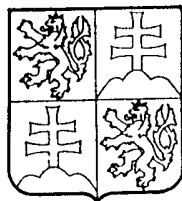


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 08429-87.L

(13) A2

5(51) A 01 N 25/10
A 01 N 57/12

(22) 23.11.1987

(32) 24.11.86

(31) 86/934069

(33) US

(40) 15.01.91

(71) AMERICAN CYANAMID COMPANY, Stamford, Connecticut, US

(72) Cannelongo Joseph Fredrick, Piscataway, New Jersey, US;
Ong Chungjian Jerry, Somerville, New Jersey, US

(54) Granulovaný pesticidní prostředek se sníženou toxicitou vůči
savcům a způsob jeho výroby

(57)

Granulovaný pesticidní prostředek se sníženou toxicitou vůči savcům obsahující 20 až 80 % hmot., vztaženo na výsledný produkt, inertního nesorpčního granulárního nosiče, přičemž zbytek tvoří povlak pesticidní pryskyřičné hmoty a tento povlak obsahuje jako účinnou složku 1,0 až 30,0 % hmot., vztaženo na výsledný produkt, pesticidu terbufos nebo phorate, 5 až 40,0 % hmot., vztaženo na výsledný produkt, polyvinylchloridové disperzní pryskyřice, která má hmotnostní střední molekulovou hmotnost 200 000 až 400 000 a inherentní viskozitu asi 1,0 až 1,32 dl/g, 0,1 až 4,0 % hmot. stabilizátoru nebo směsi stabilizátorů pro tuto pryskyřici a popřípadě až 40,0 % hmot. změkčovadla.

Vynález se týká bezpečných nesorpčních granulovaných pesticidních prostředků, povlečených pryskyřicí. Známé prostředky vykazovaly až dosud, v důsledku přítomnosti účinného pesticidu, toxické dermální účinky. Jako příklady jednotlivých typů účinných přísad, které jsou v prostředcích podle vynálezu převedeny na bezpečnou formu, je možno uvést O,O-diethyl S-[[(1,1-dimethylethyl)thio]methyl]fosforodithioát, známý ^{taka-} ~~též~~ jako terbufos a O,O-diethyl-S-(ethylthiomethyl)fosforodithioát, známý ^{taka-} ~~též~~ jako phorate. Tyto sloučeniny jsou obecně zveřejněny v US patentu č. 2 586 655 (Hook, 19.2.1952). Terbufos je popsán v US patentu č. 2 596 076 (Hook, 6.5.1952) a phorate v US patentu č. 2 759 010 (Lorenz a další 14. 8. 1956).

Jak terbufos tak phorate jsou účinnými půdními a systemickými insekticidy a nematocidy a ve světě se ^{ve velkém} ~~naveliká~~ používají. Ačkoliv jsou tyto sloučeniny účinnými insekticidy a nematocidy, jsou naneštěstí ^{taka-} ~~rovněž~~ toxické vůči ssavcům, pokud náhodou vstoupí do jejich oběhového systému požitím, vdechnutím nebo absorbcí pokožkou. Toxicita těchto sloučenin je zjevnější z jejich hodnot LD₅₀. Akutní orální dávka LD₅₀ u krysy je pro pho-

rate technické čistoty 1,6 až 3,7 mg/kg a pro terbufos technické čistoty 1,6 mg/kg. Akutní dermální dávky u krysy je 2,5 až 6,2 mg technického produktu phorate na kg a 7,4 mg technického prostředku terbufos na kg hmotnosti zvířete. Podobně akutní dermální dávka u králíka činí pro phorate technické čistoty 3,1 až 6,4 mg/kg a pro terbufos technické čistoty 1,0 mg/kg hmotnosti zvířete.

Z toho je zřejmé, že jednotlivci, kteří manipulují s pesticidy, jako je terbufos a phorate a jiné podobné pesticidy, jejichž akutní orální a/nebo ^{akutní} dermální toxicita odpovídá hodnotě LD₅₀ pod asi 50 mg/kg, jsou potenciálně ohroženi jejich toxickými účinky. Jedná se o pracovníky, kteří přicházejí do styku s těmito pesticidy při jejich výrobě, balení, prodeji, dopravě a použití. Stávající problémy s ohrožením zdraví, které tyto pesticidy způsobují, vyvolaly snahu zlepšit hodnoty LD₅₀ těchto pesticidů a vyvinout prostředky, které by vykazovaly větší rozmezí bezpečnosti ve srovnání s původně dostupnými prostředky. Patent USA č. 4 059 700 (Lindsay, 22.11.1977) se týká způsobu zvyšování bezpečnosti pesticidu terbufos a phorate. Tento způsob spočívá v tom, že se jako nosiče pro terbufos a

