

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

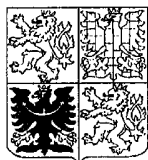
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3948-87

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29. 05. 87**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 11. 99**
(Věstník č. 11/99)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

A 01 N 33/18
A 01 N 25/04

(71) Přihlášovatel:

AMERICAN CYANAMID COMPANY,
Stamford, CT, US;

(72) Původce:

Morgan Leonard John, Fareham, GB;
Bell Mark, Fareham, GB;

(74) Zástupce:

Čermák Karel JUDr. AP 1, Národní třída
32, Praha 1, 11666;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby stálého vodného
suspensního pesticidního koncentrátu**

(57) Anotace:

Způsob výroby stálého vodného suspensního pesticidního koncentrátu, při němž se roztažený pentimethalin emulguje v horké vodě o teplotě 50 až 80°C obsahující povrchově aktivní látku a odpěňovač na velikost kapky 2 až 10.mil.m. Přidá se stabilizátor suspenze a horká emulze se za míchání ochladí na teplotu místnosti, přičemž se do prostředku popřípadě zavede jeden nebo více sekundárních pesticidů.

CZ 3948-87 A3

~~01-328-87-Če~~

Způsob výroby stálého vodného suspenzního pesticidního koncentrátu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby stálého vodného suspenzního pesticidního koncentrátu

Dosavadní stav techniky

Suspenzní koncentrované nebo vodné tekuté pesticidní kompozice jsou koncentrované suspenze ve volně nerozpustných pesticidů a směsí pesticidů ve vodných systémech. Tento vý-
nález se týká takových ~~pendimethalinových~~ kompozic.

Tyto vodné kompozice často obsahují asi 10 až 80 % hmotnostních pevného pesticidu nebo směsi pevných pesticidů, a tak umožňují zacházení s těmito pesticidy, které jsou ve vodném prostředí relativně nerozpustné. Jelikož tyto typy kompozic mají žádoucí vlastnosti husté kapaliny, mohou být přelévány nebo čerpány. Takto jsou odstraněny některé problémy, například prašnost, která se může vyskytovat u pevných kompozic směšivých prášků a granulí. Tyto koncentráty na bázi vody mají navíc další výhodu, neboť nevyžadují použití organických rozpouštědel, která jsou často přítomna v emulgova-
telních koncentrátech.

Z uvedených důvodů je žádoucí formulovat pesticidy do suspenzních koncentrátů nebo vodných tekutých přípravků. Tyto formulace však mají své vlastní problémy, jako je ge-
lovatění, tvorba kaly a usazování, a rovněž problémy dané fyzikálními a chemickými charakteristikami pesticidu nebo směsí pesticidů. Například dinitroanilin pendimethalin se poněkud obtížně formuluje a k vyřešení těchto formulačních problémů bylo učiněno několik pokusů.

Problémy, spojené s vývojem suspenzních koncentrátových kompozic, obsahujících účinné složky s nízkou teplotou tání,

samotné nebo ve směsi s účinnými složkami s vyšší teplotou tání, jsou popsány v patentové přihlášce NBR Š. DE 3302648 A1. Uvedená přihláška se pokouší vyřešit problém: vodných smíšených disperzí nízko tající účinné složky v $C_{11}^{12}C_{12}^{12}$ alkyl-esterech kyseliny ftalové jako rozpouštědle v kombinaci s vodným suspenzním koncentrátem, obsahujícím jednu nebo více účinných složek, jako alternativou k suspenznímu koncentrátu, obsahujícímu nízko tající účinné složky, jako je pendimethalin [1-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylylidin]. Důvodem alternativního přístupu této přihlášky je nemožnost připravit stabilní suspenzní koncentráty různými metodami, včetně metody, popsané v evropské patentové přihlášce č. O 33291 2. Tato evropská přihláška popisuje insekticidní suspenzní koncentrátové kompozice phosfolonu s přísadami, které mohou být připravovány z rostlinného insekticidu.

