(19) Országkód:

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

MAGYAR SZABADALMI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

213 861 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 00745
(22) A bejelentés napja: 1993. 03. 16.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 42 08 514.4 1992. 03. 17. DE

(51) Int. Cl.[6]

B 01 D 19/04
A 01 N 25/14
A 01 N 25/30

(40) A közzététel napja: 1993. 09. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1997. 11. 28.

(72) Feltaláló:
dr. Kocur, Jean, Hofheim/Taunus (DE)

(73) Szabadalmas:
Hoechst Ag., Frankfurt/Main (DE)

(74) Képviselő:
DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54) Habzásgátló készítmény szilárd növényvédő szerekhez és eljárás előállítására

(57) KIVONAT

A találmány nedvesítőszert és habzásgátló tenzidként perfluor-(6 – 18 szénatomos alkil)-foszfinsavak és/vagy perfluor-(6 – 18 szénatomos alkil)-foszfonsavak és/vagy ezek sóinak egyikét tartalmazó, a növényvédelemben felhasználható készítményekre vonatkozik, amely szilárd, és a habzásgátló tenzidek és a szokásos komponensek keverékéből a permetezhető porok őrlésekor, nedves őrléskor vagy granuláláskor fellépő nyíróerőkkel összemérhető nagy nyíróerők alkalmazása mellett van előállítva.

HU 213 861 B

A találmány nedvesítőszert és tenzidként (habzásgátlóként) perfluor-(6–18 szénatomos alkil)-foszfinsavak és/vagy perfluor-(6–18 szénatomos alkil)-foszfonsavak és/vagy ezek sóinak egyikét tartalmazó, a növényvédelemben felhasználható készítményekre vonatkozik, amelyek szilárdak, és a habzásgátló(k) és a szokásos komponensek keverékéből a permetezhető porok őrlésekor, nedves őrléskor vagy granuláláskor fellépő nyíróerőkkel összemérhető nagy nyíróerők alkalmazása mellett vannak előállítva.

A szilárd növényvédő szereket manapság többnyire permetezhető porok és granulátumok, különösen vízzel diszpergálható granulátumok formájában árusítják.

Ismeretes, hogy ezeknek a herbicid, fungicid vagy inszekticid hatóanyagokat tartalmazó készítményeknek az előállításakor inert töltőanyagok, például kréta, kaolin vagy kovasav mellett felületi aktív anyagokat is felhasználnak azért, hogy a készítmény vízben jól nedvesíthető és diszpergálható legyen. Vízzel diszpergálható granulátumok esetében ezenkívül a vízzel való összekeverés után gyors dezintegrációnak is be kell következnie.

Az is ismert, hogy a felületaktív anyagok, különösen pedig a nedvesítőszerek gyakran erősítik különösen a levélherbicidek hatását és ezért különösen nagy részarányban alkalmazzák azokat a készítményekben (DE-A-2 926 800).

A nedvesítőszerek ezenkívül csökkentik a permetlé felületi feszültségét. Ezáltal a levél felülete egyenletesen nedvesedik, így gyakran a hatóanyag jobb felvételét biztosítja. A kis felületi feszültség miatt azonban ezek a permetlevek hajlamossá válnak a habzásra is. Ez pedig a permetlétárolóból való kifutásához és egyenetlen permetléeloszláshoz vezethet a növényen.

A habzás ellen gyakran segítséget nyújthat, ha a permetléhez külön habzásgátló adalékokat adagolnak. A növényvédő szer és adott esetben egy kiegészítő nedvesítőszer mellett ilyen adalék alkalmazása azonban egy további szer felhasználását teszi szükségessé, amelyet a kényszerű pótadagolás és tárolás miatt nem szívesen alkalmaznak a gyakorlatban.

Igény mutatkozik tehát olyan szilárd és könnyen hozzáférhető habzásgátló anyagra, amely sem a formálási eljárás során, sem pedig a készítmény 2–4 évig tartó tárolása során nem veszíti el aktivitását.

