(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 901919 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 901919

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
A01N 25/10
A01N 57/20

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.04.1990**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **17.04.1990**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.10.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

17.04.1989 US 339448

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Monsanto Company,** 800 North Lindberg Boulevard, SAINT LOUIS, MO 63166, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Kajikawa, Akira,** Japan, JAPANI, (JP)
2 • **Kuchikata, Masuo,** Japan, JAPANI, (JP)
3 • **Sato, Tatsuo,** Japan, JAPANI, (JP)
4 • **Richardson, Ronald Owen,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Parannettuja kootumuksia, joiden vesiliukoisuus on suurempi

Förbättrade kompositioner med strörre vattenlöslighet

Parannettuja koostumuksia, joiden vesiliukoisuus on suurempi

Keksintö koskee tuholaismyrkkykoostumuksia, varsinkin sellaisia, joiden vesiliukoisuus on suurempi sekä menetelmää näiden koostumusten valmistamiseksi. Lähemmin keksintö koskee kuivia, vesiliukoisia tai veteen dispergoituvia, maataloudessa käytettyjä rikkaruohomyrkkykoostumuksia, jotka koostuvat yhdestä tai useammasta rikkaruohomyrkystä, herbisidisiä menetelmiä näiden koostumusten käyttämiseksi sekä menetelmää koostumusten valmistamiseksi.

N-fosfonometyyliglysiini, jonka yleinen nimi on glyfosaatti, tunnetaan alalla hyvin erittäin tehokkaana rikkaruohomyrkkynä. Tiedetään myös, että glyfosaatin, orgaanisen hapon, vesiliukoisuus on pieni. Glyfosaatti muodostetaan tyypillisesti vesiliukoisena suolana, varsinkin monoisopropyyliamiinisuolana (IPA) tappamaan tai säätelemään rikkaruohoja tai kasveja. Glyfosaattia myy vesikonsentraattina IPA-suolamuodossaan Monsanto Company kauppanimellä Roundup.

Erilaisia glyfosaattisuoloja, glyfosaattikoostumuksia ja käyttömenetelmiä rikkaruohojen ja kasvien tappamiseksi tai säätelemiseksi on esitetty US-patenteissa 3 799 758 ja 4 405 531, keksijä John E. Franz, jätetty 26.3.1974 ja 20.9.1983 vastaavasti. Muita glyfosaattisuoloja koskevia US-patentteja ovat US-4 315 765, keksijä George B.Large, 16.2.1982, US-4 507 250, Izak Bakel, 26.3.1985, US-4 397 676, Izak Bakel, 9.8.1983, US-patentti 4 481 026, Michael P. Prisbylla, 6.11.1984 ja US-4 140 513, Erhard J. Prill, 20.2.1979. Edellä mainitut patentit esitetään kokonaisuudessaan tässä viitteiksi.

EP-patenttihakemus 0 204 146 esittää herbisidisen koostumuksen, joka käsittää (a) 2-(4-kloori-2-fluori-5-propargyylioksifenyyli)-5,6,7,8-tetrahydro-1H-1,2,4-triat-

solo(1,2-s)pyridatsini-1,3-2H-dionin (I) ja (b) glyfosaatin, glufosinaatin, bialafoksen ja/tai parakvatin tai niiden suolan sekä inertin kantajan tai laimentimen.

EP-patenttihakemus 0 244 760 esittää maataloudessa käytettävän rakeisen koostumuksen, joka on valmistettu tuomalla kuivaustornin yläpäähän seos maatalouskemikaalista, anionisesta pinta-aktiivisesta aineesta ja mahdollisesti yhdestä tai useammasta lisäaineesta konsentroituna liuoksena tai vesilietteenä.

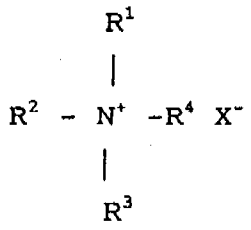
Julkisissa JP-patenttihakemuksissa J62 175 407 ja J62 175 408 esitetään rikkaruohomyrkky, joka sisältää kiinteän kantajan, lisäaineita ja herbisidisen komponentin ja jonka partikkelikoko on 48 - 150 mesh. Esitetyt herbisidiset komponentit ovat [(3-amino-3-karboksi)propyyli-1]metyylifosfonihappo, N-fosfonometyyliglysiini, (2-amino-4-metyylifosfinobutyraali)alanyylialaniini ja niiden suolat.

EP-patenttihakemus 0 206 537 esittää kiinteän, oleellisesti ei-hygroskooppisen, fytoaktiivisen koostumuksen, joka koostuu tiiviin seoksen fytoaktiivisesta N-fosfonometyyli-N-karboksimetyyliyhdisteestä ja pinta-aktiivisesta aineesta, joka on kiinteä vallitsevassa lämpötilassa.

EP-patenttihakemuksessa 0 256 608 esitetään menetelmä kiinteän, fytoaktiivisen koostumuksen valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää seuraavat vaiheet (a) annetaan fytoaktiivisenN-fosfonometyyli-N-karboksimetyyliyhdisteen reagoida happomuodossa nestemäisen amiinin kanssa, jolloin muodostuu N-fosfonometyyli-N-karboksimetyyliyhdisteen amiinisuola, (b) sekoitetaan kyseinen N-fosfonometyyli-N-karboksimetyyliyhdisteen amiinisuola sulaneen pinta-aktiivisen aineen kanssa, joka pinta-aktiivinen aine on kiinteä vallitsevassa lämpötilassa, ja (c) jäähdytetään saatu seos pinta-aktiivisen aineen sulamispistettä alempaan lämpötilaan, jolloin saadaan koostumus, joka muodostuu pinta-ak-

tiivisesta ainematriisista ja siihen dispergoituneesta N-fosfonometyyli-N-karboksimetyyliyhdisteestä ja joka on kiinteä vallitsevassa lämpötilassa.

PCT-julkaisussa WO 87/04 595 esitetään herbisidinen vesiliukoinen kuiva hiukkasmainen glyfosaattikoostumus, joka muodostuu glyfosaatin natriumsuolasta ja seuraavan kaavan mukaisesta pinta-aktiivisesta aineesta:



jossa R^1 ja R^2 ovat riippumattomasti metyyli tai etyyli, R^3 on metyyli, etyylibentsyyli tai C_{10}-C_{18}-alkyyli, R^4 on C_{10}-C_{18}-alkyyli ja X on kloori tai bromi.

Organosilikoni-pinta-aktiivisen aineen, esimerkiksi Union Carbiden myymän Silwet® L-77:n, käyttö sekoitussäiliöissä kaupallisen Roundup-rikkaruohomyrkyn kanssa parantaa saadun Roundup-koostumuksen sateenkestävyyttä joidenkin rikkaruohotyyppien kohdalla.

Monsanto Company myy tavaramerkillä Pulse penetraattia (joka sisältää Silwet L-77) käytettäväksi Roundup-rikkaruohomyrkyn kanssa. Pulse-penetraatin etiketissä esitetään, etää Pulse-penetraattia lisäämällä voidaan lyhentää sateetonta jaksoa Roundup-rikkaruohomyrkyn levityksen jälkeen 4 - 6 tunnin parhaasta aktiivisuudesta 2 tuntiin monivuotisessa ruislaihossa ruiskutettaessa Roundup-rikkaruohomyrkkyä ja Pulse-penetraattia suositellulla nopeudella kuivaan lehdistöön.

Julkaisussa L. Jansen: "Enhancement of Herbisides by Silicone Surfactants", vol 21, nro 2 (maaliskuu) 1983, WEED SCIENCE, esitetään, että lisävaikutusten vertailevassa arviossa kahdeksan kasvilajin kohdalla ionittomat sili-

koniglykoli-pinta-aktiiviset aineet paransivat kuuden rikkaruohomyrkyn aktiivisuutta enemmän kuin tavallinen orgaaninen pinta-aktiivinen aine, kun taas kationiset aminosilikoni-pinta-aktiiviset aineet paransivat sitä vähemmän.

Japanilainen LOP 145 205-88 esittää vesikonsentraatin herbisidisestä koostumuksesta, joka muodostuu vesiliukoisesta glyfosaattisyolasta, ammoniumsulfaatista ja kvaternäärisestä ammoniumsuolasta.

PCT-julkaisussa WO 87/04 712 esitetään menetelmä hiukkasmaisen alkalimetallisuolan valmistamiseksi N-fosfonometyyliglysiinistä, jossa menetelmässä lisätään kiinteä alkalimetalliemäs sekoittaen N-fosfonoglysiiniin, joka sisältää korkeintaan 25 % vettä.

Tutkimusraporttijulkaisu 27161, marraskuu 1986, nimeltä "Novel Glyfosate Acid Wettable Powder Formulation Effective in Control of Weeds" esittää koostumuksen, joka muodostuu N-fosfonometyyliglysiinistä, ionittomasta pinta-aktiivisesta aineesta, piimaasta, epäorgaanisesta suolasta (esim. ammoniumsulfaatista) ja vaahtoamisenestoaineesta.

Chemical Abstracts 103: 191385K (1985), Davydov, A. M.; Vechtomova, T. N.; Banzunova, G. G. (USSR). Sashch. Rast. (Moscow) 1985, (9), 40-1 (venäjä) esittää, että Utal (I) [96638-41-4] 36 % vesiliuos ja Fosulen (II) kostuva pulveri ovat venäläisiä glyfosaatti-tavaramerkkejä.

Kuten edellä mainittiin organosilikoneja Union Carbide myy kauppanimellä Silwet® . Erityisesti SILWET pinta-aktiivisia aineita L-77, L-720, L-7001; L-7500, L-7600, L-7602, L-7604, L-7605 ja L-7607 Environmental Protection Agency (EPA) [40 CRF 180,1001(c)] on vapauttanut jäännöstoleranssivaatimuksista, kun niitä käytetään hyvässä maatalouskäytännössä inerttiaineosina tuholaistorjuntakoostumuksissa levitettynä kasvavaan laihoon tai raakaan maataloustuotteissa sadonkorjuun jälkeen.

Esitetään uusi ja käyttökelpoinen koostumus, joka muodostuu tuholaismyrkystä, mukaanluettuna rikkaruohomyr-

kyt, hyönteismyrkyt, sienimyrkyt ja vastaavat, ja riittävästä määrästä silikonikopolymeeri-kostutusainetyta, fluorialifaattista kostutusainetta tai sen seosta siten, että sylinterinmuotoinen, halkaisijaltaan 1 mm ja pituudeltaan 3 mm koostumuksesta muovattu pelletti liukenee tai dispergoituu oleellisesti kokonaan veteen kaadettaessa ainakin 50 % tai sitä nopeammassa ajassa kuin samankokoinen ja koostumukseltaan muutoin sama pelletti, jossa ei ole kyseisiä kostutusaineita.

Kostutusaineen määrä tuholaismyrkkyä sisältävässä koostumuksessa on välillä noin 0,1 - 5,0 % koostumuksen painosta, edullisesti noin 0,2 - 4,0 % koostumuksen painosta.

Keksinnöllä saadaan kuiva maataloudessa hyväksyttävä koostumus, joka muodostuu hiukkasmaisista veteen dispergoituvista rakeista, vesiliukoisista rakeista tai veteen dispergoituvasta jauheesta tai vesiliukoisesta jauheesta (joskin vesiliukoiset rakeet ovat edullisia), joka sisältää liukenevuutta parantavan määrän organosilikoni ja/tai fluorikemikaali-kostutusainetta.

Keksinnön mukaiset koostumukset voivat edelleen sisältää ammoniumsulfaattia, kaliumsulfaattia, kaliumkloridia, natriumsulfaattia, ureaa, ammoniumfosfaattia, näiden seoksia tai vastaavia. Koostumukseen voi mahdollisesti kuulua synergistinen, nopeasti palava lisäaine, kostuttaja, lisätuholaismyrkky, väriaine, pigmentti, korroosiosuoja-aine, paksunnosaine, dispergoiva aine, kalsiumkompleksinmuodostaja, vaahdonestoaine, näiden seos tai vastaava lisäaine. Käytettäessä koostumuksessa kahta tai useampaa rikkaruohomyrkkyä keksinnön mukainen koostumus voi olla vesiliukoisina tai veteen dispergoituvina rakeina. Mikäli ainakin toinen käytetyistä kahdesta tai useammasta rikkaruohomyrkystä on suhteellisen liukenematon veteen, on veteen dispergoituva koostumus edullinen.

Eräässä keksinnön mukaisessa menetelmässä keksinnön mukaisen koostumuksen valmistamiseksi, valmistetaan kuiva, vesiliukoinen tai veteen dispergoituva, rakeinen maataloudessa hyväksyttävä koostumus rakeistamalla N-fosfonometyyliglysiiniä tai N-fosfonometyyliglysiinin vesiliukoista suolaa kaukalossa, suulakepuristimessa, leijupatjalla (tai vastaavassa) yhdessä välttämättömän organosilikoni- ja/tai fluorokemikaali-kostutusaineen ja mahdollisesti pinta-aktiivisen aineen kanssa.

Keksinnön eräässä toisessa suoritusmuodossa uusi koostumus valmistetaan sekoittamalla maataloudessa hyväksyttävä N-fosfonometyyliglysiinisuola yhden tai useamman nestemäisen tai kiinteän pinta-aktiivisen aineen ja organosilikonisegmenttikopolymeerin ja/tai fluorikemikaalikostutusaineen kanssa. Edullisesti suola on ammonium- tai alkalimetallisuola natriumin ollessa edullinen alkalimetalli.

Eräässä toisessa menetelmässä keksinnön mukaisen koostumuksen valmistamiseksi voidaan aineosat mukaanluettuna organosilikonikostutusaine tai fluorikemikaalikostutusaine tai niiden seos sekoittaa veden kanssa ja sen jälkeen spraykuivata saatu seos rakeisen tuotteen saamiseksi.

Eräässä toisessa menetelmässä keksinnön mukaisen koostumuksen valmistamiseksi voidaan aineosat mukaanluettuna organosilikonkostutusaine tai fluorikemikaalikostutusaine tai niiden seos sekoittaa veden kanssa ja rumpukuivata kuivatustelalla ja jauhaa hiutalekoostumus rakeisen koostumuksen saamiseksi.

Vielä eräässä menetelmässä keksinnön mukaisten rakeisten koostumusten valmistamiseksi sekoitetaan glyfosaattisuola, ammoniumbikarbonaatti, organosilikonikostutusaine tai fluorikemikaalikostutusaine tai niiden seos veden kanssa, kiteytetään, sentrifugoidaan ja sekoitetaan kostutusaineeseen ja rakeinen tuote kuivataan.

Keksinnön mukaiset koostumukset voidaan mahdollisesti sekoittaa ammoniumsulfaatin kanssa ja mahdollisesti yhden tai useamman lisärikkaruohomyrkyn kanssa ja sekoittaa sen jälkeen aineet kyseisen seoskoostumuksen muodostamiseksi. Aineiden lisäysjärjestys lähtöaineeseen, tyypillisesti glyfosaattiin tai sen vesiliukoiseen suolaan, ei ole ratkaisevaa. Seoskoostumus rakeistetaan mahdollisesti samoilla laitteilla tai samoilla tavoilla keksinnön mukaisen koostumuksen muodostamiseksi.

Keksinnön eräänä kohteena on kuiva, vesiliukoinen ja/tai veteen dispergoituva tuholaismyrkyn sisältävä koostumus ja menetelmä kyseisen koostumuksen valmistamiseksi.

Keksinnön eräänä toisena kohteena on tuholaimyrkkyjen käyttömenetelmä tuholaisten torjumiseksi tai säätelemiseksi levittämällä pestisidisesti tehokas määrä keksinnön mukaista tuholaismyrkkykoostumusta tuholaisalueille, kuten torjuttaville tai säädeltäville kasveille tai rikkaruohoille.