Pendimethalin se ne snadno formuluje nejen do suspenzních koncentrátů, ale i do jiných forem, a to z několika důvodů. Jedním z nich je, že existují polymorfní krystaly pendimethalinu, a to oranžové makrokryštalů a žluté mikrokryštalů, přičemž preferována je oranžová forma. Při formulaci pendimethalinu do jiných forem než suspenzních koncentrátů bylo nutno používat stabilizovaný pendimethalin. Patenty USA č. 4 082 537 a 4 150 969 popisují kompozice, obsahující buď dialkyl($C_6^{12}C_8$)sulfosukcinát nebo ethoxylovaný β -diamin. Tyto patenty popisují použití sulfosukci-

nátů a β -diaminů ke stabilizaci pendimethalinových krystalů do žluté formy a k jejich formulaci do kompozic ve formě smáčivých prášků.

Nejen, že pendimethalin existuje ve dvou krystalických formách, ale ve finální formulaci pendimethalinu navíc dochází k další krystalizaci. Tyto formulace často vykazují problémy stability v důsledku rychlé tvorby krystalů v konečném produktu. Ve finálních formulacích vznikají velmi velké a dlouhé krystaly do délce asi 3000 μm , které mají za následek nestabilitu. Formulace kompozic, ve kterých se nevyvíjejí tyto dlouhé krystaly, je tedy rozhodující z hlediska stability a nutné k získání rovnoměrné distribuce aktivní složky pro aplikaci.

Účelem vynálezu je tedy poskytnout stabilní vodné suspenzní koncentrátové kompozice nebo vodné tekuté kompozice nízko tajícího dinitroanilinu pendimethalinu, buď samotného nebo ve směsi s jinými pesticidy. I když je možno použít jakéhokoli sekundárního pesticidu, jsou do kompozic podle tohoto vynálezu vhodné pesticidy s vyššími teplotami tání nebo pesticidy, které jsou rozpustné ve vodě. Účelem vynálezu je rovněž poskytnout způsob přípravy takovýchto stabilních vodných suspenzních koncentrátových kompozic nebo vodných tekutých kompozic tak, aby ve finálních kompozicích nedocházelo k tvorbě dlouhých krystalů, které narušují zpracování a účinnost aktivní složky při aplikaci.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je způsob výroby stálého vodného suspenzního pesticidního koncentráту, jehož podstata spočívá v tom, že se roztavený pendimethalin emulguje v horké vodě o teplotě 50 až 80°C obsahující povrchově aktivní látku a odpěňovač na velikost kapky 2 až 10 μm , přidá se stabilizátor suspenze a horká emulze se za míchání ochladí na teplotu místnosti, přičemž se do prostředku popřípadě zavede jeden nebo více sekundárních pesticidů.

Výše uvedený sekundární pesticid je s výhodou ve vodě rozpustný nebo má teplotu tání vyšší než 70°C.

Ve výhodném provedení způsobu podle vynálezu se emulze po ochlazení dále mele.

Přidávání sekundárního pesticidu se podle vynálezu s výhodou provádí v alespoň jedné ze dvou následujících fází: buď se postupuje tak, že se roztavený pendimethalin emulguje v horké vodě, obsahující povrchově aktivní látku, odpěňovač a jeden nebo více pesticidů o teplotě tání vyšší než 70°C a/nebo tak, že po ochlazení uvedené emulze na teplotu místnosti se přidá uvedený pesticid nebo pesticidy o teplotě tání vyšší než 70°C a přísady.

Povrchově aktivní látkou je přednostně kondenzát ethylenoxid/propylenoxid, alkyl- aryl- nebo arylaryl-ethoxylát nebo jejich deriváty, lignosulfonáty, kondenzáty kresol-formaldehyd nebo jejich sulfonáty, kondenzáty naftalen-formaldehyd nebo jejich sulfonáty, polykarboxyláty nebo jejich deriváty nebo jejich směsi.

Stabilizátorem suspenze je s výhodou polysacharidová klovatina, jako xanthanová guma.

^(sekundární)
Mezi pesticidy, vhodné pro použití v kompozicích podle tohoto vynálezu, patří mezi jinými močoviny, triaziny, imidazolinony, samotné nebo v kombinacích. V kompozicích podle tohoto vynálezu je rovněž možno použít fungicidy, insekticidy a regulátory růstu rostlin, které mají teplotu tání vyšší než 70 °C a/nebo mají fyzikální vlastnosti, které jsou vhodné pro přípravu vodných suspenzních koncentrátových kompozic.

