hasonlóan, de a nátrium-szulfátot elhagyva (mint at a D. Trimnell et al., J. Appl. Pol. Sci. 27, 3919–28 /1982/ leírja) egy elég ragacos és gumyszerű csomós termék képződött, amely még az 1,8 g szilárd keményítő por javasolt hozzáadása után is megtartotta a ragacos természetét és nagy csomókat képezett. A terméket egy éjszakán keresztül szobahőmérsékleten szárítottuk, és a kapott 2,8 g nagy darabokból álló anyagot megsztáltuk. Lényegében a 0,37 mm-es szitán semmiféle termék nem ment keresztül. A terméket körülbelül 15 másodpercig egy keverőben megőröltük és megsztáltuk. 9 őrlés/sztálás ciklus után a 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű granulátum teljes tömege 11,5 g volt.

9. példa

13,5 g kukoricakeményítőt, 21,0 g vizet és 3,1 g technikai tisztaságú trifluralint egy Waring keverőben összekevertünk, miközben 16 ml 6,6 t%-os vizes nátrium-hidroxid oldatot adtunk hozzá cseppenként. Egy jól diszpergált keverék képződött a keményítő gélesedése és a trifluralin megolvadása következtében. Az elegyet körülbelül 30 °C-ra hagytuk lehűlni, majd 6,0 g magnézium-szulfátot adtunk hozzá részletekben keverés közben, majd ezután 1,5 g finomra őrlt bórsavat adtunk hozzá részletekben. Enyhén gumyszerű,

nem ragacos morzsák képződtek, amelyeket leszűrünk, és a kapott szűrőlepenyt (32,0 g morzsa) egy éjszakán keresztül szobahőmérsékleten tároltuk. A megszáritott granulátumot (20,09 g) megőröltük, és kétszer megsztáltuk, így 15,1 g 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű termék képződött. A vizsgálatok alapján a termék 13,2 t% hatóanyagot tartalmazott.

10. példa

16,5 g diatomaföldre felvitt metil-parationnal 21,8 g 10%-os vizes Vinol 205 (lásd 3. példa) oldatot itattunk fel körülbelül 15 perc alatt. (A diatomaföldre felvitt metil-parationt úgy állítottuk elő, hogy 4,6 g technikai tisztaságú metil-parationt csepegtettünk 1,9 g kevert Celatom MP-78-hoz, lásd 4. példa.) Ezután 1,0 g finoman elporított magnézium-szulfátot adtunk hozzá keverés közben, és hagytuk, hogy az elegy a folyadékot felszívja, miközben ismételt kevertük. Ezután 3,35 g 10 t%-os meleg bórax oldatot adtunk hozzá részletekben keverés közben. Egy lényegében szemcsés, nedves keverék képződött. Miután ezt néhány órán keresztül időnkénti keverés közben állni hagytuk, a reakcióelegy folyadék részét lecsapoltuk. A maradékot egy éjszakán keresztül szobahőmérsékleten, majd végül 2 1/2 órán keresztül körülbelül 70 °C hőmérsékleten szárítottuk. Így 18,7 g granulátumot/morzsat kaptunk. Hasonló kísérleti sorozatban a fenti magnézium-szulfát helyett más segédanyagokat használtunk a lényegében szemcsés reakcióelegy és/vagy az egyszerű elvezetéssel eltávolítható szabad víz képződésének elősegítése céljából. Az eredményeket az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat

Só	Alkalmazott mennyiség (g)	10 t%-os Bórax (g)	Száritott reakciótermék	Elvezetett víz (g)
MgSO ₄	1,0	3,4	18,7	6,9
Ca szulfát ^{a)}	1,0	3,4	18,9	1,3
Ca szulfát ^{b)}	1,0	3,4	19,2	1,0
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	0,9	15,3	18,8	13,0
(NH ₄) ₂ HPO ₄	1,0	3,4	18,9	2,5
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O/Na ₂ HPO ₄	0,7+1,0	4,5	19,7	3,1
Na ₂ HPO ₄ /Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	0,5+1,2	3,4	19,4	1,0
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1,0	15,0	19,3	11,0
NaCl	1,0	3,4	18,7	4,9
KCl	1,0	3,4	18,7	3,8
CaCl ₂	1,0	4,4	19,6	0
NaNO ₃	1,0	3,4	19,4	4,4
NH ₄ NO ₃	1,0	5,0	18,9	4,3
NaHCO ₃	1,0	3,4	18,7	1,2
Ca Carbonate ^{c)}	2,0	4,4 ^{d)}	10,0	0
Na Formiát	1,0	3,4	18,6	6,5
Na acetát·3H ₂ O	1,6	3,4	18,5	5,7

a) Snowwhite (US. Gypsum termék; lásd 5. példa)

b) Molding Plaster (US Gypsum termék kalcium-szulfát-hemihidrát por)

c) Albacar (Pfizer termék, leválasztott kalcium-karbonát por)

d) Az elegy 1 1/2 nap múltán vált szemcséssé

11. példa

33 g diatomaföldre felvitt metil-parationt körülbelül 15 perc alatt 43,6 g 10 t%-os vizes Vinol 205 (lásd 3. példa) oldattal itattunk át (a diatomaföldre felvitt metil-parationt úgy állítottuk elő, hogy 9,2 g technikai tisztaságú metil-parationt csepegtettünk 23,8 g kevert Celatom MP-78-hoz (lásd 4. példa). Ezután 7,95 g 25 t%-os vizes nátrium-szulfát oldatot adtunk a keverékhez cseppenként keverés közben. 15 perces átítatás után 6,7 g 10 t%-os meleg bórax oldatot adtunk hozzá részletekben keverés közben, így lényegében szemcsés nedves keverék képződött. 2 órási állás után, miközben a keveréket időnként kevertük, a keverékről a vizet levezettük, leszűrjük, és a szilárd anyagokat szobahőmérsékleten egy éjszakán keresztül (41,5 g), majd végül 2,5 órán keresztül körülbelül 70 °C-on szárítottuk. A kapott morzsák/granulátumok (37,6 g) legnagyobb része a 14 mesh-es szitán keresztülment. A terméket újraszitáltuk, a durva részt megőröltük, és a terméket osztályozva összesen 0,37–1,15 mm-es granulátumból 31,4 g-ot kaptunk.

A fentiekhez hasonló kísérletben, de 1,95 g finoman elporított kálium-szulfátot alkalmazva a nátrium-szulfát oldat helyett, 30,1 g 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű granulátumot kaptunk.

A fentiekhez hasonló kísérletben, de 7,9 g 25 t%-os vizes ammónium-szulfát oldatot alkalmazva a nátrium-szulfát oldat helyett 30,1 g 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű terméket kaptunk.

Összehasonlításként a fentiekhez hasonló kísérletet végeztünk úgy, hogy 33 g Celatom MP-78-ra (lásd 4. példa) felvitt metil-parationt és 43,6 g 10 t%-os vizes Vinol 205 (lásd 3. példa) oldatot 6,7 g 10 t%-os vizes meleg bórax oldattal kezeltünk. Egy gumiszerű szilárd csomós anyag képződött, amelyet többször kis darabokra vágunk egy késsel, hogy némi keveredést érjünk el. Állás után a darabok összeálltak anélkül, hogy a víz kivált volna és/vagy szemcsék képződtek volna. 2 óra állás után, miközben többször összevágunk és kevertük, a terméket ismét darabokra vágunk, és a fentiekben leírt módon hasonlóan szárítás céljából szétterítettük. Egy éjszakán át szobahőmérsékleten való állás után 53,8 g tömegű terméket kaptunk. 24 órási továbbállás után a termék tömege 36,1 g volt. Végül a terméket 2 1/2 órán át szárítottuk körülbelül 70 °C hőmérsékleten, így 35,4 g csomós anyagot kaptunk, amelyet nem tudunk az előzőekben előállított termékekhez hasonlóan a 14-es mesh-es szitán keresztül szitálni. Örlés és osztályozás után 23,2 g 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű granulátumot kaptunk.