Vielä eräänä keksinnön kohteena on kuiva, vesiliukoinen ja veteen hyvin dispergoituva maataloudessa hyväksyttävä rikkaruohomyrkkykoostumus, jonka kuljetuskustannukset ovat suhteellisen alhaiset, joka sekoittuu erilaisten lisärikkaruohomyrkkyjen kanssa, joka sekoittuu erilaisten lisäaineiden kanssa, joka voidaan pakata halpoihin, palaviin, biohajoaviin säiliöihin ja joka on helppokäyttöinen käyttäjän kontaktin koostumukseen ollessa minimaalista.

Nämä ja muut päämäärät, kuten tasainen partikkelikokojakautuma, hyvä vesiliukoisuus ja paakkuuntumattomuusominaisuudet saavutetaan keksinnössä siten kuin jäljempänä yksityiskohtaisemmin esitetään.

Eräs keksinnön tarjoama etu koskee työntekijöiden altistumista. Kuivat koostumukset ovat erinomaisia ehdokkaita pakattaviksi vesiliukoisiin säkkeihin, mikä vähen-

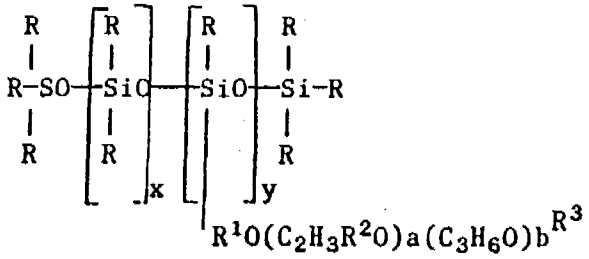
täisi oleellisesti käyttäjien altistusta käsittelyn ja sekoituksen aikana.

Keksintö koskee kuivaa, vesiliukoista tai veteen dispergoituvaa tuholaismyrkkykoostumusta, joka sisältää tehokkaan määrän organosilikoni- ja/tai fluorikemikaaliliukoisuuden parantajaa tai kostutusainetta siten, että kyseistä koostumusta olevat pelletit liukenevat tai dispergoituvat oleellisesti vähemmässä kuin kolmessa minuutissa veteen kaadettaessa ja liukenevat siis noin puolessa siitä ajasta missä kostutusainetta sisältämättömät samanlaiset pelletit liukenisivat tai dispergoituisivat vastaavissa olosuhteissa. Nopea liukeneminen tai dispergoituminen voi tapahtua matalan peitteen alla tai ilman sitä.

Kostutusaineen yhteydessä tässä käytetyllä termillä "neste" tarkoitetaan ainetta, joka on virtaavassa tilassa huoneen lämpötilassa (noin 25 °C) ja siihen luetaan mukaan vahat ja kiinteitä pinta-aktiivisia aineita sisältävät nestekoostumukset.

Keksinnön mukaisten koostumusten koko on tyypillisesti yli 60 mesh ja ne sisältävät kostutusainetta noin 0,1 - 5,0 paino-% ja edullisesti alle 2 paino-% vettä, joskin suurempia tai pienempiä vesimääriä voidaan käyttää ainekoostumuksesta riippuen.

Eräällä edullisella kostutusaineryhmällä on yleiskaava

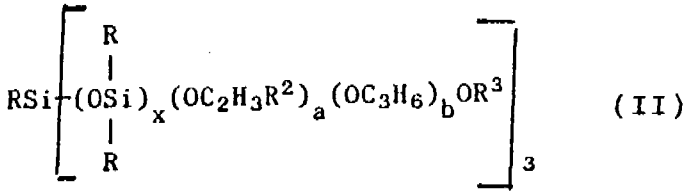


(I)

jossa kukin R toisistaan riippumatta on yksiarvoinen hydrokarbyyliradikaali, R^1 on kaksiarvoinen hydrokarbyleeni-

radikaali, R^2 on riippumattomasti vety tai alempi hydroksialkyyliradikaali, R^3 on vety tai yksiarvoinen hydrokarbyyliradikaali, x, y, a ja b ovat kokonaislukuja joiden arvo toisistaan riippumatta on nolla tai suurempi, edellyttäen että a:lla on riittävä arvo ja b on tarpeeksi pieni, jotta keksinnön mukaisella koostumuksella olisi toivottu, alle viiden minuutin liukenemisnopeus. Edullisesti kaavan I mukaisissa koostumuksissa R ja R^3 ovat $-CH_3$, R^1 on $-C_3H_6-$, R^2 on vety, x on nolla tai yksi, y on 1 - 5, a on 5 - 20 ja b on nolla.

Eräällä toisella edullisella organosilikonikostutusaineryhmällä on yleiskaava



(II)

jossa R, R^2, R^3, x, a ja b ovat sellaisia kuin juuri aiemmin määriteltiin. Edullisesti kaavan II mukaisissa yhdisteissä R ja R^3 ovat $-CH_3$, R^2 on vety, a on 5 - 20 ja b on nolla.

Edellisten kaavojen I ja II mukaisia organosilikoneja on yleisesti esitetty edellä mainituussa Union Carbide Corporationin tuote-esitteissä sekä US-patenteissa 3 505 377, 3 980 688 ja 4 431 789, jotka tässä viitteinä mainittakoon. Useita kyseisistä etoksiloiduista kostutusaineista saadaan Union Carbide Corporationilta nimellä SILWET -pinta-aktiiviset kopolymeerit. Edullisia SILWET -pinta-aktiivisia kopolymeerejä ovat SILWET L-77, L-7600, L-7602 sekä L-7607. SILWET L-77 on erityisen edullinen etoksiloitu kostutusaine. Sen otaksutaan olevan edellisen kaavan I mukainen, kun R ja R^3 ovat $-CH_3$, R^1 on $-C_3H_6-$, R^2 on vety, x on nolla tai yksi, y on yksi tai kaksi, a on noin 7 ja b on nolla.

Vielä eräällä toisella edullisella organosilikonikostutusaineryhmällä on yleiskaava

$$[(R^4O)_3SiO]_2Si(OC_2H_3R^2)_c(OC_3H_6)_dOT \quad (III)$$

jossa R^2 ja R^3 ovat edellä määritettyjä, kukin R^4 ryhmä on riippumattomasti yksiarvoinen hydrokarbyyliradikaali edellyttäen, että ainakin valtaosa R^4-ryhmistä on steerisesti estyneitä vähintään 3-hiilisiä alkyyliradikaaleja, c on vähintään 4, d on nolla tai suurempi, ja vielä lisäksi edellyttäen, että c:n arvo on riittävä ja d on tarpeeksi pieni, jotta keksinnön mukaisella koostumuksella on haluttu alle 5 minuutin liukenemisnopeus, ja T on vety, yksiarvoinen alkyyli- tai alkenyyliradikaali tai kaavan $-Si(R^3)[(OSiR^4)_3]_2$ mukainen ryhmä. Edullisesti kaavan II mukaisissa yhdisteissä R^2 on vety R^3 ja T ovat $-CH_3$, R^4 on sek-butyyli, c on 5 tai suurempi ja d on nolla. Edustavia kaavan III mukaisia etoksiloituja kostutusaineita on esitetty Olin Corporationin tuote-esitteissä sekä US-patenteissa 4 160 776, 4 226 794 ja 4 337 168, jotak tässä viitteinä mainittakoon.

Vielä eräällä toisella edullisella organosilikonikostutusaineryhmällä on yleiskaava

$$(R^4O)_3Si(OC_2H_3R^2)_e(OC_3H_6)_fOT^1 \quad (IV)$$

jossa R^2 ja R^4 on määritelty juuri aiemmin, e on vähintään 4, f on nolla tai suurempi edellyttäen, että f on tarpeeksi pieni, jotta keksinnön mukaisella koostumuksella on haluttu alle 5 minuutin liukenemisnopeus, ja T^1 on vety, yksiarvoinen alkyyli- tai alkenyyliradikaali, tai kaavan $-Si(OR^4)_3$ mukainen ryhmä. Edullisesti kaavan IV mukaisissa yhdisteissä R^2 on vety, R^4 on sek-butyyli, e on 10 - 20, f on nolla ja T^1 on Si(sek-butoksi)$_3$.

Sopivia organosilikonikostutusaineita, jotka sisältävät liukenevuutta lisääviä hydrokarbyyliryhmiä, on esitty teoksessa "Surfactants and Detersive Systems" Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. painos 22 ss. 360 - 377 (1983), joka mainittakoon viittenä. Vielä eräällä toisella edullisella organosilikonikostutusaineryhmällä on yleiskaava

$$R^5\text{—}[(OC_2H_3R^2)_gOH]_{1-3} \qquad (V)$$

jossa R^2 on määritelty edellä, R^5 on tyydytetty tai tyydyttymätön vähintään 7-hiilinen alkyyli- tai alkyylifenyyliradikaali ja g:n arvo on riittävä, jotta keksinnön mukaisen koostumuksen liukenemisnopeus on haluttu. Edullisesti kaavan V mukaisissa yhdisteissä R^5 on alkyyli ja g on vähintään noin viisi.

Keksinnössä käyttökelpoiset fluoriorgaaniset kostutusaineet ovat orgaanisia molekyylejä, jotka sisältävät vähintään noin 30 paino-% fluoria hiilisidottuna fluorina vähintään yhdessä fluorialifaattisessa radikaalissa R_f ja vähintään yhdessä kationogeenisessa ryhmässä, joka on radikaali emäksestä, jonka ionisoitumisvakio (kyseisen ionisoitumisvakion käänteisarvon logaritmi on pKb) vedessä 25 °C:ssa on ainakin noin 10^{-6}. Keksinnössä käytettävät fluorialifaattiset kostutusaineet voivat sisältää myös ainakin yhden anionogeenisen ryhmän, joka on radikaali haposta, jonka ionisoitumisvakio (kyseisen ionisoitumisvakion käänteisarvon logaritmi on pKa) vedessä 25 °C:ssa on ainakin noin 10^{-6}. Niitä fluorialifaattisia kostutusaineita, jotka sisältävät edellä mainittuja kationogeenisia ryhmiä mutta eivät sisällä anionogeenisia ryhmiä samassa molekyylissä, nimitetään tässä kationisiksi fluorialifaattisiksi kostutusaineiksi. Fluorialifaattisia kostutusaineita, jotka sisältävät kyseisiä kationogeenisis ja anionogeenisia ryhmiä samassa molekyylissä, kutsutaan tässä

amfoteerisiksi kostutusaineiksi. Kationisia, amfoteerisiä tai kationisten ja amfoteeristen fluorialifaattisten kostutusaineiden seoksia voidaan käyttää tässä keksinnössä, amfoteeristen fluorialifaattisten kostutusaineiden ja kationisten ja amfoteeristen flurialifaattisten kostutusaineiden seosten ollessa edullisia.

R_f on fluorattu, yksiarvoinen, alifaattinen, edullisesti tyydytetty orgaaninen radikaali, jossa on vähintään 4 hiiliatomia. R_f:n runkoketju voi olla suora, haaroittunut tai syklinen ketjun ollessa riittävän pitkä, ja siihen voi kuulua kaksiarvoisia happiatomeja tai kolmiarvoisia typpiatomeja, jotka ovat liittyneet vain hiiliatomeihin. Edullisesti R_f on täysin fluorattu mutta vety- tai klooriatomeja voi olla substituentteina runkoketjussa edellyttäen, että runkoketjun jokaista kahta hiiliatomia kohti on korkeintaan yksi vety- tai klooriatomi, ja R_f sisältää vähintään terminaalisen perfluorimetyyliryhmän. Vaikka paljon hiiliatomeja sisältävät radikaalit toimivatkin kunnolla, ovat alle 20-hiiliset yhdisteet edullisia, koska suuremmat radikaalit pystyvät hyödyntämään fluoria tehottomammin kuin lyhyemmät runkoketjut. Edullisesti R_f on 5 - 14-hiilinen.

Kationogeeniset ryhmät kyseisissä kationisissa tai amfoterisissa fluorialifaattisissa kostutusaineissa ovat radikaaleja kvaternäärisiä amooniumsuoloista tai kationin muodostavista amiineista. Kyseiset amiinit voivat olla hapettomia (esim. $-NH_2$) tai happea sisältäviä (esim. amiinioksidit). Kyseisillä kationogeenisillä ryhmillä voi olla esimerkiksi kaava $-NH_2$, $-(NH_3)X$, $-(NH(R^2)_2)X$, $-(N(R^2)_3)X$ tai $-N(R^2)_2 \rightarrow O$ jossa X on koanioni kuten halogeeni, hydroksidi, sulfaatti, bisulfaatti tai karboksylaatti, R^2 on H tai C_{1-18}- ja edullisesti C_{1-6}-alkyyli, ja kukin R^2 voi olla sama tai erilainen kuin joku toinen R^2. Edullisesti R^2 on H tai substituoimaton tai substituoitu hydrokarbyyli. Edullisesti X on kloridi, hydroksidi tai bisulfaatti. Edullisesti

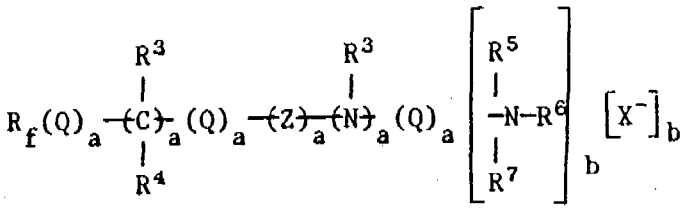
kyseiset kostutusaineet sisältävät kationogeenisen ryhmän, joka on kvaternäärinen ammoniumsuola.

Anionogeeniset ryhmät kyseisissä amfoteerisissä fluorialifaattisissa kostutusaineissa ovat anioniradikaaleja tai tai rafikaaleja, jotka ionisaation kautta voivat tulla anioniradikaaleiksi. Anionogeenisillä ryhmillä voi olla esimerkiksi kaava -COOM, $-SO_3M$, $-SO_3M$, PO_3HM tai $-OPO_3HM$, jossa M on H, metalli-ioni, tai $N^+(R^1)_4$, jossa kukin R^1 riippumattomasti on H tai substituoitu tai substituoimaton C_{1-6}-alkyyli. Edullisesti M on Na+ tai K+. Edullisesti anionogeeniset ryhmät ovat kaavojen -COOM, $-SO_3M$ tai $-PO_3HM$ mukaisia.

Kationisia fluorialifaattisia kostutusaineita ovat sellaiset kationiset fluorikemikaalit, joita on esitetty esimerkiksi artikkelissa Guenthner ja Vietor, I & EC Product Res. & Dev., 1 (3) 165-9 (1962) sekä US-patenteissa 2 732 398, 2 764 602, 2 764 603, 2 803 656, 2 809 990, 3 255 131, 4 000 168, 4 042 522, 4 069 158, 4 069 244, 4 090 967, 4 161 590 ja 4 161 602.

Amfoteerisia fluorialifaattisia kostutusaineita ovat sellaiset amfoteeriset fluorikemikaalit, joita on esitetty esimerkiksi Guenthner ja Vietorin mainitussa artikkeleissa, AU-patenttijulkaisussa 432 809 sekä US-patenteissa 2 764 602, 3 147 064, 3 450 755, 4 042 522, 4 069 158, 4 090 967, 4 161 590 ja 4 161 602.