Do stabilních vodných suspenzních koncentrátových kompozic podle tohoto vynálezu je rovněž možno snadno včleňovat ve vodě rozpustné pesticidy, jako je difenzoquat, aminové soli, alkalické soli nebo ^{soli} stej alkalických kovů ioxynilu, bromoxynilu, fenoxycetových kyselin⁴ a imidazolinylkarboxylových kyselin, jako je 2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazoli-2-yl)-3-chinolinkarboxylová kyselina apod.

Mezi výhodné výše tající (nad 70 °C) komponenty pro použití ve vodných suspenzních kompozicích podle vynálezu, obsahujících pendimethalin, patří ⁱisoproturon /N,N-dimethyl-N'-(4-(1-methylethyl)fenyl)močovina/, ^llinuron /N-(3,4-dichlorfenyl)-N'-methoxy-N'-methylmočovina/, ^mmetoxuron /N'-(3-chlor-4-methoxyfenyl)-N,N-dimethylmočovina/, ^cchlortoluron /N'-(3-chlor-4-methylfenyl)-N,N-dimethylmočovina/, ^aAtrazine [2-chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-tri-

azin⁷, imidazolinonové herbicidy, jako je 2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolinkarboxylová kyselina a její vodorozpuštěné soli a isomerní směs methyl-6-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-m-toluátu a methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)toluátu. Mezi další sekundární účinné složky patří teroutylazine (2-tercbutylamino-4-chlor-6-ethylamino-1,3,5-triazin) a metolachlor (2-chlor-6'-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acet-o-toluidid⁷).

Mezi povrchově aktivní látky, (a dispergátory a/nebo smáčedla), vhodné do vodných suspenzních kompozic podle vynálezu, obsahujících pevný ^{pandimethalin} pandimethalin, patří kondenzáty ethylenoxid/propylenoxid, alkylaryl- a arylarylethoxyláty a jejich deriváty, lignosulfonáty, kondenzáty kresol- a naftalen-formaldehyd a sulfonáty, polykarbonáty a jejich deriváty, a jejich směsi.

Bylo zjištěno, že aniontové polymerní látky, jako jsou kondenzáty kresol-formaldehyd a jejich sulfonáty, kondenzáty naftalen-formaldehyd a jejich sulfonáty⁸ a lignosulfonáty, obecně minimalizují tvorbu krystalů během skladování, a jsou proto velmi výhodné.

Suspenzní činidla, jako jsou polysacharidové klovatiny jako xanthanová guma, ⁹⁴ guarová guma, arabská guma a deriváty celulózy apod., je vhodné přidávat do horkých emulzí ve hmotnostním množství asi 0,02 až 3,0 %.

Tyto prostředky pomáhají stabilizovat emulzi o požadované velikosti kapky tím, že před zchlazením zvyšují viskozitu emulze z počáteční hodnoty asi 100 mPas na ^Masi 1000 mPas nebo více.

V kompozicích podle vynálezu musí být nutně přítomny konzervační prostředky proti mikrobiálnímu napadení. Příkladem je 38% roztok formaldehydu. ^MMezi další konzervační ~~př~~^{r s} prostředky patří methyl- a propyl-p-hydroxybenzoát, 2-brom-2-nitropropan-1,3-diol, benzoát sodný, glutaraldehyd, o-fenylfenol, benzisothiazolinony, 5-chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, pentachlorfenol, 2,4dichlorbenzylalkohol, jejich směsi a další prostředky, známé odborníkům. Do kompozic podle vynálezu jsou vhodné silikonové odpěňovače.

Do výsledných vodných suspenzních koncentrátových kompozic je možno přidávat prostředky proti zamrzání, jako je ethylenglykol, propylenglykol, další glykoly, glycerin nebo močovina. Pak je možno přidávat další povrchově aktivní látky, ~~př~~ konzervační prostředky a zahušťovadla, jako jsou hlinky, srážené siliky, polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, polyakrylamidy apod., a rovněž výše tající účinné složky nebo suspenzní koncentráty obsahující další aktivní složky.