Számos habzásgátló anyag ismeretes, amelyeket például „Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie" című könyv, 4. kiadás, 20. kötet, 411–414. oldalán és W. Schönfeldt „Grenzflächenaktive Alkylenoxid-Addukte" című könyv, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBM, Stuttgart 1973, 805–853. oldalán ismertetnek.

Az ott ismertetett anyagok azonban nem mindig alkalmasak szilárd készítményformák előállítására, mert folyékony vagy pasztaszerű állapotuk vagy alacsony olvadáspontjuk miatt a permetezhető porokhoz őrléssel nem keverhetők, vagy mert a formálási eljárás során elveszítik aktivitásukat. Így például a nagy hatású szilikon habzásgátló emulziók részben elveszítik habzásgátló tulajdonságukat, ha azokat nagy nyíróerőnek teszik ki, amely például a vízzel diszpergálható granulátumok előállításakor a porlasztva szárítás során, vagy a vizes szuszpenziók fluidágyas granulálása során fellép. Amennyiben a hatásos szilikon habzásgátlókat porokhoz adagolják, akkor azokat a szilárd készítmény előállítása után keveréssel kell a készítményhez hozzáadni. Az eljárás megfelelő keverőkészüléket és egy kiegészítő munkafázist igényel. Koptatásra érzékeny granulátumok megsérülhetnek a keverési lépés közben.

Egyéb habzásgátló anyagok, mint például az alumínium-sztearát nem kielégítően hatékonyak, különösen, ha a készítmény nedvesítőszer-tartalma magas.

Perfluor-(6–18 szénatomos alkil)-foszfinsavakat és/vagy perfluor-(6–18 szénatomos alkil)-foszfonsavakat és/vagy azok sóit tartalmazó habzásgátló anyagok alkalmazása folyékony vagy tenzidtartalmú folyékony rendszerekben szintén ismert (EP-0407874-A1, DE-A-22 33 941 és DE-A-40 21 336), ezek szerint a habzásgátlókat rendszerint lassú keverés közben adagolják a folyékony rendszerekhez.

Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy ezek az anyagok még erős mechanikai igénybevétel esetén – mint amilyen például a permetezhető porok formálása során a verőléces malomban történő őrléskor vagy vizes szuszpenziók előállításakor a hatóanyagok golyós malomban történő nedves őrlésekor és az azt követő egyalkotós szórófej segítségével vagy fluidágyon porlasztva szárítással végzett granuláláskor fellép – sem veszítik el habzásgátló tulajdonságukat.

A találmány továbbá a növényvédő szerekben alkalmazott hatóanyagokat és felületaktív anyagokat perfluor-(6–18 szénatomos alkil)-foszfinsavakkal és/vagy perfluor-(6–18 szénatomos alkil)-foszfonsavakkal és/vagy azok sóival együtt tartalmazó szilárd készítményekre is vonatkozik.

A habzásgátló részaránya a készítményben 10 tömeg%-ig terjedhet, általában azonban 0,1–5 tömeg%, előnyösen 0,1–5 tömeg%, különösen előnyösen pedig 0,2–2 tömeg%.

A készítmény tartalmaz továbbá 2 – 60 tömeg%, előnyösen 5 – 50 tömeg% mennyiségben egy vagy több nedvesítőanyagot, előnyösen alkánszulfonátokat, alkil-naftalinszulfonátokat, alkil-benzolszulfonátokat, alkil-poliglikol-éter-szulfonátokat, alkil-szulfo-borostyánsav-félésztert, zsírsav-N-metil-tauridokat vagy ezen nedvesítőszerek keverékét.