Edustavia fluorialifaattisia kostutusaineita, jotka sisältävät edellä mainittuja kationogeenisia ryhmiä (ja edellä mainittuja anionogeenisia ryhmiä, mikäli kostutusaineet ovat amfoteerisia) voidaan esittää useilla rakennekaavoilla mukaanluettuna ionisoimattonat (ts. neutraalit) yhdisteet ja suolat, myös sisäiset suolat. Näitä edustavia kostutusaineita ovat seuraavan kaavan VI mukaiset yhdisteet (suolamuodossa):



(VI)

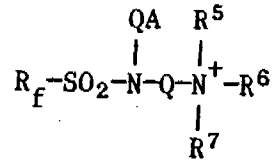
missä: a on riippumattomasti 0 tai 1; b on 1 tai 2; R_f on fluorattu, yksiarvoinen, alifaattinen, edullisesti tyydytetty orgaaninen vähintään 4-hiilinen radikaali sillä edellytyksellä, että molekyyli sisältää vähintään noin 30 paino-% fluoria hiilisitoutuneena fluorina R_f-ketjussa; Q on riippumattomasti moniarvoinen

(esim. $-CH_2CHCH_2-$),

yleensä kaksiarvoinen (esim. $-CH_2-$, $-C_2H_4-$, $-C_3H_6-$, $-C_6H_4-$, $-CH_2SCH_2-$ ja $-CH_2OCH_2-$) 1 - 12 -hiilinen hydrokarbyleenisidosryhmä, joka voi sisältää katenaarisen hapen tai rikin, on substituoimaton tai halogeeni-, hydroksyyli- tai aryylisubstituoitu ja edullisesti vapaa alifaattisesta tyydyttymättömyydestä sillä edellytyksellä, että molekyylissä on ainakin yksi Q-ryhmä; R^3 on riippumattomasti: R^4, jossa R^4 on H tai alkyyli, joka on substituoimaton tai substituoitu halogeenilla, hydroksyylillä tai aryylillä ja sisältää korkeintaan 18 hiiliatomia, R^4:n ollessa edullisesti tyydytetty substituoimaton C_{1-6}-alkyyli; $(Q)_aAM$, missä A on $-COO-$, $-SO_3-$, OSO_3-, $-PO_3H-$ tai OPO_3H- ja M on määritelty aiemmin; tai $QNR^5R^6R^7$ missä R^5 ja R^6 ovat riippumattomasti H, substituoitu tai substituoimaton 1 - 18 -hiilinen alkyyli (edullisesti 1 - 6 -hiilinen) tai yhdessä N-atomin kanssa muodostaa syklisen alifaattisen tai aromaattisen renkaan, joka voi sisältää myös O, S tai N -atomeja, ja R^7

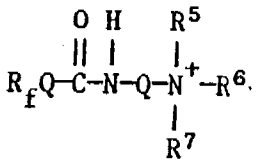
on R^4, kvaternäärinen ammoniumryhmä, joka sisältää korkeintaan 20 hiiliatomia, tai $(Q)_aAM$; Z on -CO- tai $-SO_2-$; ja X on ko-ioni kuten halogeeni, hydroksidi, sulfaatti, bisulfaatti tai karboksylaatti.

Käyttökelpoinen alaryhmä kaavasta VI ovat seuraavan kaavan mukaiset yhdisteet (esitetty sisäisenä suolana)



(VII)

jossa R_f sisältää 4 - 8 hiiliatomia, Q on alkyleeni tai hydroksialkyleeni, A on -COO- tai $-SO_3-$ ja R^5, R^6 ja R^7 ovat alkyylejä tai hydroksialkyylejä; ja

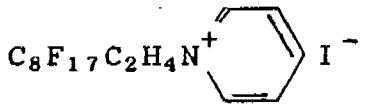


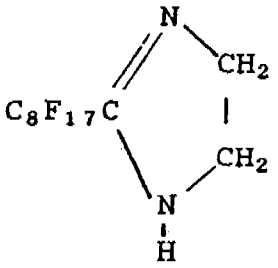
(VIII)

missä R_f sisältää 4 - 12 hiiliatomia, Q on alkyleeni, R^5 ja R^6 ovat alempia alkyylejä ja R^7 on karboksialkyleeni.

Keksinnössä käyttökelpoisia edustavia kationisia fluorialifaattisia kostutusaineita ovat jäljempänä luetellut. Vaikka tietyt rakenteet onkin esitetty, vahvasti happamissa vesiliuoksissa kuten sähköisissä elektrolyyteissä kationinen ryhmä kyseisessä rakenteessa esiintyy ensisijaisesti protonoidussa tai suolamuodossa; ja neutraalissa tai emäksisessä liuoksessa rakenteessa oleva kationogeeninen ryhmä pyrkii olemaan vapaassa emäsmuodossa. Nämä liuosmuodon rakenteet ovat samanarvoisia keksinnön kannalta.

$C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$,
$[C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_3]Cl^-$,
$C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2\rightarrow O$,
$[C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4OH]OH^-$,
$C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4OH)C_3H_6N(CH_3)_2$,
$[C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4OH)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4OH]OH^-$,
$[C_6F_{13}C_2H_4SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_3]OH^-$,
$[C_7F_{15}CONHC_3H_6N^+(CH_3)_2H]Cl^-$,
$[C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_3I^-$,
$[C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_3]_2SO_4^{2-}$,
$[C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_3]O_3SOCH_3^-$,
$[C_8F_{17}C_2H_4N^+(CH_3)_2C_2H_4OH]OH^-$,
$[C_8F_{17}C_2H_4SC_2H_4CONHC_2H_4N^+(CH_3)_3]Cl^-$,





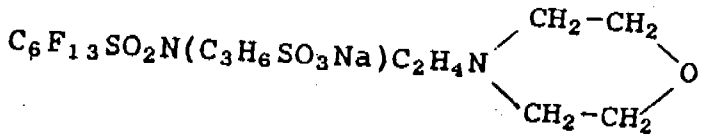
$C_{10}F_{19}OC_6H_4SO_2NHC_3H_6N(CH_3)_2$,
$(CF_3)_2CFOC_2F_4CONHC_3H_6N(CH_3)_2$,

sekä niiden seokset.

Keksinnössä käytettävät kationiset fluorialifaattiset kostutusaineet voidaan valmistaa alalla tunnetuilla menetelmillä kuten esimerkiksi niillä, joita on esitetty aiemmin mainituissa viitteissä kationisten fluorikemikaalien yhteydessä.

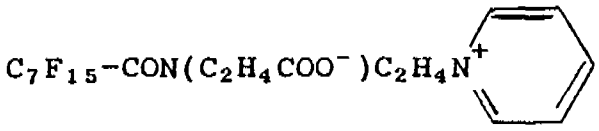
Keksinnössä käyttökelpoisia edustavia amfoteerisiä fluorialifaattisia kostutusaineita on lueteltu jäljempänä. Vaikka onkin esitetty tietyt rakenteet, vahvasti happamissa vesiliuoksissa kuten sähköisissä elektolyyteissä rakenteen anionogeeninen ryhmä voi olla kokonaan tai osittain protonoitunut ja rakenteiden kationogeeninen ryhmä on ensisijaisesti protonoidussa tai suolamuodossa ja neutraaleissa tai emäksisissä liuoksissa rakenteiden anionogeenisellä ryhmällä on taipumusta ionisoitua negatiivisesti ja rakenteiden kationogeeninen ryhmä pyrkii olemaan vapaassa emäsmuodossa; nämä liuosmuodon rakenteet ovat keksinnön kannalta samanarvoisia. Esimerkiksi kaavan $R_fSO_2N(CH_2COONa)C_3H_6N(CH_3)_2$ mukaisella yhdisteellä on rikkihapon vesiliuoksessa kaava $R_fSO_2N(CH_2COOH)C_3H_6N'H(CH_3)_2HSO_4^-$ ja natriumhydroksidivesiliuoksessa kaava $R_fSO"(CH_2COONa+)C_3H_6N(CH_3)_2$.

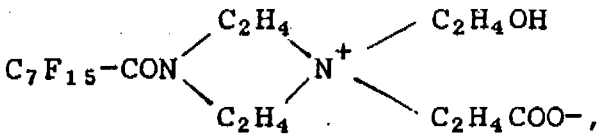
$C_4F_9SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$,
$C_4F_9CON(C_3H_6SO_3^-)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4COOH$,
$C_6F_{13}C_2H_4SC_2H_4N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$,
$C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$,
$C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$,
$C_6F_{13}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_3H_6SO_3^-$,
$[C_6F_{13}SO_2N(CH_2COONa)C_3H_6N^+(CH_3)_3]OH^-$,
$C_6F_{13}SO_2N(C_2H_4COONa)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$,



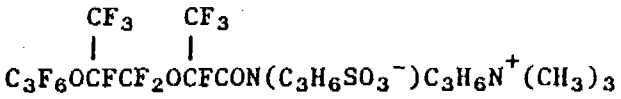
$C_6F_{13}SO_2N(C_3H_6SO_3Na)C_3H_6N(CH_3)_2$,
$C_6F_{13}SO_2N(C_3H_6SO_3^-)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4OH$,
$C_6F_{13}SO_2N(CH_2CHOHCH_2SO_3Na)C_3H_6N(CH_3)_2$,
$C_6F_{13}SO_2N(CH_2CHOHCH_2SO_3^-)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4OH$,

$[C_6F_{13}SO_2N(CH_2CHOHCH_2SO_3Na)C_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4OH]OH^-$,
$C_6F_{13}C_2H_4SO_2N(CH_3)C_2H_4N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$,
$C_7F_{15}CONHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$,
$C_7F_{15}CON(CH_2COO^-)C_3H_6N+(CH_3)_3$,





$C_7F_{15}C_2H_4SC_2H_4N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$,
$C_8F_{17}CH_2CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$,
$C_8F_{17}SO_2NHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_3H_6SO_3^-$,
$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_4PO_2OCH_3)^-C_3H_6N^+(CH_3)_3$,
$C_8F_{17}C_2H_4CONHC_3H_6N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$,



$(CF_3)_2CFOC_3F_6CONHC_2H_4N^+(CH_3)_2C_2H_4COO^-$,
$C_{10}F_{19}OC_6H_4SO_2N(CH_2COONa)C_3H_6N(CH_3)_2$,

sekä niiden seokset.

Keksinnössä käytettävät fluorialifaattiset kostutusaineet voidaan valmistaa alalla tunnetuilla menetelmil-

lä kuten esimerkiksi niillä joita on esitetty aiemmin mainituissa viitteissä amfoteeristen fluorikemikaalien yhteydessä.

Edullisella ryhmällä ionittomia kostutusaineita on seuraava yleiskaava

$$R_f-[Q(C_2H_3R^2O)_h(C_3H_6O)_iR^3]_{1-2}$$

jossa R^2 on vety tai alempi hydroalkyyliradikaali ja R^3 on vety tai yksiarvoinen hydrokarbyyliradikaali, R_f on fluorattu, yksiarvoinen tai kaksiarvoinen, alifaattinen, edullisesti tyydytetty orgaaninen radikaali, jossa on vähintään 4 hiiliatomia ja vähintään terminaalinen perfluorimetyyliryhmä, Q on moniarvoinen (esim. kaksiarvoinen) hydrokarbyleenisidosryhmä (esim. $-C_2H_4-$ tai $-SO_2NR-$ jossa R on edellä määritelty), h on 1 tai suurempi ja i on nolla tai suurempi sillä edellytyksellä, että h:n arvo on riittävä ja i on tarpeeksi pieni, jotta keksinnön mukaisella koostumuksella on haluttu liukenemisnopeus.

Edullisia fluorikemikaalikostutusaineita keksinnön mukaisissa koostumuksissa ovat myös perfluorialkyylisulfonyyliyhdisteet, perfluorikarboksyyliyhdisteet sekä perfluoriorgaaniset yhdisteet mukaanluettuna:

Tavaramerkki	Kemiallinen nimi tai rakenne
EFTOP® EF-112	N-n-propyyli-N-perfluorioktaanisulfonyyli-glysiini K-suola
EFTOP® EF-121	N-n-propyyli-N-perfluorioktaanisulfonamidi-etanoli
EFTOP® EF-122C	Polyoksietyleeni-N-n-perfluorioktaanisul-fonamidietanoli
EFTOP® EF-123A	Di-(N-n-propyyli-N-perfluorioktaanisul-fonamidietyylifosfaatti
EFTOP® EF123B	Ammoniumdi(N-n-propyyli-N-perfluorioktaani-sulfonamidifosfaatti
EFTOP® EF-132	Perfluorioktaanisulfonamidietyylitrimetyy-liamiinijodidi
EFTOP® EF-305	Perfluorialkyylialkoholi
EFTOP® EF-102	R_fSO_3K
EFTOP® EF-103	R_fSO_3Na
EFTOP® EF-104	$R_fSO_3NH_4$
EFTOP® EF-105	R_fSO_3Li
EFTOP® EF-122A	$R_fSO_2N(C_2H_4O)_nH$ (n = 20; R = C_3H_7; ja R_f = perfluoriasetyyli
EFTOP® EF-122B	$R_fSO_2N(C_2H_4O)_nH$ (n = 10; R = C_3H_7; ja R_f = perfluoriasetyyli
EFTOP® EF-122C	$R_fSO_2N(C_2H_4O)_nH$ (n = 3; R = C_3H_7; ja R_f = per-fluorioktyyli

EFTOP®	EF-124	$R_fSO_2\overset{R}{N}C_2H_4OSO_3H$
EFTOP®	EF-126	$R_fSO_2\overset{R}{N}C_2H_4OCOC_2H_5$
EFTOP®	EF-127	$R_fSO_2\overset{R}{N}CH_2COOC_2H_5$
EFTOP®	EF-132	$R_fSO_2\overset{H}{N}C_3H_6N^+(CH_3)_3\ I^-$
EFTOP®	EF-204	R_fCOONH_4
EFTOP®	EF-302	$R_fSO_2NC_2H_4OH$ $\quad\quad\quad

Myös Asahi Glass Co Ltd:n fluorikemikaalikostutusaineet ovat keksinnössä käyttökelpoisia ja niitä ovat mm. seuraavat:

Tavaramerkki	Ioninen luonne	Kemiallinen nimi
S-111	Anioninen	Perfluorialkyylikarboksyylihapon suola
S-112	Anioninen	Perfluorialkyylifosfaatti
S-113	Anioninen	Perfluorialkyylikarboksyylihapon suola
S-121	Kationinen	Perfluorialkyylitrimetyyliammoniumsuola
S-131	Amfoteerinen	Perfluorialkyylibetaiini
S-141	Amfoteerinen	-
S-141	Ioniton	Perfluorialkyyli-EO-addukti

Dainippon Ink & Chem Inc:n fluorikemikaalikostutusaineet ovat myös keksinnössä käyttökelpoisia. Niitä ovat mm.:

Tavaramerkki	**Kemiallinen nimi**
Mecafac®F-110	Perfluorialkyylisulfonihapon (C_8) suola
Mecafac®F-113	Perfluorialkyylisulfonihapon (C_{5-8}) suola
Mecafac®F-120	Perfluorikarboksyylihapon suola
Mecafac®F-142D	Perfluorialkyylietyleenioksidi-addukti (EO = 10)
Mecafac®F-144D	Perfluorialkyylietyleenioksidi-addukti (EO = 20)
Mecafac®F-150	Perfluorialkyylitrimetyyliammoniumsuola
Mecafac®F-160	Perfluorialkyyliaminosulfonihapon suola
Mecafac®F-171	Perfluorialkyylioligomeeri (sisältää hydrofiilisiä ryhmiä)
Mecafac®F-172	Perfluorialkyylioligomeeri (sisältää hydrofobisia ryhmiä)
Mecafac®F-173	Perfluorialkyylioligomeeri (sisältää hydrofobisia ryhmiä)
Mecafac®F-177	Perfluorialkyylioligomeeri (sisältää hydrofiilisiä ryhmiä)
Mecafac®F-183	Perfluorialkyyliuretaani (sisältää hydrofiilisiä ryhmiä)
Mecafac®F-184	Perfluorialkyyliuretaani (sisältää hydrofobisia ryhmiä)
Mecafac®F-191	Perfluorialkyylifosforihappoesteri
Mecafac®F-812	Perfluorialkyylikarboksyylihapon suola (F-120) 15 % liuos
Mecafac®F-815	Fluorikemikaali seosemulgaattori - pintaaktiivisesta aineesta
Mecafac®F-824	Fluorikemikaali seosemulgaattori - pintaaktiivisesta aineesta

Mecafac®F-833	Fluorikemikaali seosemulgaattori - pinta-aktiivisesta aineesta
Mecafac®F-851	Fluorikemikaali seosemulgaattori
Mecafac®F-854	Fluorikemikaali seosemulgaattori
Mecafac®F-855	Fluorikemikaali seosemulgaattori

Seuraavat 3M-yhtiön fluorikemikaalikostutusaineet ovat myös käyttökelpoisia keksinnössä.