Stabilní vodné suspenzní koncentrátové kompozice pendimethalinu je možno připravit emulgováním roztaveného pendimethalinu v horké vodě, (50 až 80 °C), obsahující povrchově aktivní látku a odpěňovač, na požadovanou velikost kapky. Pak se přidá stabilizátor suspenze. Získaná horká emulze se

chladí a míchá, přičemž se roztavený materiál nechává ztuhnout. Získaná kompozice se pak popřípadě mele nebo se přidávají další účinné složky s vyšší teplotou tání nebo přísady, jako jsou prostředky proti zamrzání, povrchově aktivní látky, zahušťovadla konzervační prostředky apod. nebo předtvarované suspenzní koncentráty, obsahující jednu nebo více účinných složek a přísad. Vodné suspenzní koncentrátové kompozice, obsahující pendimethalin v kombinaci s komponentami, které mají vyšší teplotu tání nebo jsou ve vodě rozpustné, pak mohou být podrobeny dalšímu mletí, je-li to žádoucí.

Uvedený postup přípravy může zahrnovat množství fakultativních stupňů, například (1) roztavená emulze, která se chladí bez dalšího zpracování, (2) roztavená emulze, která se chladí a popřípadě se přidávají další účinné složky a přísady a pak se mele, (3) roztavená emulze v přítomnosti účinných složek s vyšší teplotou tání se současným mletím, následovaným chlazením, (4) roztavená emulze, která se současně mele a chladí, pak se míchá k vyvolání krystalizace a nechává se stát ("stárnout") se sekundárními účinnými složkami nebo bez nich a podruhé se mele.

Jinou možností je dispergovat roztavený pendimethalin při teplotě místnosti ve vodném roztoku přísad, obsahujícím popřípadě další účinné složky s vyšší teplotou tání, a pak ho podrobit mletí.

Uvedeným postupem je možno, jak bylo překvapivě zjištěno,

připravit stabilní vodné suspenzní koncentrátové kompozice pendimethalinu samotného nebo v kombinaci s dalšími pesticidními komponentami, které obsahují na 100 ml koncentrátu

5,0 až 50 g pendimethalinu
0,05 až 1,0 g odpěňovačů,
2,0 až 20,0 g prostředků proti zamrzání,
2,0 až 20,0 g povrchově aktivních látek a směsí povrchově aktivních látek (smáčedel a dispergátorů),
0,05 až 3,0 g zahušťovadel,
0,01 až 1,0 g konzervačních prostředků,
0,05 až 2,5 g stabilizátorů suspenze
a zbytek do 100 ml vody.

Tyto kompozice netvoří po zpracování velké dlouhé krystaly. Jejich zpracování a výroba tedy není narušována růstem krystalů. Tyto kompozice jsou navíc stabilní, nedochází v nich k sedimentaci účinné složky v těchto velkých (3000 μ m) krystalech a což je hlavní, při aplikaci těchto kompozic dochází k rovnoměrné distribuci účinné složky.

Následující příklady slouží k další ilustraci předkládaného vynálezu, avšak neomezují jeho rozsah. Množství složek jsou uváděna v g/100 ml koncentrátu.

Příklady 1 až 23

Metoda A

Příprava stabilních vodných suspenzních koncentrátových kompozic pendimethalinu samotného nebo v kombinaci s jinými herbicidy s vyšší teplotou tání

P
Při teplotě 50 až 80 °C se připraví vodný roztok, obsahující povrchově aktivní látky a odpěňovače. Pak se přidá roztavený pendimethalin, (60 až 80 °C), a míchá se dostatečně k získání emulze o průměrné velikosti kapky asi 2 až 10, μ m. Tato stabilizovaná emulze se ochladí na teplotu místnosti, přičemž se nechá pendimethalin ztuhnout, načež se do získané vodné suspenze pevného pendimethalinu přidají požadované další přísady nebo účinné složky, (prostředky proti zamrzání, stabilizátory suspenze, povrchově aktivní látky, pesticidy).

Získaná vodná kompozice se mele k získání požadované průměrné velikosti suspendovaných částic méně než 20, μ m, výhodně méně než 5, μ m, a nakonec se do vodné kompozice, pokud je to žádoucí, přimíchají další zahušťovadla, konzervační prostředky nebo povrchově aktivní látky. Vodná suspenzní kompozice se pak balí.