phorate používá montmorillonitového jílu. Získá se přitom prostředek, jehož dermální hodnota LD₅₀ u králíka je asi 27 až 37 mg/kg. Tato dermální hodnota LD₅₀ je dva- až třikrát vyšší a tedy prostředky jsou dva- až třikrát méně toxické, než prostředky, které byly k dispozici před Lindsayovým vynálezem. Meze bezpečnosti insekticidních a nematocidních prostředků obsahujících terbufos nebo phorate rozšiřují ^{také} rovněž US patenty č. 4 485 103 a 4 343 790 (Pasarela, 27.11.1984 a 10.8.1982). Podle těchto patentů se inertní sorpční nebo nesorpční granulované nosiče napuštěné nebo povlečené terbufosem nebo phoratem povlékají jemně rozmělněným sorpčním substrátem a akrylovým polymerem. Získané prostředky jsou bezpečnější, o čemž svědčí dermální hodnota LD₅₀ u králíka asi 40 až 80 mg/kg.

Přestože tyto vynálezy zlepšily dermální toxicitu pesticidů, jako je terbufos nebo phorate, stále ještě zůstává potřeba vyvinout účinný pesticidní prostředek typu pryskyřice, který by vykazoval reziduální aktivitu a dobrou biologickou aktivitu při snížené toxicitě. V US patentu č. 4 544 155 /Allan a další, 19.11.1985/ jsou popsány prostředky s regulovaným uvolňováním účinné látky,

které mohou obsahovat širokou paletu různých pesticidů, které jsou v tomto patentu uvedeny, včetně látky phorate. Tyto prostředky s regulovaným uvolňováním obsahují kraftový lignin a biodegradovatelný ve vodě nerozpustný organický polymer, který uvolňuje pesticid tím, že dochází na vnějším povrchu k rozpadu jeho struktury. Tyto prostředky jsou založeny na erozi matrice, čímž dochází k regulaci uvolňování pesticidů. Vystavení povrchu těchto prostředků okolnímu prostředí má za následek ztrátu strukturní integrity polymeru a/nebo jeho popraskání. Tím dochází k vystavení nového povrchu biologicky aktivní látky - polymeru okolnímu prostředí, přičemž se může uvolňovat další účinná složka.

Pryskyřice se používá ^{také} rovněž v obojcích a známkách pro zvířata, za účelem potlačování různých ektoparasitů, kterými jsou zvířata zamořena. Tak například US patent č. 4 150 109 (Dick a další, 17. 4. 1979) popisuje pesticidní obojky obsahující diazinon nebo diazoxon, pevnou makromolekulární látku zvolenou ze souboru pevných vinylových nebo vinylidenových polymerů a změkčovač. Jako látky, které je možno zavádět do těchto obojek je zde

uvedeno asi čtyřicet organofosfátů. Terbufos ani phorate v uvedeném seznamu pesticidů nefigurují, což však není nijak překvapující, ^{protože} ~~pěněvadž~~ terbufos a phorate jsou půdní insekticidy a systemické insekticidy pro rostliny a jsou vůči savcům vysoce toxické.

Jiný obojek obsahující pesticid je popsán v US patentu č. 4 134 977 a 4 158 051 (Greenberg, 16.1.1979 a 12.6.1979). Greenbergerovy obojky se vyrábějí za použití dimethyl 1,2-dibrom-2,2-dichlorethyl fosfátu, což je látka označovaná zkratkou naled, měkčeného polyvinylchloridu, v podstatě netěkavého karbamátu a činidla regulujícího porozitu povrchu, jako je chloracetaldehyd, chloral, bromacetaldehyd, bromal ^{obnaž.} apod. Tyto prostředky umožňují regulované uvolňování insekticidu ve formě páry obklopující zvíře a ve formě prášku, který migruje srstí zvířete.

V US patentu č. 4 198 782 (Kydonleus, 22.4.1980) je uveden způsob výroby pesticidních prostředků polymerního typu s regulovaným uvolňováním účinné látky, při kterém se granuluje laminovaný listový materiál, který obsahuje neporézní polymerní

jádro, což je fólie obsahující phorate nebo jiný insekticid a druhou neporézní polymerní vrstvu, která přiléhá k polymernímu jádru obsahujícímu insekticid. Takto vyrobený sendvič se ^{potom} ~~pak~~ rozseká na částice granulátu. Potlačení hmyzu se provádí za použití shora popsaným způsobem získaných granulovaných insekticidních prostředků. Když se však laminát nařeže na částice o rozměrech potřebných pro použití na poli, bohužel se prodloužená účinnost ztratí a nedosáhne se žádného nebo se dosáhne jen malého zvýšení bezpečnosti.