Tavaramerkki	**Kemiallinen nimi**
Fluorad FC-93	Perfluorialkyylisulfonihapon ammoniumsuola
Fluorad FC-95	Perfluorialkyylisulfonihapon kaliumsuola
Fluorad FC-98	Perfluorialkyylisulfonihapon kaliumsuola
Fluorad FC-129	Perfluorialkyylikarboksyylihapon kalium-suola
Fluorad FC-135	Perfluorialkyyliammoniumsuola
Fluorad FC-170C	Perfluorialkyylipolyoksieteenietanoli
Fluorad FC-430	Fluorialkyyliesteri
Fluorad FC-431	Fluorialkyyliesteri

Daikin Ind. Ltd:n fluorikemikaalikostutusaineet ovat myös keksinnössä käyttökelpoisia. Niitä ovat mm.:

Tavaramerkki	Kemiallainen nimi
Unidyne DS-101	Perfluorialkyylikarboksyylihapon suola
Unidyne DS-102	Perfluorialkyylikarboksyylihapon suola
Unidyne DS-202	Perfluorialkyyliammoniumsuola
Unidyne DS-301	Perfluorialkyylibetaiini
Unidyne DS-401	Perfluorialkyylibetaiini
Unidyne DS-451	Perfluorialkyylioligomeeri
Unidyne DS-403	Perfluorialkyylietyleenioksidi-addukti

Saattaa olla edullista sisällyttää keksinnön mukaisiin nopeasti liukeneviin tai dispergoituviin koostumuksiin lisäksi yhtä tai useampaa rikkaruohomyrkkyä mukaanluettuna esimerkiksi 2,4-D (2,4-dikloorifenoksietikkahappo), endotal (7-oksabisyklo(2,2,1)heptaani-2,3-dikarboksyylihappo), mecoprop ([2-(2-metyyli-4-kloorifenoksi)propionihappo], picloram (4-amino-3,5,6-triklooripikoliinihappo), 2,4,5-T (2,4,5-trikloorifenoksietikkahappo), benzac (2,3,6-triklooribentsoehappo), dicamba (3,6-dikloori-o-anisiinihappo), MCPA (4-kloori-o-tolyylioksietikkahappo), dalapon (2,2-diklooripropionihappo), diklooripropo (2-(2,4-dikloorifenoksi)-propionihappo), MCPB (4-(4-kloori-o- tolyylioksi)butyyrihappo, bialafos (dl-homoalaniini-4-yyli-metyylifosfinaatti), glufosinaatti (ammonium(3-amino-3-karboksipropyyli)-metyylifosfinaatti, Pursuit (2-[4,5-dihydro-4-metyyli-4-(1-metyylietyyli)-5-okso-1H-imidatsoli-2-yyli]5-etyyli-3-pyridiinikarboksyylihappo), Scepter (2-[4,5-dihydro-4-metyyli-4-(1-metyylietyyli)-5-okso-1H-imidatsoli-2-yyli]-3-kinoliinikarboksyylihappo), näiden seokset ja vastaavat.

Saatta olla edullista käyttää kiinteää, veteen liukenematonta lisärikkaruohomyrkkyä. Tällaisessa toteu-

tuksessa lisärikkaruohomyrkkyä käytetään koostumuksessa hienona jauheena. Kuvaavia lisärikkaruohomyrkkyjä ovat mm. sulfonyyliureat kuten Oust (2-[3-(4,6-dimetyylipyrimidiini-2-yyli)ureidosulfonyyli]bentsoehappo), Glean (1-(2-kloorifenyylisulfonyyli)-3-(4-metoksi-6-metyyli-1,3,5-triatsiini-2-yyli)urea)), Ally (metyyli 2-[[[[4-metoksi-4-metyyli-1,3,5-triatsiini-2-yyli)amino]-carbonyyli]-amino]sulfonyyli]-bentsoaatti), Classic (etyyli-2-[[[[(4-kloori-6-metoksipyrimidiini-2-yyli)amino]-karbonyyli]amino]sulfonyyli]bentsoaatti), diuroni (3-(3,4-dikloorifenyyli)-1,2-dimetyyliurea), linuroni (3-(3,4-dikloorifenyyli)-1-metoski-1-metyyliurea), atratsiini (2-kloori-4-(etyyliamino)-6-(isopropyyliamino)-s-triatsiini, simatsiini (2-kloori-4,6-bis(etyyliamino)-S-triatsiini), näiden seokset ja vastaavat.

Veteen liukenematon lisärikkaruohomyrkky voi olla koostumuksessa nestemäisenä tai kiinteänä veteen dispergoituvina rakeina kuten atratsiini; fomesafen (5-[2-kloori-4-(trifluorimetyyli)-fenoksi]-N-metyylisulfonyyli)-2-nitrobentsamidi); oksifluorfen (2-kloori-1-(3-etoksi-4-nitrofenoksi)-4-(trifluorimetyyli)bentseeni; feroe ([fenoksaprop-etyyli:(±)-etyyli- 2,4-86-kloori-2-bentsoksatsolyyli)oksi + fenoksi]propanoaatti; simatsiini; diuroni; Ally; Classic; linuroni; Oust; Glean, niiden seokset ja vastaavat.

Glyfosaattisuolakomponentti keksinnön mukaisissa koostumuksissa voidaan edullisesti valmistaa sekoittamalla erilaisia emäksiä (happoakseptoreita) mukaanluettuna jäljempänä luetellut sekä kosteat glyfosaattikakut tai kostutettu glyfosaatti. Ammoniumhydroksidi, ammonium- ja alkalimetallikarbonaatit, bikarbonaatit, metaboraatit, sitraatit, formaatit, oksalaatit, fosfaatit, propionaatit, pyrofosfaatit, metasilikaatit, ortosilikaatit, sulfiitit, tiosulfaatit, tetraboraatti, monohappofosfaatit, tripolyfosfaatit, metafosfaatit, natriumhydroksidi, kaliumhydrok-

sidi, tetranatrium-EDTA, näiden seokset ja vastaavat. Glyfosaatti- ja sen suolaseoksia voidaan käyttää lähtöaineina.

Tässä käytettynä termiin "sekoitettu" kuuluvat glyfosaatin reaktio, neutralointi ja osittainen neutralointi samoin kuin sen sekoittaminen ja suihkutus, yhdistäminen tai lisääminen vähintään yhteen toiseen aineeseen.

Sopivia lisä- tai sekundäärisiä kostutusaineita ovat ionittomat pinta-aktiiviset aineet, anioniset pinta-aktiiviset aineet, kationiset pinta-akrtiiviset aineet ja amfoteeriset pinta-aktiiviset aineet, niiden seokset ja vastaavat, edullisesti ne pinta-aktiiviset aineet, jotka nostavat N-fosfonometyyliglysiinin herbisidistä aktiivisuutta. Kaikkein edullisin pinta-aktiivinen aine on etoksiloitu taliamiini, joka sisältää 15 - 18 moolia etyleenioksidia.

Esimerkkejä ionittomista sekundäärisistäkostutusaineista käytettäväksi yhdessä primäärisenä kostutusaineena käytetyn organosilikonisegmenttikopolymeerin tai fluoratun yhdisteen kanssa ovat polyoksietyleenialkyylieetteri, polyoksietyleenialkyyliaryylieetteri, polyoksialkyleenialkyyliaryylieetteri-formaldehydi-kondensaatit, polyoksietyleenialkyleenialkyylisorbitaaniesteri, polyoksialkyleenialkyylisorbitoliesteri, polyoksialkyleenialkyyliglyseroliesteri, polyoksialkyleenisegmenttikopolymeeri, polyoksialkyleenisegmenttikopolymeeri alkyyliglyseroliesteri, polyoksialkyleenialkyylisulfonamidit, polyoksialkyleenipihkahartsiesteri, polyoksipropyleenisegmenttikopolymeerit, polyoksietyleenioleyylieetteri, polyoksialkyleenialkyylifenoli, niiden seokset ja vastaavat.

Esimerkkejä sekundäärisistä nestemäisistä kationisista kostutusaineista ovat polyoksialkyleenialkyyliaminit kuten etoksiloitu taliamiini, etoksiloitu oleyyliamiini, etoksiloitu soija-amiini, etoksiloitu kookosamiini, etok-

siloidut synteettiset alkyyliamiinit, etoksiloidut III° oktyyliamiinit, jne. ja niiden seokset.

Esimerkkejä sekundäärisistä anionisista kostutusaineista (tyypillisesti kiinteitä paitsi liuotettuna veteen) ovat natriumalkyylisulfaatti, natriummono- ja dialkyylinaftaleenisulfonaatit, natrium-alfa-olefiinisulfonaatti, natriumalkaanisulfonaatit, alkyylisulfaatit, polyoksialkyleenialkyylieetterisulfaatti, polyoksialkyleenialkyyliaryylieetterisulfaatit, polyoksialkyleenistyryylifenyylieetterisulfaatti, mono- ja dialkyylibentseenusulfonaatit, alkyylinaftaleenisulfonaatti, alkyylinaftaleenisulfonaatti-formaldehydi-kondensaatti, alkyylidifenyylieettrisulfonaatit, olefiiniset sulfonaatit, alkyylifosfaatit, polyoksialkyleenialkyylifosfaatit, polyoksialkyleenifenyyliesterifosfaatti, polyoksialkyylifenolifosfaatit, polykarboksylaatit, rasvahappojen suolat, steariinihappo ja sen suolat, öljyhappo ja sen suolat, N-metyylirasvahappotauridit, niiden seokset ja vastaavat mukaan lukien natrium-, kalium-, ammonium- ja amiinisuolat.

Esimerkkejä sopivista sekundäärisistä amfoteerisistä kostutusaineista ovat lauryylidimetyyliamiinioksidi, Armox C/12, amiinioksidit, Monatericsit, Miranolit, betaiinit, Lonzaiinit, muut amiinioksidit, niiden seokset ja vastaavat.

Edullisia maataloudessa hyväksyttäviä N-fosfonometyyliglysiinisuoloja ovat mm. ammonium-, isopropyyliamiini-, trimetyylisulfonium-, imminoureasuolat, natrium, kalium, niiden seokset ja vastaavat. N-fosfonometyyliglysiinin natrium-, kalium- ja ammoniumsuolat ovat keksinnössä erityisen edullisia. N-fosfonometyyliglysiinin vesiliukoisten suolojen seoksia voidaan käyttää samoin kuin N-fosfonometyyliglysiinin pinta-aktiivisia suoloja mukaanlukien esimerkiksi N-fosfonometyyliglysiinin N,N-bis(hydroksietyylikookosamiini)suola.

Edullisimpia vesiliukoisia rakeita (WSG, water soluble granules) ovat sellaiset, jotka on valmistettu N-fosfonometyyliglysiinin ammoniumsuolasta tai natriumsuolasta ja pinta-aktiivisen aineena etoksiloidusta taliamiini -pinta-aktiivisesta aineesta (taliamiini + 15 - 20 moolia etyleenioksidia).

Keksinnön mukaisen koostumuksen eräs toteutus sisältää lisäksi ammoniumsulfaattia, kaliumsulfaattia, kaliumkloridia, natriumsulfaattia, ureaa, ammoniumfosfaattia, niiden seosta tai vastaavaa.

Haluttaessa kuiva, vesiliukoinen, maataloudessa hyväksyttävä koostumus, joka muodostuu vesiliukoista, maataloudessa hyväksyttävää N-fosfonometyyliglysiinin suolaa, voidaan valmistaa rakeistuskaukalossa tai suulakepuristusrakeistamalla itse glyfosaattisuolasta. Mikäli on tarkoitus käyttää rakeistuskaukaloa, kuivausvälivaihe suolan valmistuksen jälkeen saattaa olla tarpeen ennen kuin rakeistus kaukalossa suoritetaan.

N-fosfonometyyliglysiinisuola voidaan valmistaa sekoittamalla happoakseptori N-fosfonometyyliglysiinin kanssa (joka sisältää noin 10 - 15 p-% vettä) N-fosfonometyyliglysiinin neutraloimiseksi. Pieni happoakseprori ylimäärä voi olla edullinen, ei kuitenkaan tarpeen ammoniakin, ammoniumin, hydroksidin tai ammoniumbikarbonaatin ollessa emäksenä.

Keksinnön mukaisen koostumuksen sisältäessä N-fosfonometyyliglysiinin vesiliukoista suolaa valmistusmenetelmä käsittää kyseisen N-fosfonometyyliglysiinin vesiliukoisen suolan valmistuksen jota seuraa rakeistus (kaukalo-, suulakepuristus-, leijupatja-, tai vastaava kuten spraykuivaus, rumpukuivaus, hiutalointi, kiteytys ja sentrifugointi), jolloin muodostuu keksinnön mukainen koostumus.

Tässä toteutuksessa vesi lisätään kaukalorakeistusvaiheessa edistämään rakeistumista ja se poistetaan

sittemmin kuivauksella. Käytettäessä suulakepuristusrakeistusta vedenpoistovaihe on tavallinen muttei aina välttämätön.

Kuivausvaihe leijupatjalla suoritetaan yleensä rakeistuksen jälkeen keksinnön mukaisen koostumuksen muodostamiseksi. Rakeiden uudelleen työstö voi olla toisinaan tarpeen, kun otetaan huomioon eri parametrit kuten lämpötila, aineiden laatu ja vastaavat.

Kun keksinnön mukainen koostumus sisältää nestemäisen kostutusaineen, valmistusmenetelmä käsittää kyseisen vesiliukoisen, maataloudessa hyväksyttävän N-fosfonometyyliglysiinisuolan ja mainittujen yhden tai useamman nestemäisen kostutusaineen sekoittamisen mahdollisesti ammoniumsulfaatin kanssa ja sen jälkeen näiden aineiden sekoituksen yksittäin tai yhdessä keksinnön mukaisen seoskoostumuksen muodostamiseksi.

Kostutusaine tai kostutusaineseos voidaan sekoittaa vesiliukoisen N-fosfonometyyliglysiinisuolan kanssa suihkuttamalla kostutusaine vesiliukoiseen N-fosfonometyyliglysiinisuolaan samalla kun vesiliukoinen N-fosfonometyyliglysiinisuola rakeistetaan kaukalossa keksinnön mukaisen koostumuksen valmistamiseksi. Yksi tai useampi nestemäinen kostutusaine voidaan sekoittaa vesiliukoisen N-fosfonometyyliglysiinisuolan kanssa sekoittajassa ennen rakeistusta. Jälkimmäisessä toteutuksessa lisätään rakeistajaan tyypillisesti vettä edistämään rakeistusta muodostettaessa keksinnön mukaisia koostumuksia.

Haluttaessa voidaan eräässä toisessa toteutuksessa suihkuttaa vesi seoskoostumukseen, joka käsittää vesiliukoisen N-fosfonometyyliglysiinisuolan ja mahdollisesti kostutusaineen samalla kun kyseinen seoskoostumus rakeistetaan kaukalossa keksinnön mukaisen koostumuksen valmistamiseksi.