S použitím uvedeného postupu se získají stabilní vodné suspenzní koncentratové kompozice, uvedené v tabulce I.

Tabulka I.

Příklad

kompozice	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
pendimethalin (nestabilizovaný)	26,0	26,0	23,6	20,0	12,5	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	20,0	20,0	26,0	23,6	40,0
Isoproturon	26,0	26,0	23,6	-	27,5	-	26,0	26,0	26,0	26,0	-	-	26,0	23,6	-
Chlortoluron	-	-	-	30,0	-	-	-	-	-	-	30,0	30,0	-	-	-
isomerní směs metnyl-6-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-m-toluátu a metnyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-toluátu	-	-	-	-	-	12,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
kondenzát kresol-formaldehyd-Na ⁺	5,0	-	5,0	-	-	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
sulfonovaný kondenzát kresol-formaldehyd-Na ⁺	3,0	-	-	3,0	3,0	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	7,0	5,0
laurylsulfát-Na ⁺	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	0,5	0,5	-	-	-	-	0,5	-	-

Tabulka I - pokračování

Príklad

[illegible]

Tabulka I - pokračování

Příklad

kompozice	16	17	18	19	20	21	22	23
pendimethalin	26,0	20,0	20,0	20,9	20,0	20,0	26,0	26,0
Isopropthuron	26,0	-	-	-	-	-	26,0	26,0
Chlortoluron	-	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	-	-
mocovina	8,0	-	-	-	-	-	-	10,0
silikonový odpěnovac	0,2	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5
xanthanová guma	0,2	0,05	-	-	-	0,05	-	0,1
38% roztok formaldehydu	0,5	0,125	-	-	-	0,125	-	0,25
srážená silika	-	2,5	2,0	-	-	2,0	2,7	2,0
kondenzát naftalen-formaldehyd- wa ⁺	1,5	-	-	-	-	-	-	-
oleoylmethyltaurid-wa ⁺	1,5	1,0	-	-	-	-	-	-
kopolymer ethylenoxid-propylenoxid	-	5,5	2,0	2,0	2,0	3,6	6,0	-

Příklady 24 až 44

Metoda B

Příprava stabilních vodných suspenzních koncentrátových kom-
pozic pendimethalinu samotného nebo v kombinaci s jinými účinnými složkami

Při teplotě 50 až 80 °C se připraví vodný roztok, obsahující povrchově aktivní látku (látky) a odpěňovace. Pak se k roztoku přidá roztavený pendimethalin, (60 až 80 °C), za míchání dostatečného k získání emulze o průměrné velikosti kapky asi 2 až 10, μm . Ke stabilizaci takto vytvořené emulze se přidá dostatečné množství stabilizátoru suspenze a emulze se pak ochladí na teplotu místnosti, přičemž se pendimethalin nechává ztuhnout, načež se, pokud je to žádoucí, přidají další přísady. Vzniklou kompozici je pak možno balit.

Dále se připraví suspenze pesticidu o teplotě tání vyšší než 70 °C a mele se na vhodnou průměrnou velikost částic, (tj. méně než 20, μm , výhodně méně než 5, μm), nebo se připraví vodný roztok, obsahující požadované množství vodorozpustného pesticidu.

Kterýkoli z těchto přípravků se pak smíchá se suspenzní koncentrátovou kompozicí pendimethalinu, připravenou výše uvedeným postupem. Nakonec se, je-li to žádoucí, přidají další zahusťovadla, konzervační prostředky a povrchově aktivní látky a směs se balí jako směsná vodná suspenzní koncentrátová kompozice.

Uvedeným postupem se získají stabilní vodné suspenzní koncentrátové kompozice, uvedené v tabulce II.