Jiné pryskyřičné prostředky jsou popsány v US patentu č. 4 041 151 (Milionis a další, 9. X 8. 1977) a US patentu č. 4 145 409 ((Pasarela, 20.3.1979)). Je zde popsána výroba insekticidních a akaricidních pryskyřičných prostředků, které jsou zpracovány na ohebné obojky, které se připevňují ke zvířatům, aby je chránily před napadením a/nebo zamořením hmyzem a roztoči. Obojky jsou navrženy tak, aby dodávaly ⁱⁿsekticidní nebo akaricidní činidlo s poměrně nízkou toxicitou vůči savcům na kryt a tělo zvířete. Pesticidy s vysokou toxicitou vůči savcům nejsou uvedeny v seznamu látek přicházejících v úvahu pro mísení s pryskyřicemi a ani se v těchto pa-

tentech neuvádí, že by se tímto způsobem mohly získat koncentráty nebo prostředky s výrazně zlepšenou bezpečností.

Ačkoliv jsou tedy ve shora uvedených citacích popsány prostředky obsahující phorate, terbufos a/nebo jiný pesticid, které mají sníženou dermální toxicitu a/nebo prodlouženou reziduální účinnost, jsou popsávané technologie nedostatečné pro zlepšení bezpečnosti a snížení orální a/nebo dermální toxicity, charakterizované dávkami LD₅₀ na takovou míru, aby bylo možno tyto pesticidy vyjmout z kategorie nebezpečných pesticidů.

V CS patentu č. (PV 8430-87, Cannelongo) a v CS patentu č. (PV 8427-87, Mahm^od a další), jsou popsány prostředky, jejichž úkolem je odstranit nebezpečí vyplývající z aplikace pesticidů, ^{ktarých} ~~z nichž~~ se ^{také} ~~rovněž~~ používá podle vynálezu. Přihláška Cannelonga se však týká pesticidního prostředku na bázi suspenzní pryskyřice, který se vyrábí vytlačováním a přihláška Mahm^oda a dalších se týká sorpčních granulárních pesticidních prostředků obsahujících disperzní pryskyřici. Stále ^{proto} ~~tudíž~~ nejsou k dispozici vhodné nesorpční granulární prostředky, které by byly jednak bezpečné a které by zároveň vykazovaly biologickou aktivitu.

Předložený vynález se týká nesorpčních granulárních prostředků povlečených pryskyřicí, které nebyly až dosud úspěšně vyřešeny.

Úkolem tohoto vynálezu je tedy vyvinout pesticidní prostředky, obsahující vysoce toxická pesticidní činidla, určitý druh polyvinylchloridové homopolymerní nebo kopolymerní disperzní pryskyřice, vykazující vhodné fyzikální a chemické vlastnosti, vhodná změkčovadla a vhodné stabilizátory pryskyřice a způsob výroby těchto pesticidních prostředků. Tento úkol se podle vynálezu podařilo vyřešit za vzniku prostředků, které jsou vhodné pro agronomické použití. Tyto prostředky mají výrazně sníženou toxicitu vůči savcům, ve srovnání s toxicitou pesticidů v technickém stavu a ve srovnání s podobnými konvenčními prostředky.

Předmětem vynálezu je granulovaný pesticidní prostředek se sníženou toxicitou vůči savcům, obsahující účinnou látku ve směsi s plastem, vyznačující se tím, že obsahuje 20 až 80 % ~~hmot.pestnících~~, vztaženo na výsledný produkt, inertního nesorpčního granulárního nosiče a zbytek tvoří povlak pesticidní pryskyřičné hmoty, přičemž tento povlak obsahuje jako účinnou složku 1,0 až 30,0 % ~~hmot.pestnících~~, vztaženo na výsledný produkt, pesticidu terbufos nebo phorate, 5 až 40,0 % ~~hmot.pestnících~~, vztaženo na výsledný produkt, polyvinylchloridové disperzní pryskyřice, která má hmotnostní střední molekulovou hmotnost 200 000 až 400 000 a inherentní viskozitu asi 1,0 až 1,32 dl/g, 0,1 až 4,0 % ~~hmot.pestnících~~ stabilizátoru nebo směsi stabilizátorů pro tuto pryskyřici a popřípadě až 40,0 % ~~hmot.pestnících~~ změkčovadla.