Seoskoostumuksen ulkonäkö (riippu kullkin hetkellä läsnä olevan veden määrästä) vaihtelee tyypillisesti kos-

teasta jauheesta, jopa nöyhtästä tahnamaiseen aineeseen sen jälkeen kun sekoitus on suoritettu vaivaajassa, sekoittajassa tai muussa sekoitustyyppisessä laitteessa. Sen jälkeen sekoitetussa koostumuksessa oleva liika vesi voidaan poistaa halutulle tasolle rakeistusta varten (kaukalo-, suulakepuristus-, leijupatja- tai vastaava) mitä puolestaan seuraa kuivaus leijupatjalla. Hiilidioksidi ja vesi voidaan poistaa kuivauksessa.

Mikäli rakeistuksen halutaan tapahtuvan suulakepuristamalla, seoskoostumus voidaan syöttää suulakepuristimeen ilman välikuivausta ja sen jälkeen suulakepuristettu tuote, suulakepuristettu seoskoostumus voidaan vielä kuivat leijupatjakuivaajassa tai muussa kuivauslaitteessa (kuivausuuni, liekki- tai vakuumikuivuri, jne.) keksinnön mukaisen koostumuksen muodostamiseksi.

Keksintöön kuuluu myös menetelmä rikkaruohojen tuhoamiseksi tai säätelemiseksi levittämällä herbisidisesti tehokas määrä keksinnön mukaista koostumusta tuhottavien tai säädeltävien rikkaruohojen tai kasvien kasvupaikoille. Laimennus vedellä ennen levitystä rikkaruohojen tai kasvien kasvupaikoille on suotavaa, vaikkei se ehkä ole kaikissa tapauksissa välttämätöntä kuten silloin kun kasveilla on kastetta. Yleisesti käyttömenetelmät, joita yleisesti on esitetty US-patentissa 3 799 458 N-fosfonometyyliglysiiniä sisältäville suoloille ja koostumuksille samoin kuin muissa viitteinä esitetyissä patenteissa, ovat käyttökelpoisia alan ammattilaiselle rikkaruohojen tai kasvien tuhoamisessa tai säätelemisessä tämän keksinnön avulla.

Se, että keksinnön mukaisessa koostumuksessa käytettyjä herbisidisesti tehokkaita yhdisteitä levitetään tehokas määrä kasville on keksinnön kannalta oleellista. Käytettävän rikkaruohomyrkyn, joka siältää aktiivisena aineosanaan N-fosfonometyyliglysiinin, täsmällinen määrä riippuu kasville halutusta vaikutuksesta samoin kuin muis-

ta tekijöistä kuten kasvilajista ja sen kehitysvaiheesta, sateiden määrästä sekä varsinaisesta käytetystä suolasta. Kasvin kasvun säätelyssä lehvistön käsittelyyn käytetään aktiivista ainetta noin 0,01 - 20 paunaa eekkeriä kohti tai enemmän.Vesikasvien säätelysovellutuksissa aktiivista ainetta levitetään noin 0,01 - 1000 miljoonasosaa vesiväliaineesta laskettuna. Tehokas määrä fytotoksista tai herbisidistä säätelyä varten on sellainen määrä, joka tarvitaan täydelliseen tai selektiiviseen säätöön, ts. fytotoksinen tai herbisidinen määrä. Arvellaan, että alan ammattilainen voi helposti määrittää sopivan levitysnopeuden tämän hakemuksen ja viitteenä esitettyjen patenttien perusteella. Rakeet voidaan levittää myös tavanomaisilla levitysmenetelmillä.

Seuraavat esimerkit esitetään kuvaamaan keksintöä samoin kuin joitain sen erilaisista toteutuksista. Nämä esimerkit on esitetty havainnollistamaan uusia koostumuksia, keksinnön mukaista valmistusmenetelmää sekä sen käyttöä rikkaruohomyrkkynä eikä niitä ole tarkoitettu rajoittamaan keksinnön piiriä. Seuraavissa esimerkeissä kaikki prosentit perustuvat painoon ellei toisin ilmoiteta.

Yleinen sekoitusmenetelmä:

Tyypillinen menetelmä keksinnön mukaisten vesiliukoisten ammoniumsuolarakeiden (tai muiden vesiliukoisten N-fosfonometyyliglysiinisuolojen) valmistamiseksi käsittää ensinnäkin kostean N-fosfonometyyliglysiinikakun (sisältää noin 1 - 15 % vettä) neutraloinnin ammoniumbikarbonaatilla (tai natriumkarbonaatilla tai natriumbikarbonaatilla) sekoitusprosessissa sekoittajassa kuten nauhasekoittajassa tai Hobart-tyyppisessä sekoittajassa, jolloin muodostuu sopiva vesiliukoinen N-fosfonometyyliglysiinisuola (esim. ammonium- tai natriumsuola).

Reaktiotuotteita ovat N-fosfonometyyliglysiinin ammoniumsuola, hiilidioksidi ja vesi. Reaktion edistyessä koostumuksen paino alenee. Haluttaessa reaktiota voidaan

seurata hiilidioksidin muodostumisnopeudesta ja siitä johtuvasta painohäviöstä. Aika, joka kuluu reaktion loppuun voi vaihdella noin 20 - 30 minuutista noin yhteen tuntiin. Optimipartikkelikoko seoskoostumukselle on noin 20 mesh.

N-fosfonometyyliglysiini-ammoniumbikarbonaattireaktio on mentyä loppuun on muodostunut nöyhtäinen kostea kakku tai valkea jauhe N-fosfonometyyliglysiinisuolasta. Toisinaan N-fosfonometyyliglysiinin ammoniumsuola voidaan tämän jälkeen joko tehdä vesiliukoisiksi rakeiksi keksinnön mukaisen koostumuksen muodostamiseksi tai kuivata, tai käyttää sellaisenaan johonkin toiseen tarkoitukseen kuten pakkausseoksiksi niin ikään tämän keksinnön mukaisen koostumuksen muodostamiseksi.

Kostutusaineen lisäys ja sekoitus

Sen jälkeen kun N-fosfonometyyliglysiinisuola on valmsitettu äsken esitetyllä tavalla voidaan mahdollisesti lisätä vähintään yksi pinta-aktiivinen aine. Edullinen pinta-aktiivinen aine on etoksiloitu rasvataliamiini, jonka eteenioksidipitoisuus on keskimäärin 15 - 18 moolia (MON-0818). Pinta-aktiivisen aineen lisäys saa tavallisesti aikaan kankean tahnan. Sekoituslaitteisto valitaan sopivaksi tällaisen tahnan sekoitukseen; ja laitteessa tulisi olla myös höyryvaippa, jotta sisältöä voidaan kuumentaa ylimääräisen veden poistamiseksi, jolloin muodostuu kostea jauhe siinä tapauksessa että kaukalorakeistus on tarkoitus suorittaa jatkovaiheena. Läsnäolevan veden määrästä riippuen seoskoostumus tässä vaiheessa voi olla keksinnön mukainen koostumus.

Kaukalorakeistus

Haluttaessa kostea mutta vapaasti virtaava seos aktiivisesta ja pinta-aktiivisesta aineesta syötetään tyypilliseeen rakeistuskaukaloan ja rakeistetaan keksinnön mukaisen koostumuksen muodostamiseksi. Vesi voidaan lisätä rakeistusvaiheessa. Jotta rakeelle saataisiin kaikkein

toivotuimmat ominaisuudet saattaa olla edullista kokeilla rakeistajan toimintaominaisuuksia.

Eräs toinen lähestymistapa on vesiliukoisen N-fosfonometyyliglysiinisuolan rakeistus turbulaattorina tunnetussa laitteessa, joka pohjimmiltaan on modifioitu perusteellisesti sekoittavasta savisekoittimesta. Jauhe lisätään toisesta päästä. Neste suihkutetaan sekaan sekoituksen aikana, mikä muodostaa rakeita, jotka tulevat ulos toisesta päästä ja ovat valmiita kuivattaviksi. Tätä menetelmää voidaan käyttää pinta-aktiivisen ainelisäyksen ja sekoituksen tilalla sekoitusvaiheen yhdistämisessä rakeistusvaiheeseen. Muita sopivia rakeistusmenetelmiä ovat rakeistus leijupatjalla, rakeistus kaatotekniikoilla tai rakeistus Schugi-laitteella.

Rakeistusmenetelmät:

Monia erilaisia menetelmiä voidaan käyttää WSG:n valmistukseen. Jotkut WSG:t voidaan valmistaa suihkuttamalla nestemäinen kostutusaine suoraan aktiiviaineen sisältävälle jauheelle rakeistuskaukalossa (tai levypelletoijalle). Kostutusaine voidaan sekoittaa aktiiviaineen sisältävän jauheen kanssa sekoittajassa ja tämä seos rakeistetaan suihkuttamalla vettä jauheeseen. Vain vähäisiä laatueroja huomattiin rakeissa. Muita sopivia laitteita rakeiden valmistukseen ovat: Patterson-Kelley V-sekoittajat, suulakepuristimet, nauhasekoittajat ja leijupatjat.

<u>Rakeistus suulakepuristamalla</u>

Haluttaessa ensimmäisestä vaiheesta voidaan siirtyä suulakepuristusrakeistukseen. Tässä toteutuksessa sekoituslaitteesta tuleva tuote syötetään suulakepuristimeen, ja keksiinön mukainen suulakepuristettu tuote on tyypillisesti sylinterinmuotoinen partikkeli, jonka halkaisija on noin 0,4 - 2,0 mm, edullisesti 0,7 - 1, 2 mm, ja pituus 1 - 10 mm, edullisesti noin 2 - 5 mm.

Rakeistuksen jälkeen kuivaus on tavallisesti suotavaa keksinnön mukaisen koostumuksen valmistamiseksi.

Kuivausmenetelmät

Edullinen kuivausmenetelmä on leijupatjakuivurin käyttö, jossa kuivuminen tapahtuu nopeasti kohtuullisemmissa olosuhteissa kuin muissa menetelmissä. Pienikokoisille erille kuivaus voidaan suorittaa 60 - 70 °C:ssa muutama tunti tai yli yön.

Aktiivisuolajauheen vesipitoisuudella todettiin myös olevan vaikutusta rakeistuskaukalossa muodostuneiden rakeiden kokoon ja WSG:n laatuun. Aktiiviainetta sisältävä jauhe voi olla vappaasti virtaava jauhe vaikka se sisältää niinkin paljon kuin noin 18 - 20 % vettä. Minimivesipitoisuudeksi todettii tarvittavan noin 5 - 7 % hyvänlaatuisten rakeiden muodostumiseksi. Noin 10 - 15 % todettiin optimivesipitoisuudeksi. Kun vesipitoisuus oli alle noin 5 - 7 % kaukalorakeistuksessa, natrium- ja ammonium-aktiiviset suolarakeet tulivat sisältä huomattavan pehmeiksi ja jauhoisiksi.

Rakeistettavaan aktiiviaineen sisältävään jauheeseen voidaan lisätä vettä tai haluttaessa kostutusaine voidaan sekoittaa kostutusaineeseen suihkutettavaan veteen. Myös silloin, kun kostutusaine sisältää vettä, optimivesipitoisuus rakeistuksessa on sellainen, jossa veden kokonaismäärä on noin 10 % aktiiviaineen määrästä.

Minimivesipitoisuus todettiin välttämättömäksi myös kun rakeistusmenetelmää vaihdettiin siten, että kostutusaine sekoitettiin sekoittajassa aktiiviaineen sisältävän jauheen ja saadun rakeistetun jauheen kanssa. Kun "luukuiva" N-fosfonometyyliglysiinin ammoniumsuola sekoitettiin Sterox NJ:n kanssa (nonyylifenyyli + 9,5 moolia EO:ta) ja saatu jauhe rakeistettiin, olivat rakeet pehmeitä. Ammoniumsuolan sisältäessä noin 10 % vettä pinta-aktiivista ainetta sekoitettaessa muodostuneet rakeet olivat laadultaan erittäin hyviä.

On edullista, että vettä on läsnä rakeita muodostettaessa. Sen jälkeen kun rakeet on muodostettu vesi voi-

daan poistaa kuivaamalla ja rakeista tulee hyvälaatuisia ja vankkoja.

Vesi voidaan poistaa joko uunissa tai leijupatjakuivurissa.

Seuraavat esimerkit on yleensä suoritettu edellä esitettyjen yleisten menetelmien mukaisesti vaikka poikkeavuuksiakin on panoskoon säätelyssä ja yleisesti saatavissa laitteissa. Ainelaadut ja -määrät on esitetty kullekin koostumukselle.

Esimerkeissä on partikkelit vesiliukoisesta N-fosfonometyyliglysiinisuolasta ja organosilikoni- ja/tai fluorihiili-kostutusaineista valmistettu seuraavalla tavalla.

Määrätty määrä vesiliukoista N-fosfonometyyliglysiinisuolaa ja muita mahdollisia aineosia kuten ammoniumsulfaattia ja sekundääristä kostutusainetta jauhettiin ja sekoitettiin käyttäen huhmarta ja hierrintä. Perusteellisen sekoituksen jälkeen lisättiin määrätyt määrät organosilikoni- tai fluoriorgaanista yhdistettä ja sekoitettiin seokseen noin 30 minuutin ajan. Saatu seos oli kiinteä jauhe.

Jauheeseen vaivattiin määrätty määrä vettä huoneen lämpötilassa 15 minuutin ajan. Vaivattu tuote oli tahnamainen aine. Tahna syötettiin sitten suulakepuristimeen ja läpi 0,1 mm halkaisijaltaan olevista rei'istä. Suulakepuriste leikattiin sauvoiksi, joiden halkaisija oli 1,0 mm ja pituus 1 - 5 mm. Keskipituus oli 3 mm. Sauvat kuivattiin tuuletetussa sähköuunissa 1 - 2 tuntia 60 - 70 °C:ssa. Kuivatut sauvat seulottiin siivilällä 12/48 meshiin.

Liukenemisajan testaamiseksi yksi gramma muotoiltuja kiinteitä sauvoja pantiin 100 ml:aan kovuudeltaan 3°, 20 °C vettä, joka oli 100 ml asteikkosylinterissä. Sylinteri pysäytettiin ja sitä pyöritettiin varovasti yhdessä suunnassa oikean syrjän ollessa ylhäällä ja sitten alapuo-

len ylhäällä. Pyöritystä jatkettiin kunnes muotoillut sauvat olivat täysin liuenneet tai täysin dispergoituneet veteen. Täydelliseen liukenemiseen kulunutt aikaa tarkkailtiin. Seuraavissa taulukoissa on annettu koetuloksia erilaisille keksinnön mukaisille koostumuksille esittämällä liukenemisaika vastaan sama koostumus, johon ei ole lisätty silikonikoplymeerikostutusainetta tai fluoriorgaanista kostutusainetta.

Esimerkeissä lyhenne "ae" tarkoittaa happoekvivalenttia. Lyhenne "ai" tarkoittaa aktiivista aineosaa. Liukenemisnopeus taulukoissa on se aika minuutteina, joka tarvitaan liuottamaan tai dispergoimaan yhden gramman näyte 100 ml:ssa kovuudeltaan 3° vettä 20 °C:ssa tulpallisessa 100 ml asteikkosylinterissä pyörittämällä sylinteriä sisältöineen sylinterin lyhyen akselin ympäri nopeudella noin yksi pyörähdys joka toinen sekunti.

Esimerkki 1

21 g glyfosaatin ammoniumsuolaa, 71 g ammoniumsulfaattia ja 5 g Sorpol 7553:a (pinta-aktiivinen aine) sekoitettiin hiertimellä huhmaressa; sitten lisättiin 2 g silikoni-pinta-aktiivista ainetta ja sekoitettiin noin 30 minuuttia.