Tabulka II

Příklad

kompozice	24	25	26	27	28
pendimethalin (nestabilizovaný)	23,6	23,6	23,6	23,6	23,6
Isoproturon	23,0	23,0	23,6	23,0	23,6
sulfonovaný kondenzát kresol-formaldehyd- Na^+	-	3,0	4,1	3,0	4,3
kondenzát kresol-formaldehyd- Na^+	5,0	-	-	-	-
alkylfenolethoxylát	-	-	-	-	8,0
oleoymethyltaurid- Na^+	-	0,65	-	-	-
laurylsulfát- Na^+	0,5	-	-	0,5	-
močovina	8,0	8,0	8,0	-	8,0
ethylenglykol	-	-	-	8,0	-
směs polyalkylenglykolieteru a polyoxyethylenalkylaryletheru	-	-	0,7	-	-
silikonový oděňovac	0,25	0,5	0,5	0,5	0,5
silika	2,0	2,0	-	2,0	-
xanthanová guma	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
38% roztok formaldehydu	0,25	0,25	0,5	0,25	0,3
voda	-----zbytek do 100 ml -----				

Tabulka II - pokračování

Příklad

Kompozice	29	30	31	32	33
pendimethalin (nestabilizovaný)	20,0	20,0	20,0	26,0	30,0
Chlor ^Y toluron	30,0	30,0	-	-	-
isomerní směs methyl-6-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-m-toluátu a methyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)toluátu	-	-	12,5	12,5	-
amonná sůl 2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-3-chinolinkarboxylové kyseliny (roztok)	-	-	-	-	5,0
sulfonovaný kondenzát kresol-formaldehyd-Na ⁺	3,0	3,6	-	-	-
kondenzát kresol-formaldehyd-Na ⁺	-	-	5,0	3,0	-
triethanolaminová sůl polyarylarylethoxylátfosfátu	-	-	-	1,3	-
lignosulfonát-Na ⁺	-	-	-	-	4,0
lignosulfonát-Ca ⁺⁺	-	-	2,0	-	-
alkylfenoethoxylát	-	-	8,0	6,0	-
laurylsulfát-Na ⁺	0,5	-	-	-	-
močovina	8,0	8,0	8,0	-	-

Tabulka II - pokračování

Příklad

kompozice	29	30	31	32	33
ethylenglykol	-	-	-	5,0	8,0
silikonový odpěňovač	0,5	0,1	0,5	0,4	0,5
silika	2,0	0,1	2,0	2,0	0,75
xanthanová guma	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
38% roztok formaldehydu	0,25	0,5	0,25	0,25	0,25
ledová kyselina octová (do pH 7,4)	-	-	-	-	✓
směs polyalkylenglykoléteru a polyoxyethylenalkylaryletheru	-	0,55	-	-	-
voda	-----zbytek do 100 ml-----				

Tabulka II - pokračování

Příklad

kompozice	40	41	42	43	44
pendimethalin (nestabilizovaný)	27,3	30,0	27,3	30,0	30,0
Atrazine	18,2	20,0	18,2	20,0	20,0
sulfonovaný kondenzát kresol-formaldehyd- Na^+	3,4	1,65	3,4	1,65	1,65
triethanolaminová sůl polyarylethoxy ^{xq} látfosfátu	-	-	-	1,9	1,9
močovina	5,8	-	-	-	5,0
ethylenglykol	-	5,6	5,2	5,0	-
směs polyalkylenglykoletheru a polyoxyethylenalkylaryletheru	1,34	1,26	1,2	-	-
silikonový odpěnovac	0,9	0,35	0,9	0,16	0,16
silika	-	0,5	-	0,4	0,4
xanthanová guma	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
38% roztok formaldehydu	0,5	0,25	0,5	0,25	0,25
voda	-----zbytek do 100 ml -----				

Příklady 45 a 46

Metoda C

Příprava stabilních vodných suspenzních koncentrátových kom-
pozic

Při teplotě místnosti se připraví vodná disperze^{pa} povrchové aktivních látek, odpěňovačů a prostředků proti zamrzání, obsahující, je-li to žádoucí, pevnou účinnou složku s teplotou tání vyšší než 70 °C nebo vodorozpustnou účinnou složku. Pak se k míchané vodné směsi přidá roztavený bendimethalin (60 až 80 °C) s dalšími povrchově aktivními látkami nebo bez nich. Získaná vodná směs se mele k dosažení požadované průměrné velikosti částic suspendovaných pevných látek menší než 20 μm, výhodně menší než 5 μm, a k semleté kompozici se, je-li to žádoucí, přidají další zahušťovadla, stabilizátory suspenze, konzervační prostředky, prostředky proti zamrzání a povrchové aktivní látky. Získaná stabilní vodná suspenzní koncentrátová kompozice se pak balí.