Předmětem vynálezu je dále ^{také} ~~též~~ způsob výroby tohoto prostředku, který se vyznačuje tím, že se smísí pesticid s případným změkčovadlem a případným stabilizátorem, který má také změkčovací účinek, vzniklá směs se při teplotě místnosti míchá tak dlouho, až je homogenní, ^{potom} ~~pak~~ se k ~~směsi~~ ní přidá polyvinylchloridová dispersní pryskyřice a popřípadě stabilizátor a v mísení se pokračuje, dokud nevznikne homogenní směs, a takto připravená pryskyřičná směs obsahující pesticid se nastříká na nesorpční granule zahřáté na teplotu asi 93 °C až 149 °C a v jejím nástřiku ~~na~~ nesorpční granule se pokračuje, dokud nejsou granule touto směsí povlečeny, a ^{potom} ~~pak~~ se pryskyřičná směs obsahující pesticid na povrchu částic tepelně želatinuje.

Rozsah ochrany, jak je vymezen definicí předmětu vynálezu, se sice vztahuje pouze na prostředky obsahující jako účinný pesticid phorate nebo terbufos~~á~~, vzhledem k možnosti nahradit tyto dva pesticidy jinými pesticidy, jejichž dermální hodnota LD₅₀, měřená na krysách nebo králících, je nižší než 50 mg/kg, popřípadě i dalšími pesticidy, které jsou méně jedované a tedy jejichž hodnota LD₅₀ je vyšší než 50 mg/kg, je následující popis koncipován širším způsobem.

Navrhované pesticidní prostředky podle vynálezu obsahují zejména toxické pesticidní přísady s nízkou hodnotou LD₅₀, ale nicméně se u nich dosahuje

zlepšených hodnot dermální toxicity vůči savcům při zlepšené insekticidní a nematocidní účinnosti a prodloužené reziduální účinnosti.

U pesticidních prostředků podle vynálezu se dosahuje rozmezí bezpečnosti, kterého nebylo až dosud možno dosáhnout u známých prostředků obsahujících stejné pesticidy.

Užitečnými pesticidy v navrhovaných prostředcích jsou půdní insekticidy, systémové insekticidy, nematocidy a mollussicidy. Jako ^{ne}omezuující příklady těchto látek je možno uvést O,O-diethyl S-[(1,1-dimethylethyl)-thio]methylfosforodithioát, (terbufos); O,O-diethyl S-(ethylthiomethyl)fosforodithioát, (phorate); (+)-O-ethyl-S-fenylethylfosfonodithioát (fonofos); diethyl 1,3-dithiolan-2-ylidenfosforamidát (phosfolan); 2-methyl-2-(methylthio)propionaldehyd O-methylkarbamoyloxin (aldicarb); O,O-diethyl 2-ethylthioethylfosforodithioát (demeton); O-ethyl S,S-diethylfosforodithioát (ethoprophos); O,O-diethyl O-2-pyrazinylfosforothioát (thionazin); a podobně. Terbufos a phorate se obzvláště hodí pro výrobu prostředků podle vynálezu, protože poněvadž obě tyto

látky jsou výborná změkčovadla a zároveň vynikající půdní a systemické pesticidy.

Tyto dvě sloučeniny jsou vysoce účinné pro potlačování půdního hmyzu a půdních nematodů, kteří napadají kořenový systém rostlin. Jsou ^{také} rovněž účinné při potlačování hmyzu, způsobujícího ožer a napichování rostlin a pavoukovců, kteří se živí olištěním a kapalinami rostlin.

Jako polymery vhodné pro prostředky podle vynálezu je možno uvést polyvinylchloridové disperzní pryskyřice typu homopolymerů nebo kopolymerů o hmotnostní střední molekulové hmotnosti v rozmezí asi od 200 000 do 400 000, s výhodou od 260 000 do 340 000. Tyto polymery je možno získat od různých výrobců polymerů, jako například od firmy B. F. Goodrich pod označením disperzní pryskyřice Geon^(R) 138, která má hmotnostní střední molekulovou hmotnost asi 300 000 a inherentní viskozitu měřenou podle ASTM D 1243 1,2 dl/g.

Typické vlastnosti pryskyřic vhodných pro prostředky podle vynálezu jsou uvedeny v následující tabulce:

Typické vlastnosti	Přiskyřice Geon	
	137 ⁵	138
Inherentní viskozita (dl/g) (ASTM D 1243)	1,15	1,20
Hustota (g/cm ³) přibližně	1,40	-
Přijatelnost podle FDA	omezená	omezená
Tokové vlastnosti ²		
Brookfieldova LVF viskozita, mPa.s, SPI-VD-T ₁ , doba při otáčkách		
1 h při 6 min ⁻¹	15000	3700
12 min ⁻¹	13800	3000
1 den při 6 min ⁻¹	19400	8400
12 min ⁻¹	16800	8000
1 týden při 6 min ⁻¹	25800	18000
12 min ⁻¹	22300	14000
1 měsíc při 6 min ⁻¹	61500	30000
12 min ⁻¹	59500	20000
Seversův výtok BFG-1010-A, g/100 sekund	10,0	20,0
Seversova viskozita, mPa.s	23700	11850
střední velikost částic (μm)	1,2	0,92
vinylová disperze (μm) max.	60	30
jemnost podle Northe, SPI-VD-T10	4,0	5,0