12. példa

19 g diatomaföldre felvitt metil-parationt (melyet az 1. példa szerint állítottunk elő) 50 g 10 t%-os vizes vinol 107 oldatban diszpergáltunk (Vinol 107 egy teljesen hidrolizált PVA, mely az Air Products terméke, 98–99%-osan hidrolizált, viszkozitása: 5–7 Pa.s). Ezután 9,0 g 25 t%-os vizes nátrium-szulfát oldatot csepegtettünk keverés közben az oldathoz, majd 16,5 g 10 t%-os meleg bórax oldatot adtunk hozzá cseppen-

ként. A kapott elegyet leszűrjük, és a szűrőlepenyt (47,9 g morzsa) egy éjszakán keresztül szobahőmérsékleten, majd végül 2 1/2 órán keresztül körülbelül 75 °C-on szárítottuk. A kapott anyagot (24,4 g) megőröltük, és 0,37–1,15 mm-es szemcseméretre osztályoztuk. A termék 13,2 t% metil-parationt tartalmazott.

A fenti kísérlethez hasonló módon 50 g 10 t%-os vizes Vinol 350-et (teljesen hidrolizált PVA, az Air Products terméke, 98–98,8%-ban hidrolizált, viszkozitása: 55–65 Pa.s) használtunk a Vinol 107 (lásd lent) oldat helyett. A kapott szemcsés anyag 12,6 t% metil-parationt tartalmazott.

Egy másik kísérletben 50 g 10 t%-os vizes Gelvitol 40–20-at (részlegesen hidrolizált PVA, a Monsanto Corp. terméke, 73–77%-os hidrolizáltság; Mt: 3 000, viszkozitás: 2,4–2,0 Pa.s) használtunk a vinol 107 (hidrolizált polivinil-acetát, viszkozitás 5–7 Pa.s) oldat helyett. A kapott szemcsés anyag 11,9 t% metil-parationt tartalmazott.

Egy másik kísérletben 16,5 g metil-parationt, (melyet 4,6 g technikai tisztaságú metil-parationból és 11,9 g Celatom MP-78-ból (lásd 4. példa) állítottunk elő) és 21,9 g 10 t%-os vizes Vinol 125 oldatot (szuperhidrolizált PVA, az Air Products terméke, 99,6%-osan hidrolizált polivinil-acetát viszkozitás 28–32 Pa.s) 4,0 g 25 t%-os vizes nátrium-szulfát oldattal kezeltünk, majd 3,35 g 10 t%-os meleg bórax oldatot adtunk hozzá. A kapott enyhén nedves granulátumot megszáritottuk, és osztályozva 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű granulátumokat állítottunk elő.

13. példa

20 g vizes gél, melyet 4,0 g Clineo 716D (a Clinton Corn Processing Co. hidroxietilézett keményítő terméke 15 t%-os vizes oldatának 32 °C-on mért Brookfield viszkozitása 15) és 16 g vízből állítottunk elő, 0,4 g technikai tisztaságú trifluralinnal keverés közben melegítettünk, amíg egységes narancsszínű keverék nem képződött. Ezután folytattuk a keverést, és részletekben 5,0 g nátrium-szulfátot adtunk hozzá szobahőmérsékleten, majd ezután 2,5 g 10 t%-os meleg vizes bórax-oldatot csepegtettünk hozzá. A keverék tömörebbé/szemcsésebbé vált. Néhány órási állás után, miközben a keveréket néhányszor megkevertük, a keveréket leszűrjük, és így 10,2 g borostyánszínű morzsát nyertünk. A terméket egy éjszakán át szobahőmérsékleten szárítottuk, és a száraz morzsákat (5,8 g) megőrölve és osztályozva 4,4 g 0,37–1,15 mm-es szemcseméretű granulátumot kaptunk, amely a termék 76 t%-ának felel meg.