Uvedeným postupem se získají stabilní vodné koncentrátové kompozice, uvedené v tabulce III.

Tabulka III

kompozice	Příklad	
	45	46
pendimethalin (nestabilizovaný)	26,0	26,0
Isoproturon	26,0	26,0
sulfonovaný kondenzát kresol-formaldehyd- Na^+	3,0	-
polyarylarýlpolyoxyethylenfosfát, kyselá forma	-	5,0
silikonový odpěňovač	0,2	0,2
xanthanová guma	0,2	0,12
38% roztok formaldehydu	0,5	0,5
ethandiol (ethylen glykol)	8,0	-
voda	zbytek do 100 ml	

Příklady 47 a 48

Metody A a B

Příprava stabilních vodných suspenzních koncentrátů pendimethalinu způsobem podle ^{1a} vynálezu versus způsobem mletí za chlazení emulze (metoda B)

Podle příkladu 1 až 23, metoda A, se připraví vodná suspenzní koncentrátová kompozice pendimethalinu. Pro srovnání se suspenzní koncentrát pendimethalinu připraví i podle popisu evropské patentové přihlášky č. 033291.2.

Směs norkové vody (575 ml), ethylenglykolu (50 g) a aniontové povrchové aktivní látky, směs monofosfátu a difosfátu tristyrylrenolu s polyoxyethylenem s 18 oxyethylenovými jednotkami, neutralizovaná triethanolaminem, dodávaná firmou Rhone-Poulenc pod obchodním názvem Soprophor FL ^(R), 150 g, se intenzivně míchá, zatímco se přidává 400 g pendimethalinu. Pak se mele v dyno mlyně s pláštěm pro rychlé chlazení a získá se směs, opouštějící mlýn při 24 °C a mající velikost částic z 98 % menší než 5 μm, což ukazuje na tvorbu suspenzního koncentráту.

Pak se přidá biopolymer xanthanové gumy heteropolysacharidového typu (1,5 g), získaný fermentací Xanthomonas campestris na uhlohydrátech, obchodní název Rhodopol XB 23, dodávaný firmou Rhone-Poulenc.

V tabulce IV jsou uvedeny údaje o stabilitě obou kompozic. Metoda mletí nevylučuje vznik dlouhých krystalů ani

po dvojím krátkodobém skladování, nejprve tři dny při 15 °C
a pak tři dny při 28 °C.

Tabulka IV

Metoda A - způsob podle vynálezu				Metoda B - mletí za chlazení [‡]			
kompozice	g/ml	výsledek		kompozice	g/ml	výsledek	
pendimethalin	40	(1) Po 6 týdnech při 28 °C má 95 % částic průměrnou velikost menší než 15 x 4 μm		pendimethalin	40		Dva pokusy:
stabilizátor suspenze				stabilizátor suspenze		(1) Velké krystaly o velikosti částic až 80 x 5 μm se objevovaly po 3 dnech při 15 °C a také po 3denním skladování při 28 °C.	
xanthanová guma (přidaná před chlazením)	0,02			xanthanová guma (přidaná po mletí a chlazení)	0,15		
povrchově aktivní látky				povrchově aktivní látky			
sulfonovaný kondenzát				směs mono- a difosfátu			
kresol-formaldehyd	4,0			tristyrylfenolu neutralizovaná triethanolaminem			
polyethoxylovaný polymethylmethakrylát	3,0			(Soprophor ^(R) FL)	5,0		
prostředek proti zamrznání - močovina	5,0			prostředek proti zamrznání			
odpěňovač - silikonový	0,5			ethylen glykol	5,0		
konzervační prostředek							
benzisothiazolon	0,1						

‡ Velikost částic v původním suspenzní koncentrátové kompozici je z 98 % menší než 5 μm.