teplota želatiny (°C) SPI-VD-75	71	66
čírost, percentuální podíl světla prošlý filmem o tloušťce 508 μm^3	80	91
lesk Gardner, odraznost v úhlu 60° ³	40	91
tepelná stabilita, stárnutí při 191 °C 3,4		
počet minut do zežloutnutí	30 ⁶	30 ⁶
počet minut do ztmavnutí	60 ⁶	60 ⁶

vlastnosti fólie, ASTM D 882

pevnost v tahu /MPa/ při

teplotě 121 °C	6,2	5,0
135 °C	10,9	9,5
149 °C	11,7	16,4
163 °C	12,2	17,8
177 °C	11,0	17,6
191 °C	9,5	17,4
204 °C	7,0	16,6

tažnost (%) při teplotě 121 °C	150	100
135 °C	250	200
149 °C	365	330
163 °C	380	380
177 °C	340	395
191 °C	287	375
204 °C	267	360

- ¹ Přijatelnost podle FDA vyjadřuje použitelnost pro styk s potravinami.
 - ² Předpis: pryskyřice Geon^(R) 100 dílů hmotnostních, dioktylftalát 60 dílů hmotnostních.
 - ³ Film o tloušťce 508 μ m zahříváný po dobu 5 minut na 177 °C.
 - ⁴ Předpis: pryskyřice Geon^(R) 100 dílů hmotnostních, dioktylftalát 60 dílů hmotnostních, ESO 5 dílů hmotnostních a stabilizátor 3 díly hmotnostní.
 - ⁵ Předpis: pryskyřice 100 dílů hmotnostních, dioktylftalát 80 dílů hmotnostních.
 - ⁶ Stárnutí prováděno při teplotě 163 °C.
- ^x Poznámka: pouze verze "A"

Jako sekundární změkčovadla, která se hodí pro výrobu prostředků podle tohoto vynálezu je možno uvést organické ftaláty, jako (diisononylftalát, butylbenzylftalát, di-butylftalát, di-2-ethylhexylftalát, estery dvojsytných kyselin, jako je di-2-ethylhexyladipát, organické fosfáty, jako je tri-kresylfosfát, epoxidovaný sojový olej, organické

trimellitáty, jako je trioktylmellitát nebo organické citráty, jako je acetyltributylcitrát a polyester, jako je polyesteradipát, nebo jejich směsi.

Jako stabilizátory pryskyřice, které se hodí pro prostředky podle vynálezu, je možno uvést směsný stearát vápenato-zinečnatý, epoxidovaný sojový olej, organické stabilizátory obsahující cín, dibázický fosforitan olovnatý, organické barnaté stabilizátory a jejich směsi, včetně solí těžkých kovů, alkalických kovů a kovů alkalických zemin s mastnými kyselinami s dlouhým řetězcem a epoxidovaných sojových a tallových olejů.

Jako vhodné nesorpční granulární nosiče pro prostředky podle vynálezu je možno uvést písek, drcený mramor, upravený vápenec, skleněné kuličky nebo jejich směsi ~~apod.~~ podobně.

Přednostní nesorpční granulované prostředky podle vynálezu obsahují asi 40 až 80,0 % hmotnostních inertního nesorpčního granulovaného nosiče, asi 2,0 až 20,0 % hmotnostních pesticidu, přednostně půdního insekticidu, systemického insekticidu nebo nematocidu, asi 10 až 30,0 % hmotnostních polyvinylchloridové homopolymerní nebo kopolymerní disperzní pryskyřice o hmotnostní střední molekulové

hmotnosti asi od 260 000 do 340 000 a inherentní viskozitě asi od 1,13 do 1,26 dl/g, měřené podle ASTM D 1243, asi 1,0 až 15,0 % hmotnostních sekundárního změkčovadla, asi 0,2 až 1,0 % hmotnostní směs stearanu vápenato-zinečnatého, jakožto stabilizátoru pryskyřice, a asi 0,2 až 1,0 % hmotnostní epoxidovaného sojového oleje, jako stabilizátoru a změkčovadla pro pryskyřici.