Saatu seos oli kiinteä jauhe. Noin 6 g vettä lisättiin seokseen ja sitä vaivattiin huoneen lämpötilassa 15 minuuttia. Saatu seos oli tahnamainen aine. Tahna syötettiin sitten suulakepuristimeen ja suulakepuristettiin halkaisijaltaan 1,0 mm olevien reikien läpi. Suulakepuristetut rakeet (halkaisija 1,0 mm, pituus 1 - 5 mm) kuivattiin tuuletetussa sähköuunissa 1 - 2 tuntia 60 - 70 °C:ssa. Kuivatut rakeet seulottiin siivilällä 12/48 meshiin. Tulokset testatuille silikonikopolymeerikostutusaineille on esitetty taulukoissa 1 - 2. Tulokset testatuille fluorikemikaalikostutusaineille on esitetty taulukossa 3. Lyhenne "WSG" tarkoittaa vesiliukoisia rakeita.

Taulukko 1. Silikonikostutusaineiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

Aineosat	Esimerkki 1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	
MON-8750 (88%ae)	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0
Sorpol 7553	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Ammoniumsulfaatti	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	71,0	73,0
Silwet FZ-2104	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" L-5310	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-
" L-7001	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-
" L-7600	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-
" L-7604	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-
" L-7607	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
" F-218-02	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-
" F-218-05	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
" F-218-06	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-
Kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Liukenemisnopeus	3,0	2,0	1,5	1,0	2,0	0,5	0,5	1,0	0,5	8,0

MON-8750 on glytosaatin monoammoniumsuola

Sorpol 7553 on etoksiloitu alkyyliamiini, valmistaja Toho

Taulukko 2. Silikonikostutusaineiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

	Esimerkki		
Aineosat	1-10	1-11	Vertailu
MON-8750 (88%ae)	21,0	21,0	21,0
Sorpol 7553	6,0	6,0	6,0
Ammoniumsulfaatti	71,0	71,0	73,0
Silwet F-218-06A	2,0	-	-
F-218-10	-	2,0	-
Kokonais p/p-%	100,00	100,00	100,00
Vettä vaivauksessa	6,0	6,0	6,0
Liukenemisnopeus	0,5	0,5	8,0

Taulukko 3. Fluorikemikaalikostutusaineiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

	Esimerkki									
Aineosat	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18	1-19	1-20	Vertailu
MON-8750 (88%ae)	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0
Sorpol 7553	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Ammoniumsulfaatti	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	73,0
Megafac F-110 (100% ai)	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
" F-120 (")	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
" F-142D (")	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
" F-150 (")	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
" F-177 (")	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
" F-191 (")	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
Eftop EF-112	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-
" EF-121	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
" EF-123A	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
Kokonaispaino p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	7,0	6,0	6,0	7,0	7,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Liukenemisnopeus	3,0	1,0	1,5	3,0	3,0	1,5	1,5	1,5	2,5	8,0

Esimerkki 2

21 g MON 8750:a (glyfosaatin ammoniumsuola), 72 g ammoniumsulfaattijauhetta ja 6 g Sorpol 7553:a (pinta-aktiivinen aine) sekoitettiin hiertimellä huhmaressa; sitten lisättiin 1 g fluorikemikaali ja sekoitettiin hiertimellä noin 30 minuuttia.

Saatu seos oli kiinteä jauhe. Noin 6 g vettä lisättiin seokseen ja sitä vaivattiin huoneen lämpötilassa 15 minuuttia. Saatu seos oli tahnamainen aine. Tahna syötettiin sitten suulakepuristimeen ja suulakepuristettiin halkaisijaltaan 1,0 mm olevien reikien läpi. Suulakepuristetut rakeet (halkaisija 1,0 mm, pituus 1 - 5 mm) kuivattiin tuuletetussa sähköuunissa 1 - 2 tuntia 60 - 70 °C.ssa. Kuivatut rakeet seulottiin siivilällä 12/48 meshiin. Tulokset testatuille fluorikemikaalikostutusaineille on esitetty taulukoissa 4 - 6.

Taulukko 4. Fluorikemikaalikostutusaineiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

Aineosat	Esimerkki 2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	Vertailu
MON-8750 (88%ae)	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0
Sorpol 7553	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Ammoniumsulfaatti	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	73,0
ETOP® EF-123B	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ETOP® EF-132	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
ETOP® EF-305	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Fluorad FC-95 (100% ai)	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
" FC-98 (100% ai)	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
" FC-129 (50% ai)	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
" FC-135 (50% ai)	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-
" FC-170C (95% ai)	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
" FC-430 (100% ai)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
Kokonais P/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Liukenemisnopeus	1,0	3,0	0,5	3,0	2,5	0,5	1,5	1,0	0,5	8,0

Taulukko 5. Fluorikemikaalikostutusaineiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

Aineosat	Esimerkki 2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18	Vertailu
MON-8750 (88%ae)	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0
Sorpol 7553	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Ammoniumsulfaatti	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	73,0
Surflon S-111 (30% ai)	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Surflon S-112 (15% ai)	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Surflon S-113 (30% ai)	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Surflon S-121 (30% ai)	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-
Surflon S-131 (30% ai)	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Surflon S-132 (30% ai)	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
Surflon S-141 (30% ai)	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-
Surflon S-145 (30% ai)	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-
Unidyne DS-102 (100% ai)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	-
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Liukenemisnopeus	2,5	2,0	1,5	2,0	2,5	0,5	2,0	2,0	5,0	8,0

Taulukko 6. Fluorikemikaalikostutusaineiden vaikutus vesiliukoisten glyfostaattirakeiden liukoisuuteen

Aineosat	Esimerkki 2-19	2-20	2-21	Vertailu
MON-8750 (86%ae)	21,0	21,0	21,0	21,0
Sorpol 7553	6,0	6,0	6,0	6,0
Ammoniumsulfaatti	72,0	72,0	72,0	73,0
Unidyne DS-202	1,0	-	-	-
" DS-401	-	1,0	-	-
" DS-403	-	-	1.0	-
Kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,00
Vettä vaivauksessa	6,0	6,0	6,0	
Liukenemisnopeus	1,5	1,5	1,5	8,0

Esimerkki 3

96 g glyfosaatin monoammoniumsuolaa ja 2 g taliamiini etoksiloitua (20 moolia EO amiinimoolia kohti) -pinta-aktiivista ainetta sekoitettiin hiertimellä huhmaressa. Suolan ja amiinin perusteellisen sekoituksen jälkeen lisättiin 2 g testattavaa organosilikonia tai fluorikemikaalia (vesiliuokoisuutta paranatavaksi apuaineeksi) ja sekoitettiin suola-amiini -seoksen kanssa noin 30 minuuttia.

Jauheeseen vaivattiin 6 g vettä huoneen lämpötilassa 15 minuuttia. Vaivattu tuote oli tahnamainen aine. Tahna syötettiin sitten suulakepuristimeen ja halkaisijaltaan 1,0 mm olevien reikien läpi. Suulakepuriste leikattiin 1 - 5 mm pätkiksi. Sauvat kuivattiin tuuletetussa sähköuunissa 1 - 2 tuntia 60 - 70 °C:ssa. Kuivatut sauvat seulottiin siivilällä 12/48 meshiin. Tulokset testatuille organosilikoni- ja fluorikemikaalikostutusaineille on esitetty taulukoissa 7 - 13.

Taulukko 7. Silikonikostutusaineiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

Aineosat	Esimerkki								
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	Vertailu
MON-8750 (88%ae)	96,0	96,0	96,0	96,0	96,0	96,0	96,0	96,0	98,0
Sorpol 7553	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Silwet L-7600 (100% ai)	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-
" L-7001 (")	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-
" L-5310 (")	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-
" L-7604 (")	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-
" F-218-05 (")	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-
" F-218-06 (")	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-
" F-218-10 (")	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
" F-218-02	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-
Kokonaisp/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Liukenemisnopeus	4	3	3	3	1	1	2	1	8

Taulukko 8. Fluorikemikaalikostutusaineiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

Aineosat	Esimerkki 3-9	3-10	3-11	3-12	3-13	3-14	3-15	3-16	Vertailu
MON-8750 (88%ae)	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	98,0
Sorpol 7553	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Fluorad FC-83 (25%ai)	0,5(ai)	-	-	-	-	-	-	-	-
" FC-85 (100%ai)	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-
" FC-88 (100% ai)	-	-	0,5(ai)	-	-	-	-	-	-
" FC-128 (50%ai)	-	-	-	0,5(ai)	-	-	-	-	-
" FC-135 (50% ai)	-	-	-	-	0,5(ai)	-	-	-	-
" FC-170C (85%ai)	-	-	-	-	-	0,5(ai)	-	-	-
" FC-430 (100%ai)	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-
" FC-431 (50%ai)	-	-	-	-	-	-	-	0,5(ai)	-
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Liukenemisnopeus	2	2	4	1	1	1	3	1	8

Taulukko 9. Fluorikemikaalikosteusaineiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

Aineosat	Esimerkki						
	3-17	3-18	3-19	3-120	3-21	3-22	Vertailu
MON-8750 (88%ae)	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	98,0
Sorpol 7553	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ETOP® EF-112 (100%ai)	0,5	-	-	-	-	-	-
" EF-121 "	-	0,5	-	-	-	-	-
" EF-123A "	-	-	0,5	-	-	-	-
" EF-123B "	-	-	-	0,5	-	-	-
" EF-132 "	-	-	-	-	0,5	-	-
" EF-305 "	-	-	-	-	-	0,5	-
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	8,0
Liukenemisnopeus	2	2	4	4	1	2	8

Taulukko 10. Fluorikemikaalikosteusaineiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

Aineosat	Esimerkki 3-23	3-24	3-25	3-26	3-27	Vertailu
MON-8750 (88%ae)	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	98,0
Sorpol 7553	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
MEGAFAC F-120 (100%ai)	0,5	-	-	-	-	-
" F-142D "	-	0,5	-	-	-	-
" F-150 "	-	-	0,5	-	-	-
" F-177 "	-	-	-	0,5	-	-
" F-181 "	-	-	-	-	0,5	-
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	8,0
Liukenemisnopeus	1	2	2	3	3	8

Taulukko 11. Fluorikemikaalikoostutusaineiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

Aineosat	Esimerkki 3-28	3-29	3-30	3-31	Vertailu
MON-8750 (88%ae)	97,5	97,5	97,5	97,5	98,0
Sorpol 7553	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
UNIDYNE DS-102 (100%ai)	0,5	-	-	-	-
" DS-202 "	-	0,5	-	-	-
" DS-401 "	-	-	0,5	-	-
" DS-403	-	-	-	0,5	-
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	7,5	7,5	7,5	7,5	8,0
Liukenemisnopeus	1	2	2	2	8

Taulukko 12. Silikonikostutusaineiden ja erilaisten kantajien vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

Aineosat	3-32	vert.	3-33	vert.	3-34	vert.	3-35	vert.	3-36	vert.	3-37	vert.
MON-8750 (86%ae)	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58
Sorpol 7553	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Silwet L-77	4	-	4	-	4	-	4	-	4	-	4	-
Natriumsulfaatti	35	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diammoniumsulfaatti	-	-	35	38	-	-	-	-	-	-	-	-
Kaliumsulfaatti	-	-	-	-	35	38	-	-	-	-	-	-
Kaliumkloridi	-	-	-	-	-	-	35	38	-	-	-	-
Urea	-	-	-	-	-	-	-	-	35	38	-	-
Tärkkelys	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35	38
kokonais p/p-%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Vettä vaivauksessa	6	8	6	8	6	8	6	8	6	8	6	8
Liukenemisnopeus	5	18	1	8	4	12	2	8	1	5	4	1

Taulukko 13. Silikoni- ja fluorikemikaalikostutusaineiden sekä erityyppisten pinta-aktiivisten aineiden vaikutus glyfosaatin liukoisuuteen

	Esimerkki							
	3-38	Vert.	3-39	Vert.	3-40	Vert.	3-41	Vert.
MON-8750 (86%ae)	21,0	21,0	41,0	41,0	21,0	21,0	21,0	21,0
Silwet L-77	-	-	-	-	3,0	-	3,0	-
Surflon S-113 (100%ai)	1,0	-	1,0	-	-	-	-	-
Amphitol 20N (35%ae)	11,00(ai)	4,0(ai)	-	-	-	-	-	-
Texopan K-1286	-	-	6,0	6,0	-	-	-	-
Sorpol 7373	-	-	-	-	6,0	6,0	-	-
Emalgen 809	-	-	-	-	-	-	6,0	6,0
Ammoniumsulfaattijauhe	74,0	76,0	26,0	27,0	70,0	73,0	70,0	73,0
Diammoniumfosfaatti	-	-	26,0	26,0	-	-	-	-
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	0,0	0,0	8,0	8,0	4,0	7,0	4,0	7,0
Liukenemisnopeus	1	6	1	5	2	8	1	7

Amphitobon = Amfoteerinen alkyylidimetyyliamino-oksidi -pinta-aktiivinen aine
Sorpol 7373 = Kationinen metyylidihydroksietyyli -pinta-aktiivinen aine
Texopan K-1286 = Anioninen natriumlauryylisulfaatti -pinta-aktiivinen aine
Emalgen 809 = Ioniton polyoksietyyli (EO=mooli) nonyylifenyylieetteri -pinta-aktiivinen aine

Esimerkki 4

Tässä esimerkissä kuvataan parannettujen vesiliukoisten rakeiden (WSG) valmistusta glyfosaatista/ammoniumsulfaatista erilaisilla Silwet L-77 pitoisuuksilla ja WSG:n liukenemisnopeutta käyttäen Silwet L-77:ä ja ilman Silwet L-77:ä (vertailu). Keksinnön mukaiset WSG-koostumukset valmistettiin seuraavasti. MON-8750 ja ammoniumsulfaatti punnittiin huhmaressa (automaattityyppi: Nitto Model ANM-1000) ja jauhettiin hyvin 1/2 tuntia. Sorpol 7553 -pinta-aktiivinen aine ja Silwet L-77 kostutusaine lisättiin sitten ja sekoitettiin 5 minuuttia. Seuraavaksi lisättiin vettä sekoitusta ja vaivausta varten; ja seosta vaivattiin huoneenlämpötilaa alhaisemmassa lämpötilassa 10 minuuttia tahnamaisen aineen saamiseksi. Tahnamainen aine automaattivaivaajasta syötettiin suulakepuristimeen, jossa oli 1,0 mm suulakereikä. Keksinnön mukainen suulakepuristettu tuote oli tyypillisesti sylinterinmuotoinen partikkeli, jonka halkaisija oli 1,0 mm ja pituus välillä noin 0,3 - 5 mm.

Rakeistuksen jälkeen suulakepuristettujen rakeiden kuivaus suoritettiin puhalluskuivaajalla 60 °C:ssa kahden tunnin jaksossa.

Lopuksi kuivattu tuote seulottiin seulalla (mikroseula mallia 100, tyyppiä TUTU1 Co) jossa oli 12 ja 48 meshin seulat. Tulokset testatuille organosilikonikostutusaineille on esitetty taulukoissa 14 - 16.