A hasonló módon végrehajtott kísérletben, amikor nátrium-szulfátot nem alkalmaztunk, a víz egyáltalán nem különült el.

A fentihez hasonló kísérletben 0,4 g technikai tisztaságú trifluralint és 20 g 20 t%-os vizes Clineo 716D gél kezeltünk 5,0 g nátrium-szulfáttal önmagában. Néhány órási állás után, miközben a keveréket néhányszor megkevertük, a keveréket leszűrjük és így 13,85 g sárga durva port kaptunk. A terméket egy éjszakán

keresztül szobahőmérsékleten szárítottuk, és a világos és elég puha port/granulátumot (7,15 g) további 24 órán keresztül szárítottuk. A kapott terméket (7,05 g) megsztáltuk, és osztályoztuk, így 4,0 g (0,37–1,15 mm-es szemcseméretű, viszonylag puha granulátumot kaptunk, amely az össztermék 56 t%-ának felel meg.

Egy a nátrium-szulfát/bóraxos eljáráshoz hasonló kísérletben 4,0 g Clinsize 756B-t (a Clinton Corn Processing ciano-etilezett keményítő terméke 5 t%-os vizes oldatának 32 °C-on mért Brookfield viszkozitása 11) használtunk a Clineo 756B helyett, és így 5,8 g trifluralint tartalmazó terméket kaptunk.

14. példa

19 g diatomaföldre felvitt metil-paration-port, (melyet az 1. példa szerint állítottunk elő) 50 g 10 t%-os vizes Gelvatol 9000 (lásd 1. példa) oldattal kevertünk össze. Ezután 12,0 g 25 t%-os vizes nátrium-szulfát oldatot adtunk hozzá cseppenként keverés közben, majd 12,9 g 20 t%-os nátrium-metaborát oldatot csepegtettünk hozzá. A keveréket leszűrjük, és a szűrőlepenyt (57,3 g finom morzsa) egy éjszakán keresztül körülbelül 75 °C hőmérsékleten szárítottuk. A kapott

granulátumot (25,7 g) megőröltük, és 0,37–1,15 mm-es szemcseméretre osztályoztuk. Az analízis alapján 12,9 t% hatóanyagot tartalmazott a termék.

5 15. példa

A 3. példa szerinti szemcsés terméket egy laboratóriumi talajvizsgálattal vizsgáltuk, vizsgálandó organizmusként 3 napos házi légy lárvákat alkalmazva. A talajt a granulált termékkel kezeltük, majd 25 lárvát tettünk a kezelt földre a 3, 31, 45 és 59 naponként. A földből kikelő felnőtt legyek számát megszámoltuk. A granulált terméket 0,44 ha területre számított 0,23 kg mennyiségben vittük fel a földre 15 cm-es csíkokban egymástól 100 cm távolságra. Az eredményeket a 2. táblázat mutatja. A százalékos pusztulás a talajból kikelő felnőtt házilegyek számának százalékos csökkenése. Összehasonlításképpen egy kereskedelmi kapható szemcsés talaj inszekticidet, melyet Lorsban 15G védjegy alatt árulnak (O,O-dietil-O-(3,5,6-triklór-2-piridil)-foszfor-tioát granulátum, 15 t%-os hatóanyagtartalommal) vittünk fel a talajra. Egy kontroll kísérletet akkor is végeztünk, amikor a talajt semmiféle peszticiddel nem kezeltük.