Prostředky podle vynálezu se připravují smísením asi 1,0 až 30,0 % hmotnostních, přednostně asi 2,0 až 20,0 % hmotnostních, vztaženo na konečný povlečený granulární produkt, pesticidu, který v technickém stavu vykazuje hodnotu dermální LD₅₀, měřenou na krysách nebo králících, méně než 50 mg/kg s asi 0,0 až 40,0 % hmotnostních, přednostně 1,0 až 15,0 % hmotnostních sekundárního změkčovadla a asi 0,0 až 2,0 % hmotnostních, přednostně 0,2 až 1,0 % hmotnostních epoxidovaného sojového oleje nebo tallového oleje, jako stabilizátorem a změkčovadlem. Vzniklá směs se míchá v mixeru, při teplotě místnosti (25 °C). Když je směs obsahující pesticid v podstatě homogenní, přidá se k ní asi 5,0 až 40,0 %, přednostně 10,0 až 30,0 % hmotnostních polyvinylchloridové

homopolymerní nebo kopolymerní disperzní pryskyřice, která má hmotnostní střední molekulovou hmotnost asi 200 000 až 400 000 a asi 0,0 až 2,0 %, přednostně 0,2 až 1,0 % ~~hmotnostní~~ stabilizátoru pro tuto pryskyřici a výsledná směs se míchá v mixeru při teplotě místnosti, dokud se pryskyřičná směs a pesticidní směs nepromísí za vzniku ^{jedné} homogenní směsi.

Potom
~~Pak~~ se ve vhodném zařízení pro povlékání, jako například v reaktoru s fluidním ložem provede další stupeň přípravy. Do reaktoru s fluidním ložem se uvede 20,0 až 80,0 %, přednostně 40,0 až 80,0 % ~~hmotnostních~~, vztaženo na výsledný povlečený granulární produkt, inertního nesorpčního granulárního nosiče. Distribučním patrem ve spodní části reaktoru se do reaktoru fouká proud horkého plynu, přednostně vzduchu, zahřátého na asi 93,3 až 148,9 °C, přednostně 107,2 až 135,0 °C. Proudem horkého vzduchu postupujícím vzhůru se uvedou částice pevného nosiče do vznosu. Když jsou částice nosiče zahřáty na asi 93,3 až 148,9 °C, vstříkne se do reaktoru tryskou, umístěnou uprostřed distribučního patra pro vzduch v dolní části reaktoru s fluidním ložem, homogenní směs typu plastisolu. Proud horkého vzduchu slouží nejen pro uvedení částic nosiče do vznosu

a pro jejich zahřátí na 93,3 až 149,9 °C, ale ^{také} ~~prov-~~
~~něž~~ pro tepelnou želatinaci plastisolového povlaku
na částicích. K želatinaci dojde obvykle v průběhu
asi 6 až 15 minut. Když jsou částice úplně povlečeny,
vypne se zařízení pro ohřev plynného proudu (vzduchu)
a povlečené částice se nechají zchladnout. Po ochla-
zení povlečených částic se uzavře přívod proudu ply-
nu (vzduchu) a výsledný produkt, tj. pesticidní prys-
kyřicí povlečený nesorpční granulární produkt se ze
zařízení vypustí. Výsledný produkt má poměrně vysokou
sypnou hmotnost, která umožňuje přímou ^(povlečených granulí) aplikaci do
brázd nebo do sousedství zasetých plodin, které mají
chránit, přičemž je znemožněn pohyb částic extrudá-
tu z místa, kam byly aplikovány, působením větru nebo
deště.

Další výhodou prostředků podle
vynálezu je snížená nebo odstraněná prášivost, čímž
se snižuje uvolňování ^{nování} toxického pesticidu. To se
projevuje podstatným zvýšením bezpečnosti při mani-
pulaci, dopravě a aplikaci pesticidu. Prostředky
podle vynálezu mají kromě toho podstatně sníženou
akutní dermální toxicitu vůči savcům ve srovnání se
samotným pesticidem technické čistoty, který tvoří
účinnou složku takových prostředků a ^{také} ~~provněž~~ ve srov-
nání s konvenčními prostředky obsahujícími stejné
pesticidy.

Potlačení půdních škůdců a ochrany
zasetých nebo zasazených a/nebo rostoucích plodin
před napadením těmito škůdci pomocí prostředků podle
vynálezu se obvykle dosahuje tím, že se do půdy, v
ktare níž jsou tito škůdci přítomni a/nebo do půdy, do které
má být plodina zasazena nebo zaseta a/nebo v níž má
růst, aplikuje takové množství prostředku podle vy-
nálezu, aby se na místě ošetření dosáhlo koncentra-
ce pesticidu v rozmezí od 0,25 do 8,0 kg/ha, před-
nostně od 0,25 do 4,0 kg/ha.

Další výhody prostředků podle vy-
nálezu jsou zřejmé z následujících příkladů. Příkla-
dy mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vyná-
lezu v žádném směru neomezují.

P ř í k l a d 1

Příprava nesorpčních granulárních pesticidních
prostředků povlečených pryskyřicí.