(R) Obchodní známka fy Soprosoie, sekce Rhone-Pomlenc

Příklady 49 a 50

Kompozice obsahující účinnou složku podle vynálezu

Podle příkladů 1 až 23 se připraví vodné suspenzní koncentrátové kompozice pendimethalinu se sekundárním pesticidem, obsahující následující komponenty:

	g/ml	
	formulace X	formulace Y
pendimethalin	23,6	20,0
isoproturon	23,6	-
chlortoluron	-	-
povrchově aktivní látka sulfonovaný kondenzát kresol-form- aldehyd- Na^+	4,1	4,14
povrchově aktivní látka polykarboxylát	-	1,64
směs polyalkylenglykoetheru a polyoxyethylenalkylaryletheru	0,71	-
mocovina	8,0	8,0
xanthanová guma	0,2	0,2
30% silikonový odpěňovač	0,5	0,3
benzisothiazolinon	-	0,033
methylparaben	0,1	-
propylparaben	0,05	-
voda	do 100 ml	100 ml

Příklady 51 a 52

Kompozice s použitím procesu dvojitého mletí horké emulze

Připraví se horká emulze rozraveného pendimethalinu jako v příkladech 1 až 23, přičemž se horký pendimethalin přidává do horkého roztoku povrchově aktivní látky za míchání s vysokým střínovým napětím. Teplota je 50 až 80 °C a velikost částic 2 až 5 μm. Horká emulze se pak mele v přístroji Dyno-mill a existuje ve formě drcených krystalů (teplota na vstupu do mlýna je asi 65 °C a na výstupu z něho asi 20 až 25 °C). Tato směs se pak ponechá "stárnout", aby se umožnila konverze na oranžové polymorfní krystaly. Po konverzi, obvykle po 0,5 až 48 h, se provádí druhé mletí v přístroji Dyno-mill. (Pokud se přidává jiný účinný pesticid, přidává se v období stárnutí). Po druhém mletí se přidávají konečné přísady.

Podle uvedeného postupu se připraví následující kompozice.

	koncentrát g/ml
pendimethalin technický	40,0
povrchově aktivní látka Soprophor [®] FL	5,0
Silnaolapse [®] 500	0,5
propylenglykol	7,0
voda	do 100

Uvedená směs se formuluje takto:

	8/1
výše uvedený koncentrát	1000
Rodopol, 2% gel	70
voda	do 100 ml

	g/ml
výše uvedený koncentrát	75,0
^a Atrazine technický	20,0
Soprophor ^(R) FL	1,25
propylenglykol	1,25
voda	do 100 ml

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby stálého vodného suspenzního pesticidního koncentrátu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se roztavený pendimethalin emulguje v horké vodě o teplotě 50 až 80°C obsahující povrchově aktivní látku a odpěňovač na velikost kapky 2 až 10 μm , přidá se stabilizátor suspenze a horká emulze se za míchání ochladí na teplotu místnosti, přičemž se do prostředku popřípadě zavede jeden nebo více sekundárních pesticidů.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený sekundární pesticid je ve vodě rozpustný nebo má teplotu tání vyšší než 70°C.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se uvedená emulze po ochlazení dále mele.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený roztavený pendimethalin se emulguje v horké vodě, obsahující povrchově aktivní látku, odpěňovač a jeden nebo více pesticidů o teplotě tání vyšší než 70°C.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že po ochlazení uvedené emulze na teplotu místnosti se přidá uvedený pesticid nebo pesticidy o teplotě tání vyšší než 70°C a přísady.

6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená povrchově aktivní látka je kondenzát ethylenoxid/propylenoxid, alkylaryl- nebo arylaryl-ethoxylát a jejich deriváty, lignosul-

fonáty, kondenzáty kresol-formaldehyd a jejich sulfonáty, kondenzáty naftalen-formaldehyd a jejich sulfonáty, polykarboxyláty a jejich deriváty a jejich směsi.

7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený stabilizátor suspenze je polysacharidová klovatina.

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedená povrchově aktivní látka je kondenzát kresol-formaldehyd nebo jeho sulfonát, kondenzát naftalen-formaldehyd nebo jeho sulfonát, polykarboxylát nebo jeho derivát, lignosulfonát a jejich směsi.

9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že uvedený stabilizátor suspenze je xanthanová guma.