Taulukko 14. Silikonikostutusaineiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

Aineosat	Esimerkki								
	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	4-8	Vertailu
MON-8750 (88%ae)	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00
Sorpol 7553	5,95	5,90	5,70	5,50	5,00	4,00	2,00	-	6,00
Silwet L-77	0,05	0,10	0,30	0,50	1,00	2,00	4,00	6,00	-
Ammoniumsulfaatti-jauhe	73,00	73,00	73,00	73,00	73,00	73,00	73,00	73,00	73,00
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	10,00	10,00	9,70	9,50	9,00	8,00	6,00	4,00	10,00
Liukenemisnopeus	4	3	2	2	2	2	1	1	8

Taulukko 15. Eri pinta-aktiivinen aine:silikonikostutusaine -suhteiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

Aineosat	Esimerkki 4-9	4-10	4-11	Vertailu
MON-8750 (86%ae)	42,00 (36%ae)	42,00	42,00	42,00
Sorpol 7553	1,00	1,00	1,00	1,00
Silwet L-77	3,30	5,00	10,00	-
Ammoniumsulfaattijauhe	53,70	52,00	48,00	57,00
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,00
Vettä vaivauksessa	6,70	4,00	1,00	9,00
Liukenemisnopeus	1	1	1	8

Taulukko 16. Eri pinta-aktiivinen aine:silikonikostutusaine -suhteiden vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

	Esimerkki		
	4-12	4-13	Vertailu
Aineosat			
MON-8750 (86%ae)	58,10 (50%ae)	58,10	58,10
Sorpol 7553	2,00	2,00	2,00
Silwet L-77	4,60	10,00	-
Ammoniumsulfaattijauhe	35,30	29,90	39,90
kokonais p/p-%	100,00	100,00	100,00
Vettä vaivauksessa	3,40	1,00	8,00
Liukenemisnopeus	1	1	6

Esimerkki 5

Tässä esimerkissä kuvataan parannettujen vesiliukoisten rakeiden (WSG) valmistusta glyfosaatista/ammoniumsulfaatista erilaisilla Surflon S-145 pitoisuuksilla ja WSG:n liukenemisnopeutta käyttäen Surflon S-145 kostutusainetta ja ilman Surflon S-145:tä (vertailu). Keksinnön mukaiset WSG-koostumukset valmistettiin seuraavista aineista.

MON-8750 ja ammoniumsulfaattijauhe punnittiin huhmaressa (automaattityyppi: Nitto Model ANM-1000) ja jauhettiin hyvin 1/2 tuntia. Sorpol 7553 ja Surflon S-145 -kostutusaine lisättiin sitten ja sekoitettiin 5 minuuttia. Seuraavaksi lisättiin vettä sekoitusta ja vaivausta varten ja seosta vaivattiin huoneenlämpötilaa alhaisemmassa lämpötilassa 10 minuuttia tahnamaisen aineen saamiseksi. Tahnamainen aine automaattisesta huhmaresta syötettiin suulakepuristimeen (käsikäyttöinen), jossa oli 1,0 mm seula ja keksinnön mukainen suulakepuristettu tuote oli tyypillisesti sylinterinmuotoinen partikkeli, jonka halkaisija oli 1,0 mm ja pituus välillä noin 0,3 - 5 mm.

Rakeistuksen jälkeen suulakepuristettujen rakeiden kuivaus suoritettiin puhalluskuivaajalla 60 °C:ssa kahden tunnin jaksossa.

Lopuksi kuivattu tuote seulottiin seulalla (mikroseula mallia 100, tyyppiä TUTU1 Co) jossa oli 12 ja 48 meshin seulat. Tulokset testatuille organosilikonikostutusaineille on esitetty taulukossa 17.

Taulukko 17. Eri fluorikemikaalikostutusainemäärien vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

	Esimerkki						
Aineosat	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	Vertailu
MON-8750 (88%ae)	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00(XXX)
Sorpol 7553	5,99	5,90	5,89	5,60	5,00	4,0	6,0
Surflon S-145 (30%ai)	0,01(ai)	0,10(ai)	0,20(ai)	0,40(ai)	1,00(ai)	2,00(ai)	-
Ammoniumsulfaattijauhe	73,00	73,00	73,00	73,00	73,00	73,00	73,00
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	4,00	4,00	4,00	3,00	2,00	1,00	4,00
Liukenemisnopeus	-	2	2	2	1	1	8

Esimerkki 6

Tässä esimerkissä kuvataan parannettujen vesiliukoisten rakeiden (WSG) valmistusta glyfosaatista erilaisilla Silwet L-77 pitoisuuksilla ja WSG:n liukenemisnopeutta käyttäen Silwet L-77:ä ja sitä ilman (vertailu). Keksinnön mukaiset WSG-koostumukset valmistettiin seuraavista aineista.

MON-8750 punnittiin huhmaressa (automaattityyppi: Nitto Model ANM-1000) ja jauhettiin hyvin 1/2 tuntia. Sorpol 7553 ja Silwet L-77 kostutusaine lisättiin sitten ja sekoitettiin 5 minuuttia. Seuraavaksi lisättiin vettä sekoitusta ja vaivausta varten; ja seosta vaivattiin huoneenlämpötilaa alhaisemmassa lämpötilassa 10 minuuttia tahnamaisen aineen saamiseksi. Tahnamainen aine automaattihuhmaresta syötettiin suulakepuristimeen (käsikäyttöinen), jossa oli 1,0 mm seula ja keksinnön mukainen suulakepuristettu tuote oli tyypillisesti sylinterinmuotoinen partikkeli, jonka halkaisija oli 1,0 mm ja pituus välillä noin 0,3 - 5 mm.

Rakeistuksen jälkeen suulakepuristettujen rakeiden kuivaus suoritettiin puhalluskuivaajalla 60 °C:ssa kahden tunnin jaksossa.

Lopuksi kuivattu tuote seulottiin seulalla (mikroseula mallia 100, tyyppiä TUTU1 Co) jossa oli 12 ja 48 meshin seulat. Tulokset testatuille organosilikonikostutusaineille on esitetty taulukossa 18.

Taulukko 18. Eri silikonikostutusainemäärien vaikutus vesiliukoisten glyfosaattirakeiden liukoisuuteen

	Esimerkki				
	6-1	6-2	6-3	6-4	Vertailu
Aineosat					
MON-8750 (88%ae)	85,0 (84%ae)	82,0 (81%ae)	87,0 (77%ae)	70,0 (62%ae)	87,0 (85%ae)
Sorpol 7553	3,0	3,0	3,0	-	3,0
Silwet L-77	2,0	5,0	10,0	30,0	-
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	5,0	2,0	1,0	1,0	7,0
Liukenemisnopeus	2	1	1	1	7

Esimerkki 7

Parannetut vesiliukoiset raekoostumukset kaupallisista hyönteismyrkystä, sienimyrkystä ja rikkaruohomyrkystä valmistettiin seuraavasti.

99 osaa kaupallista pestisidistä vesiliukoista jauhetta (WSP) tai vesiliukoisia rakeita (WSG) sekoitettiin 2 osan kanssa Silwet L-77:ä kunnes saatiin tasainen seos käyttäen automaattista huhmarta ja hierrintä. Saatuun seokseen lisättiin hitaasti 10 osaa vettä. Seosta vaivattiin hyvin 20 minuuttia tahnamaisen aineen saamiseksi. Tahnamainen aine suulakepuristettiin 1,0 mm suulakereiän läpi ja katkottiin pätkiksi. Suulakepuristetut rakeet kuivattiin puhallinkuivurissa 40 - 50 °C:ssa kahden tunnin ajan ja seulottiin 12 - 48 meshin seulalla, jolloin tuholaismyrkky saatiin vesiliukoisena jauheena tai rakeina, joka liukeni huomattavan nopeasti verrattuna samaa tuholaismyrkkyä sisältävään WSG:n, jossa ei ollut Silwet L-77:ä.

Tulokset testatuista kostutusaineista on esitetty taulukossa 19.

Taulukko 19. Silikonikostutusaineiden vaikutus muiden pestisidien liukoisuuteen

Aineosat	Esimerkki							
	7-1	vert.	7-2	vert.	7-3	vert.	7-4	vert.
Paden vesiliukoinen jauhe (WSP^R) (hyönteismyrkky)	98,0	100,0	-	-	-	-	-	-
Cycloser vesiliukoiset rakeet (WSG^R) (hyönteismyrkky)	-	-	98,0	100,00	-	-	-	-
Polyoxin WSP^R (sienimyrkky)	-	-	-	-	98,0	100,0	-	-
Kusagard WSP^R (rikkaruohomyrkky)	-	-	-	-	-	-	99,0	100,0
Silwet L-77	2,0	-	2,0	-	2,0	-	2,0	-
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Liukenemisnopeus	1	16	2	28	3	>30	4	>30

Esimerkki 8

Menetelmät vesiliukoisten glyfosaatti/Bialafos-, glyfosaatti/basta, bialafos- ja bastarakeiden valmistamiseksi olivat seuraavat.

21 osaa MON-8750:a, 10,5 osaa Bialafosta ja 59,5 osaa ammoniumsulfaattijauhetta lisättiin huhmareeseen ja sekoitettiin hyvin 20 minuutin ajan. Seuraavaksi saatuun jauheeseen lisättiin 6 osaa Sorpol 7553:a ja sekoitettiin hyvin 20 minuuttia. Sitten lisättiin hitaasti 3 osaa Silwet L-77:ä ja 13 osaa vettä. Seosta vaivattiin huoneen lämpötilassa 20 minuuttia aineen saamiseksi tahnamaiseksi. Tahnamainen aine suulakepuristettiin 1,0 mm suulakereiän läpi ja katkottiin pätkiksi. Suulakepuristetut rakeet kuivattiin puhallinkuivurissa 40 - 50 °C:ssa kahden tunnin ajan ja seulottiin 12 - 48 meshin seulalla, jolloin saatiin parannettuja vesiliukoisia glyfosaatti/Bialafos-rakeita, jotka liukenevivat huomattavan nopeasti verrattuna vertailu-WSG-rakeisiin, joissa ei ollut Silwet L-77:ä.

Tulokset testatuille kostutusaineille on esitetty taulukoissa 20 - 21.

Taulukko 20. Silikonikostutusaineiden vaikutus glyfosaatti/Bialafos- ja glyfosaatti/Dicamba -koostumuksiin

Aineosat	Esimerkki 8-1	Vertailu	8-2	Vertailu
MON-8750 (86%ae)	21,0	21,0	21,0	21,0
Na-Bialaphos (86%ai)	10,5	10,5	-	-
Na-Dicamba (86%ai)	-	-	10,5	10,5
Sorpol 7553	6,0	6,0	6,0	6,0
Silwet L-77	3,0	-	3,0	-
Ammoniumsulfaattijauhe	58,5	62,5	58,5	62,5
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,00
Vettä vaivauksessa	3,0	6,0	3,0	6,0
Liukenemisnopeus	1	7	1	8

Taulukko 21. Silikoni -pinta-aktiivisen aineen vaikutus vesiliukoisiin Bialafos- ja Glifosinaattirakeisiin

	Esimerkki			
Aineosat	8-3	Vertailu	8-4	Vertailu
Na-Bialaphos (80%ai)	21,0	21,0	-	-
NH4- glyfosinaatti	-	-	21,0	21,0
Sorpol 7553	6,0	6,0	6,0	6,0
Silwet L-77	3,0	-	3,0	-
Ammoniumsulfaattijauhe	70,0	73,0	70,0	73,0
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,00
Vettä vaivauksessa	3,0	6,0	3,0	6,0
Liukenemisnopeus	2	8	2	8

Esimerkki 9

Tässä esimerkissä esitetään rakeiden valmistus käyttäen spray-kuivaajaa ja sekoittajaa.

16,0 osaa MON-8750:a, 20,0 osaa Sorpol 5115:tä, 61,0 osaa ammoniumsulfaattia ja 300 osaa vettä lisättiin astiaan ja sekoitettiin hyvin kuumentaen kirkkaan liuoksen saamiseksi. Saatu liuos haihdutettiin spray-kuivaajalla, jolloin glyfosaatista, pinta-aktiivisesta aineesta ja ammoniumsulfaatista saatiin spray-kuivattutuote.

Seuraavaksi pantiin 97 osaa spray-kuivattua tuotetta pystysuoraan sekoittavaan rakeistajaan ja sekoitettiin suihkuttaen 60 osaa Silwet L-77:n 50 %-vesiliuosta 10 minuuttia. Rakeet kuivattiin laboratorioleijupatjakuivurissa ja seulottiin 12 ja 80 meshin seuloilla.

Tulokset testatuille kostutusainekoostumuksille on esitetty taulukossa 22.

Taulukko 22. Silikonikostutusaineen vaikutus vesiliukoisiin glyfosaattirakeisiin, jotka on valmistettu spraykuivurissa ja pystysuorassa rakeistajassa

Aineosat	Esimerkki 9	Vertailu
MON-8750 (86%ae)	16,0	16,0
Sorpol 5115	20,0	20,0
Silwet L-77	3,0	-
Ammoniumsulfaatti	61,0	64,0
kokonais p/p-%	100,0	100,0
Vettä rakeistuksessa	3,0	6,0
Partikkelikoko (mesh)	12-80	12-80
Liukenemisnopeus	8	>30

Esimerkki 10

Havaittiin Silwet L-77 -kostutusaineen parantavan myös trimetyylisulfoniumglyfosaatin liukenemista merkittävästi. Silwet L-77 myös alentaa vesiliukoisten glyfosaattisuolojen, esim. Na-suolan, K-suolan, ammoniumsuolan, trimetyylisulfoniumsuolan jne. liukenemisnopeutta.

Kun otetaan huomioon Silwet L-77:llä saadun liukoisuusparannuksen mekanismi (parantunut kostuvuus vedellä), arvellaan Silwet L-77:n vaikutuksen olevan suolasta riippumaton.

Tulokset tästä esimerkistä on annettu taulukossa 23.

Taulukko 23

Aineosat	Esimerkki			
	10-1	vertailu	10-2	vertailu
Trimetyylisulfonium-glyfosaatti (tekn.)	10,5	10,5	21,0	21,0
Sorpol 7553	3,0	6,0	3,0	6,0
Silwet L-77	3,0	-	3,0	-
Ammoniumsulfaatti-jauhe	83,5	83,5	73,0	73,0
Kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	4,0	4,0	2,0	2,0
Liukenemisnopeus vedessä	1	3	3	8

Esimerkki 11

Havaittiin Silwet L-77 -kostutusaineen parantavan myös 1,1,3,3-tetrametyyliguanidiniumglyfosaatin liukenemista merkittävästi. Tulokset on esitty taulukossa 24.

Taulukko 24

Aineosat	Esimerkki 11-1	Vertailu
1,1,3,3-tetrametyyliguanidiiniglytosaatti (tekn.)	10,5	10,5
Sorpol 7553	2,0	5,0
Silwet L-77	3,0	-
Ammoniumsulfaattijauhe	84,5	84,5
Kokonais p/p-%	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	5,0	5,0
Liukenemisnopeus	1	5

Esimerkki 12

Vesiliukoiset rakeet (WSG) glyfosaatti- ja Goal-seoskoostumuksista valmistettiin seuraavasti.

Astiaan pantiin 8 osaa vettä, 3,2 osaa teknistä Goal-herbisidiä ja 1,5 osaa Sorpol 3005C:tä. Astiaa kuumennettiin varovasti vesihauteessa. Seosta sekoitettiin 1/2 tuntia 60 °C:ssa suspension muodostamiseksi. Suspensio sekoitettiin 37,7 osan kanssa MON-8750:a ja 53 osan kanssa ammoniumsulfaattijauhetta huhmaressa. Seosta sekoitettiin eri Silwet L-77 -määrien kanssa ja vaivattiin 20 minuuttia tahnamaisten aineiden valmistamiseksi. Tahnamainen aine suulakepuristettiin 1,0 mm suulakereiän läpi ja suulakepuriste katkottiin pätkiksi. Saadut rakeet kuivattiin puhallinkuivurissa 60 - 70 °C:ssa ja seulottiin 12 - 48 meshin seuloilla.

Tulokset tästä esimerkistä on esitetty taulukossa 25.