Způsobem podle vynálezu se
475,85 g technického terbufosu o čistotě 86 % mí-
sí v mixeru s 30,7 g butylbenzylftalátu a 21,49 g

epoxidovaného sojového oleje při teplotě 25 °C tak dlouho, dokud není směs homogenní. Ke vzniklé směsi se přidá 518,83 g polyvinylchloridové disperzní pryskyřice o hmotnostní střední molekulové hmotnosti 300 000 a inherentní viskozitě měřené podle ASTM 1243 1,2 dl/g, která obsahuje 21,49 g stearanu vápenato-zinečnatého. Vzniklá směs se při teplotě místnosti (25 °C) mísí v mixeru tak dlouho, dokud se pesticidní a pryskyřičná směs nesmísí na homogenní směs typu plastisolu. ^{Potom} Pak se do reaktoru s fluidním ložem, vybaveného ve spodní části rozdělovacím patrem pro vzduch, uvede 2001,64 g písku. Distribuční patro pro vzduch obsahuje velký počet otvorů, kterými může procházet vzduch. Uprostřed patra je také umístěna tryska umožňující uvádění kapalin do komory. Otvory distribučního patra pro vzduch se začne vhánět horký vzduch. Horký vzduch proudí zdola nahoru, strhává písek a uvádí ho do vzhledu. Teplota v komoře se zvýší na 149 °C a udržuje se na této hodnotě. Mezitím se do komory s fluidním ložem písku vstříkuje tryskou umístěnou uprostřed rozdělovacího patra pro vzduch shora uvedeným způsobem připravená plastisolová hmota. Písek cirkuluje komorou a během této cirkulace se jeho

částice v podstatě rovnoměrně povlečou pryskyřicí obsahující pesticid. V zahřívání se pokračuje tak dlouho, dokud nedojde k tepelné želatinaci pryskyřice obsahující pesticid na částicích písku. ~~Pak~~ ^{Potom} se topení vypne a fluidizované lože povlečených pískových granulí ~~se~~ se nechá zchladnout. Po ochlazení povlečených částic se zastaví přívod vzduchu a povlečené granule se z reaktoru vypustí.

Povlečené částice se ~~pak~~ ^{potom} podrobí zkoušení za účelem zjištění hodnoty akutní dermální LD₅₀ produktu. Dermální toxicita prostředků podle vynálezu se zjišťuje následujícím postupem za použití samců albínských králíků, jako zkušebních zvířat.

Pro každou úroveň dávky se používá pět samců albínského králíka o hmotnosti přibližně 2,2 až 3,5 kg. Králíkům se na celém trupu oholí chlupy. Používá se rukávu z Saranu nebo Vinylitové folie VU 1900 o šířce 30,5 cm a tloušťce 0,04 mm a vhodné délce, aby ji bylo možno omotat okolo králíka. Dále je zapotřebí jednoho ob⁹v~~z~~u z plstěné látky o rozměrech asi 22,9 x 45,7 cm a čtyř kousků lepící pásky široké 3,8 cm a dlouhé asi 35,6 cm.

Zkoušený granulovaný prostředek

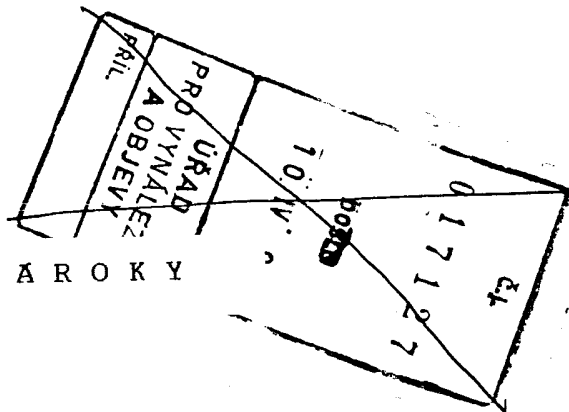
se umístí doprostřed plastové fólie a navlhčí se vodou. Králík se zesponu navlhčí vodou a umístí se břichem na zkoušenou látku. ^{Potom} Pak se fólie nadzvedne a obalí se jí zvíře a její konec se zajistí proužky lepivé pásky. ^{Potom} Pak se králíkovi na břicho umístí plátěná látka, nadzvedne se a králík se do ní zabalí, přičemž pro její upevnění na těle králíka se použije zbývajících dvou proužků lepící pásky.

V případě použití kapalných látek na zkoušení se postupuje takto: zvíře se umístí na plastovou fólii a zabalí se do ní a fólie se upevní pomocí lepící pásky. Zkoušená látka se ^{Potom} Pak vstříkne pod plastový zábal pomocí vhodné injekční stříkačky a jehly. ^{Potom} Pak se zvířeti vloží na břicho plátěná látka, nadzvedne se, králík se jí omotá a látka se zajistí dvěma zbývajícími proužky lepící pásky. Tím se vytvoří okolo králíka manžeta.