2. táblázat
%-os pusztulás

Napok	3	31	45	59
3. példa szerinti termék	35	93	93	87
Lorsban 15G	87	72	46	29
Kontroll	5	1	0	5

16. példa

A 15. példa szerinti módon az 5. példa szerinti granulált terméket vizsgáltuk. Az eredményeket a 3. táblázat tartalmazza.

Összehasonlításképpen egy kereskedelmi hozzáférhető inszekticidet, a Lorsban 15G-t (lásd 15. példa) alkalmaztunk.

3. táblázat
%-os pusztulás

Napok	3	31	45	59
5. példa	57	93	65	39
Lorsban 15G	74	43	23	13
Kontroll	0	0	20	7

17. példa

A 15. példa szerinti módon a 6. példa szerinti granulált terméket vizsgáltuk. Az eredményeket a 4. táblázat tartalmazza. Összehasonlításképpen egy kereske-

delemben kapható szemcsés talajra alkalmazható inszekticidet, a Dyfonate 20G-t (O-etil-S-fenil-etil-foszfor-ditioát granulátum, 20%-os hatóanyagtartalommal).

4. táblázat
%-os pusztulás

Napok	3	31	45	59
6. példa	97	99	98	95
Dyfonate 20G	100	100	97	77
Kontroll	2	9	14	2

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás nyújtott hatású peszticid készítmény előállítására, mely eljárás során 5–40 t% rendszerrel kompatibilis peszticid hatóanyag, 0–60 t% töltőanyag, 10–70 t% polihidroxipolimer keverékét 1–15 t% bórsavval vagy bórsavszármazékkal keményítjük, majd a kapott anyagból a kötött hatóanyagot tartalmazó szabad áramlású részecskéket kinyerjük, *azzal jellemezve*, hogy a bórsavval vagy bórsavszármazékkal végzett keményítést 2–30 t% alkálifém- vagy alkáliföldfémsó jelenlétében végezzük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy peszticid hatóanyagként metil-paration, paration, etoprop, fonofosz, fenitrothion, klór-pirifosz, diazinon, phorat inszekticid hatóanyagot alkalmazunk.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy peszticid hatóanyagként trifluralin, enothall, 2,4-D, monuron, alaklór, metolaklór, atrazin, metribuzin herbicid hatóanyagot alkalmazunk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy polihidroxipolimerként polivinil-alkoholt, legalább 70%-osan hidrolizált polivinil-acetátot vagy módosítatlan keményítőt alkalmazunk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy alkáli- és alkáliföldfém sóként alkáli- és alkáliföldfém-szulfátokat, -foszfátokat, -kloridokat, -karbonátokat, -nitrátokat, -formiátokat és -acetátokat alkalmazunk.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a peszticid hatóanyagot egy töl-

tőanyagra felvíve alkalmazzuk.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szabadon áramló részecskék kinyerését úgy hajtjuk végre, hogy dekantáljuk, szűrjük vagy centrifugáljuk a reakciótermékként kapott masszát, szárítjuk a kapott terméket és szükség esetén a szárított terméket a kívánt szemcsméretre őröljük.

8. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a szabadon áramló részecskék visszanyerését úgy hajtjuk végre, hogy a termék masszát megszáritjuk és szükség esetén a szárított terméket a kívánt szemcsméretre őröljük.

9. Az 1. vagy 4–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy peszticid hatóanyagként parationt vagy metil-parationt alkalmazunk diatomaföld hordozóra felvíve.

10. Az 1. vagy 4–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy diatomaföldre felvitt diazinont alkalmazunk peszticid hatóanyagként.

11. Az 1. vagy 4–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy klór-pirofoszt alkalmazunk peszticid hatóanyagként.

12. Az 1. vagy 4–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy talkumra felvitt fonofoszt alkalmazunk peszticid hatóanyagként.

13. Az 1. vagy 4–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy etopropot alkalmazunk peszticid hatóanyagként.

14. Az 1. vagy 4–8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy trifluralint alkalmazunk peszticid hatóanyagként.