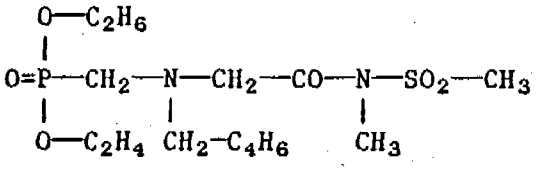
Taulukko 25

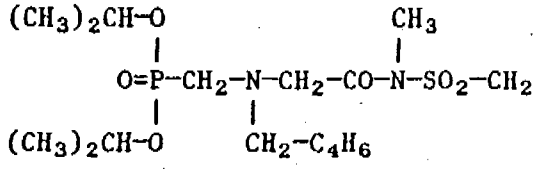
Silwet L-77:n vaikutus vesiliukoisuus glytosaatti/Goal®-rakeisiin

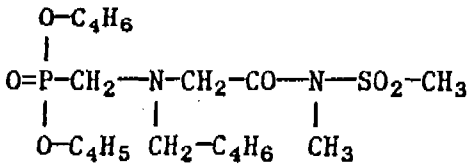
Aineosat	Esimerkki		Vertailu
	13-1	13-2	
MON-8750 (88 % ae)	37,7	41,0	37,7
Goal tekn. (70 % ai)	3,2	3,4	3,2
Sorpol 3005C	1,5	2,0	1,5
Silwet L-77	4,6	1,0	-
Ammoniumsulfaattijauhe	53,0	53,6	57,6
Kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	8,0	8,0	8,0
Dispergoitumisnopeus	2	2	>10

Esimerkki 13

Havaittiin Silwet L-77 -kostutusaineen parantavan myös glyfosaattisulfonimidijohdannaisten (M. K. MAO NBP 4130620 J. A. Sikorski 1/18/89) liukenemista merkittävästi. L-7 nopeuttaa glyfosaattisulfonimidisuolojen liukenemista, esim. suolojen







, jne.

21 g glyfosaattisulfonimidijohdannaisia, 71 g ammoniumsulfaattijauhetta ja 6 g Sorpol 7553:a (taliamiini-EO 15 mol addukti) lisättiin yhdessä ja sekoitettiin noin 10 minuuttia.

Saatu seos oli kiinteä jauhe. Seoskoostumukseen lisättiin noin 6 g vettä ja seosta vaivattiin huoneen lämpötilassa 15 minuuttia. Saatu seos oli tahnamainen aine. Tahna syötettiin sitten suulakepuristimeen ja suulakepuristettin 1,0 mm reikien läpi. Suulakepuristetut rakeet (halkaisija 1,0 mm, pituus 1 - 5 mm) kuivattiin tuuletetussa sähköuunissa 1 - 2 tuntia 60 - 70 °C:ssa. Kuivatut rakeet seulottiin siivilällä 12/48 meshiin.

Tulokset tästä esimerkistä on esitetty taulukossa 26.

Taulukko 26

Silikonikostutusaineen vaikutus vesiliukoisiin glyfosaattisulfonimidi -rakeisiin

Aineosat	**Esimerkki**	
	15	**Vertailu**
Glufosaattisulfonimidijohdannaiset	21,0 g	21,0 g
Sorpol 7553	6,0	6,0
Silwet L-77	2,0	-
Ammoniumsulfaattijauhe	71,0	73,0
Kokonais p/p-%	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	6,0	8,0
Dispergoitumissuopeus vedessä	5	>10

Esimerkki 14

Havaittiin parannuksia glyfosaattia olevien, kuten esimerkiksi seosten glyfosaatti/Sumimoto S-275 WDG ja glyfosaatti/atratsiini WDG, veteen dispergoituvien rakeiden (WDG) dispergoituvuudessa. Dispergoituvuus veteen lisään-

tyi merkittävästi koska glyfosaattisuola liekenee nopeasti.

MON-8750 (21 g), S-275 tekn. (2 g) ja ammoniumsulfaatti (70 g) sekoitettiin huhmaressa ja jauhettiin hiertimellä 20 minuuttia.

Sitten seokseen lisättiin pinta-aktiivinen aine (Sorpol 7553, 6 g), surflon S-145 (1 g aktiivisena aineosana) ja vesi (4 g) ja sekoitettiin vaivaajassa 10 minuuttia. Saatu tahnamainen aine suulakepuristettiin 1 mm reikien läpi ja suulakepuriste katkottiin 1 - 5 mm pätkiksi. Rakeet kuivattiin puhallusuunissa 2 tuntia 50 °C:ssa.

Tämän esimerkin tulokset on esitetty taulukoissa 27 - 28.

Taulukko 27

Fluorikemikaalikostutusaineen vaikutus veteen dispergoituvien (WDG) glyfosaatti/sumitomo S-275 (herbisidi) -rakeiden dispergoitumisnopeuteen

Aineosat	**Esimerkki**	
	14-1	**Vertailu**
MON-8750 (88 % ae)	21,0	21,0
Sorpol 7553	6,0	6,0
Sumitomo S-275 (97 % ai)	2,0	2,0
Surflon S-145 (30 % ai)	1,0	-
Ammoniumsulfaattijauhe	70,0	71,0
Kokonais p/p-%	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	4,0	4,0
Dispergoitumisnopeus	1	>20

Taulukko 28. Fluorikemikaalikostutusaineiden vaikutus glyfosaatti/Sumitomo S-275 (herbisidi)-WDG-rakeisiin

Aineosat	Esimerkki						
	14-2	14-3	14-4	14-5	14-6	14-7	Vertailu
MON-8750 (88%ae)	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0
Sorpol 7553	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Sumitomo S-275 tekn.(97%ai)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Surflon S-111 (30%ai)	1,0(ai)	-	-	-	-	-	-
" S-112 (15%ai)	-	1,0(ai)	-	-	-	-	-
" S-113 (30%ai)	-	-	1,0(ai)	-	-	-	-
" S-121 "	-	-	-	1,0(ai)	-	-	-
" S-131 "	-	-	-	-	1,0(ai)	-	-
" S-135 "	-	-	-	-	-	1,0(ai)	-
" S-145 "	-	-	-	-	-	-	-
Ammoniumsulfaattijauhe	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	71,0
kokonais p/p-%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Vetta vaivauksessa	4,0	2,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Dispergoitumisnopeus	3	4	2	2	2	2	>20

Esimerkki 15

Testattiin Silwet L-77:n vaikutusta glyfosaatti/-atratsiini-WDG:n dispergoitumisnopeuteen. Tulokset tästä esimerkistä on esitetty taulukossa 29.

Taulukko 29

Aineosat	**Esimerkki**	
	14	**Vertailu**
MON-8750 (88 % ae)	16,2	16,2
Sorpol 7553	5,0	5,0
Atratsiini tekn. (95 %)	20,0	20,0
Silwet L-77	3,0	-
Ammoniumsulfaatti	55,8	58,0
Kokonais p/p-%	100,0	100,0
Vettä vaivauksessa	5,0	8,0
Dispergoitumisnopeus	8	>20

Esimerkki 16

Esillä olevaa keksintöä käyttäen havaittiin parannuksia kostuvan jauheen (WP, wettable powder) dispergoituvuudessa. Tulokset tästä esimerkistä on esitetty taulukossa 30. Käytettiin seosta rikkaruoho- ja sienimyrkystä.

Dithane® Z-78 -fungisidistä kostuvaa jauhetta (98 g) ja Silwet L-77:ä (2 g) sekoitettiin ja jauhettiin yhdessä huhmaressa tunnin ajan.

Sekoitettu WP dispergoitui nopeammin kuin seos, joka oli valmistettu ilman L-77:ä.

Taulukko 30

Silwet L-77:n vaikutus kostuvan jauheen (WP) dispergoitumisnopeuteen

Aineosa	**Esimerkki**	**16-1**	**Vertailu**	**16-2**	**Vertailu**
Dithane Z-78®WP		98,0	100,0	-	-
GL-861 WP		-	-	98,0	100,0
Silwet L-77		2,0	-	2,0	-
Kokonais p/p-%		100,0	100,0	100,0	100,0
Dispergoitumisnopeus		5	150	6	18

GL-861 WP on kostuva glytosaatti-linuroni-jauheseos

Patenttivaatimukset:

1. Kiinteä koostumus, t u n n e t t u siitä, että se koostuu ainakin yhdestä tuholaismyrkystä ja riittävästä määrästä silikonikopolymeerikostutusainetta tai fluoriorgaanista kostutusainetta tai näiden kostutusaineiden seosta.

2. Kiinteä koostumus, t u n n e t t u siitä, että se koostuu ainakin yhdestä tuholaismyrkystä ja riittävästä määrästä silikonikopolymeerikostutusainetta tai fluoriorgaanista kostutusainetta tai näiden kostutusaineiden seosta siten, että koostumuksesta muovattu sylinterimäinen pelletti, jonka halkaisija on noin 1 mm ja pituus keskimäärin noin 3 mm, liukenee tai dispergoituu vähintään 50 % nopeammin kuin samankokoinen ja koostumukseltaan sama pelletti, jossa ei ole kyseisiä kostutusaineita tai jossa kostutusaineen määrä ei ole riittävä kaadettaessa pelletti veteen.

3. Kiinteä hiukkaskoostumus, t u n n e t t u siitä, että se koostuu tuholaismyrkystä ja silikonikopolymeerikostutusaineesta tai fluorialifaattisesta kostutusaineesta tai näiden kostutusaineiden seoksesta määrän ollessa välillä noin 0,1 - 4,0 % koostumuksen painosta.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kostutusaineen määrä on noin 0,2 - 5,0 % koostumuksen painosta.

5. Patenttivaatimusten 1, 2 tai 3 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kostutusaine on silikonisegmenttikopolymeeri, ioniton fluorialifaattinen yhdiste, kationinen fluorialifaattinen yhdiste tai amfoteerinen fluorialifaattinen yhdiste.

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että tuholaimyrkky on rikkaruohomyrkky, hyönteismyrkky tai sienimyrkky, edullisesti rikkaruohomyrkky.

7. Kiinteä koostumus, t u n n e t t u siitä, että se koostuu vesiliukoisesta glyfosaatista ja riittävästä määrästä silikonisegmenttikopolymeerikostutusainetta tai fluorialifaattista kostutusainetta tai näiden kostutusaineiden seosta ja että, koostumuksesta muotoiltu pelletti, jonka halkaisija on noin 1 mm, kostuu täysin alle 5 minuutissa ollessaan kosketuksissa veden kanssa vähäisissä tai puuttuvissa leikkausolosuhteissa.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kostutusaine on silikonisegmenttikopolymeeri, ioniton fluorialifaattinen yhdiste, kationinen fluorialifaattinen yhdiste tai amfoteerinen fluorialifaattinen yhdiste.

9. Vesiliuos, t u n n e t t u siitä, että se koostuu tuholaismyrkystä ja silikonikopolymeerikostutusaineesta.

10. Vesiliuos, t u n n e t t u siitä, että se koostuu tuholaismyrkystä ja fluorialifaattisesta kostutusaineesta.

11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen vesiliuos, t u n n e t t u siitä, että tuholaismyrkky on rikkaruohomyrkky.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen vesiliuos, t u n n e t t u siitä, että tuholaismyrkky on vesiliukoinen glyfosaatti.

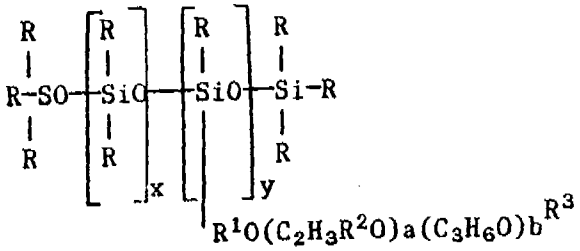
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen vesiliuos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi ammoniumsulfaattia.

14. Patenttivaatimuksen 12 tai 13 mukainen vesiliuos, t u n n e t t u siitä, että glyfosaatti on ammoniumsuolamuodossa tai alkalisuolamuodossa.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen vesiliuos, t u n n e t t u siitä, että alkalisuola on natrium.

16. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että koostumus on raemuodossa.

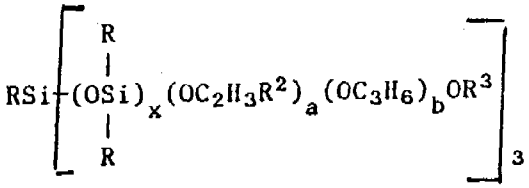
17. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kostutusaine on seuraavan kaavan mukainen silikonikopolymeeri



jossa kukin R toisistaan riippumatta on yksiarvoinen hydrokarbyyliradikaali, R^1 on kaksiarvoinen hydrokarbyleeniradikaali, R^2 on riippumattomasti vety tai alempi hydroksialkyyliradikaali, R^3 on vety tai yksiarvoinen hydrokarbyyliradikaali, x, y, a ja b ovat kokonaislukuja joiden arvo toisistaan riippumatta on nolla tai suurempi.

18. Patenttivaatimuksen 16 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että R ja R^3 ovat $-CH_3$, R^1 on $-C_3H_6-$, R^2 on vety, x on nolla tai yksi, y on 1 - 5, a on 5 - 20 ja b on nolla.

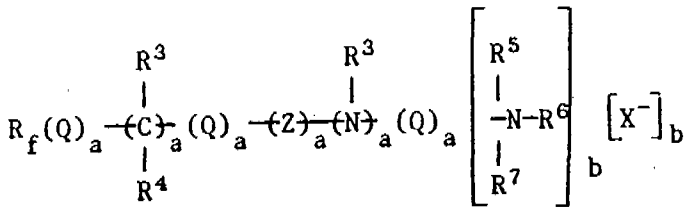
19. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kostutusaine on seuraavan kaavan mukainen silikonikopolymeeri



jossa R on yksiarvoinen hydrokarbyyliradikaali, R^1 on kaksiarvoinen hydrokarbyleeniradikaali, R^2 on vety tai alempi hydroksialkyyliradikaali, R^3 on vety tai yksiarvoinen hydrokarbyyliradikaali, x, y, a ja b ovat kokonaislukuja joiden arvo toisistaan riippumatta on nolla tai suurempi.

20. Patenttivaatimuksen 18 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että R ja R^3 ovat $-CH_3$, R^2 on vety, a on 5 - 20 ja b on nolla.

21. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että kostutusaine on seuraavan kaavan mukainen fluorialifaattinen kostutusaine



missä: a on riippumattomasti 0 tai 1; b on 1 tai 2; R_f on fluorialifaattinen radikaali, joka on fluorattu, yksiarvoinen, tyydytetty alifaattinen radikaali sillä edellytyksellä, että molekyyli sisältää vähintään noin 30 paino-% fluoria hiilisitoutuneena fluorina R_f-ketjussa; Q on riippumattomasti sidosryhmä; R^3 on riippumattomasti: R^4, jossa R^4 on H tai alkyyli; $(Q)_aAM$, missä A on $-COO-$, $-SO_3-$, OSO_3-, $-PO_3H-$, tai OPO_3H- ja M on H^+, metalli-ioni tai $N^+(R^1)_4$, jossa R^1 on H tai alkyyli; tai $QNR^5R^6R^7$ missä R^5 ja R^6 ovat riippumattomasti H, substituoitu tai substituoimaton 1 - 18 -hiilinen alkyyli (edullisesti 1 - 6 -hiilinen) tai yhdessä N-atomin kanssa muodostaa syklisen alifaattisen tai aromaattisen renkaan, joka voi sisältää myös O, S tai N -atomeja, ja R^7 on R^4, kvaternäärinen ammoniumryhmä, joka sisältää korkeintaan 20 hiiliatomia, tai $(Q)_aAM$; Z on $-CO-$ tai $-SO_2-$; ja X on halogeeni, hydroksidi, sulfaatti, bisulfaatti tai karboksylaatti.

22. Herbisidinen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että levitetään kasville herbisidisesti tehokas määrä jonkin patenttivaatimuksista 9 - 11 mukaista vesiliuosta rikkaruohojen tappamiseksi tai säätelemiseksi.

23. Herbisidinen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että levitetään kasville herbisidisesti tehokas määrä jonkin patenttivaatimuksista 12 - 15 mukaista vesiliuosta.

24. Herbisidinen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että levitetään kasville herbisidisesti tehokas määrä jonkin patenttivaatimuksista 16 - 21 mukaista koostumusta.