Vyhodnocení zkoušky se provádí v obou případech shodně takto: po 24 hodinách od nadávkování se manžeta sejme a případná zbývajcí látka na těle zvířete se odstraní kartáčem. Pokud nelze látku s těla odstranit, dá se zvířeti obojek, který

mu brání v olizování ošetřeného místa. Zvířata se pozorují po dobu 14 dnů ode dne dávky a sledují se známky toxicity, podráždění kůže a mortalita. Na konci 14 denního období se zvířata usmrtí a zvaží.

Dermální toxicita shora popsaného
prostředku měřená jako hodnota LD₅₀ na králících je
↓
130 mg/kg.



P A T E N T O V E N Á R O K Y

1. Granulovaný pesticidní prostředek se sníženou toxicitou vůči savcům, obsahující účinnou látku ve směsi s plastem, vyznačující se tím, že obsahuje 20 až 80 % hmot~~pestních~~, vztaženo na výsledný produkt, inertního nesorpčního granulárního nosiče a zbytek tvoří povlak pesticidní pryskyřičné hmoty, přičemž tento povlak obsahuje jako účinnou složku 1,0 až 30,0 % hmot~~pestních~~, vztaženo na výsledný produkt, pesticidu terbufos nebo phorate, 5 až 40,0 % hmot~~pestních~~, vztaženo na výsledný produkt, polyvinylchloridové disperzní pryskyřice, která má hmotnostní střední molekulovou hmotnost 200 000 až 400 000 a inherentní viskozitu 1,0 až 1,32 dl/g, 0,1 až 4,0 % hmot~~pestních~~ stabilizátoru nebo směsi stabilizátorů pro tuto pryskyřici a popřípadě až 40,0 % hmot~~pestních~~ změkčovadla.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako inertní nesorpční granulární nosič obsahuje písek, drcený mramor, upravený vápenec, skleněné kuličky nebo jejich směsi.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že polyvinylchloridová pryskyřice má hmotnostní střední molekulovou hmotnost v rozmezí od 260 000 do 340 000 a inherentní viskozitu v rozmezí od 1,13 do 1,26 dl/g.

4. Prostředek podle bodu 3, vyznačující se tím, že jako změkčovaadlo obsahuje butylbenzylftalát, epoxidovaný sojový olej nebo jejich směs.

5. Prostředek podle bodu 4, vyznačující se tím, že jako stabilizátor obsahuje stearát výpenato-zinečnatý nebo epoxidovaný sojový olej.

6. Prostředek podle bodu 5, vyznačující se tím, že jako nosič obsahuje 40,0 až 80,0 % hmot.~~nostních~~ písku, přičemž zbytek tvoří povlak a tento povlak obsahuje 10,0 až 30,0 % hmot.~~nostních~~ polyvinylchloridové disperzní pryskyřice o hmotnostní střední molekulové hmotnosti 300 000 a inherentní viskozitě 1,2 dl/g, 1,0 až 15 % hmot.~~nostních~~ butylbenzylftalátu, 0,2 až 1,0 % hmot.~~nostních~~ stearanu vápenato-zinečnatého a 0,2 až 1,0 % hmot.~~nostních~~ epoxidovaného sojového oleje, přičemž všechny procentické údaje jsou vztaženy na prostředek, jako celek, včetně jader granulí, tvořených nesorpčním granulátním nosičem.

7. Způsob výroby granulovaného pesticidního prostředku podle bodu 1, vyznačující se tím, že se smísí pesticid s případným změkčovaadlem a případným stabilizátorem, který má také změkčovací účinek, vzniklá směs se při teplotě místnosti míchá tak dlouho, až je homogenní, ^{potom} pak se k ní přidá polyvinylchloridová dispersní pryskyřice a popřípadě stabilizátor a v mísení se pokračuje, dokud

nevznikne homogenní směs, a takto připravená pryskyřičná směs obsahující pesticid se nastříká na nesorpční granule zahřáté na teplotu ~~po~~ 93 °C až 149 °C a v jejím nástřiku na nesorpční granule se pokračuje, dokud nejsou granule touto směsí povlečeny, a ^{potom} ~~pak~~ se pryskyřičná směs obsahující pesticid na povrchu částic tepelně želatinuje.

← 8. Způsob podle bodu 7, vyznačující se tím, že se nástřík pryskyřičné směsi obsahující pesticid na nesorpční granule provádí ve fluidním loži.

← 9. Způsob podle bodu 8, vyznačující se tím, že se granule zahřívají na teplotu 107 až 135 °C:

Zastupuje:

MP-663-87-Če