A szilárd formában felhasználható készítmények hatóanyagaihoz tartozik valamennyi biológiailag aktív szerves vegyület, előnyösen a herbicidek és antidótumok, inszekticidek, fungicidek, akaricidek, nematocidek, feromonok és repellensek. Különösen alkalmas herbicid hatóanyagok például a glufozinát-ammónium, glifozát, bialafosz, a fenoxiszármazékokat hatóanyagként alkalmazók közül például a CMPP, MCPA, 2,4-D; a fenoxi-fenoxi-származékokat hatóanyagként tartalmazók közül például a diklofop-metil vagy a heteroaril-oxi-fenoxi-származékokat hatóanyagként tartalmazók közül például a fenoxapropetil, fenoxaprop-P-etil; a karbamidszármazékokat hatóanyagként tartalmazók közül például az izoproturon, diuron, linuron, monolinuron, klórtoluron; a szulfonil-karbamid-származékokat hatóanyagként tartalmazók közül például az

amidoszulfuron, tribenuron (DPX-L5300), tiameturon-metil (DPX-M6316), metszulfuron-metil (DPX-T6376), primiszulfuron-metil, nikoszulfuron; a triazinokat hatóanyagként tartalmazók közül például az atrazin vagy simazin; az imidazolinonokat hatóanyagként tartalmazók közül az imazapir, imazaquin, imazetapir, imazametabenz; a difenil-éter-származékok közül például az acifluorfen, fluoro-glikofen, laktofen, bifenox; a dikotilen-herbicidek közül például az ioxinil, bromoxinil, dikamba, diflufenikan, fluoroxipir, fenmedifam, deszmedifam, bentazon, metamitron, metribuzin, kloridazon, etofumezat vagy a trifluralin hatóanyag. Az antidótumok közül előnyösek például az EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-346620, EP-A-333131, EP-A-269806, EP-A-159290, DE-A-2546845, PCT/EP-90/02020 és PCT/EP-90/01966 számú szabadalmi leírásban ismertetett vegyületek. Előnyös fungicid hatóanyagok például az azolokat hatóanyagként tartalmazók közül például a triadimefon, ciprokonazol, miklobutanil, diklóbutrazol; a ditiokarbamátot hatóanyagként tartalmazók közül például a maneb, zineb, mankozeb; a benzimidazolok közül például a karbendazim vagy az olyan hatóanyagok, mint például a procimidon, iprodion, vinklozolin, tiofanát- metil, cimoxanil, folpet, réz-oxi-klorid, kén vagy a TPTH. Alkalmas inszekticid hatóanyagok például a piretroidokat hatóanyagként tartalmazók közül a deltametrin, akrinatrin, tralometrin, permetrin, cipermetrin; a benzoil-karbamid-származékokat hatóanyagként tartalmazók közül például a difluben zuron vagy az olyan hatóanyagok, mint például az endoszulfán, pirimikarb vagy a szilafluofen.

A fenti hatóanyagok keveréke is felhasználható a szilárd készítmény formában. A hatóanyag-tartalom rendszerint 1–80 tömeg%, előnyösen 5–60 tömeg%.

Perfluor-alkil-csoportokat tartalmazó tenzidként különösen a perfluor-(6–12 szénatomos alkil)-foszfinsavak és -foszfonsavak és ezek alkálifémsói, például nátrium- vagy káliumsói vagy ammóniumsói, például 2–18 szénatomos alkil-ammónium-sói, valamint 10–18 szénatomos alkil-amin-etoxilátokkal és etilén-diamin-etoxilátokkal képzett sói vagy ezek keverékei felelnek meg. A perfluor-alkil-csoportokat tartalmazó tenzidek a kereskedelemben kaphatók, például a Fluowet PP (6–12 szénatomos perfluor-alkil)-foszfin- és -alkil)-foszfonsavak keveréke, Hoechst vagy ismert eljárásokkal (DE-A-21 11 167) előállíthatók.

A szilárd készítmények a nevezett hatóanyagokon és a találmány szerinti hatékony habzásgátlókon és nedvesítőszereken kívül még további szokásos formálási segédanyagokat, például diszpergálószereket, agglomerációt elősegítő anyagokat, stabilizátorokat, inert töltőanyagokat és vízoldható anyagokat, például ammónium-szulfátot, karbamidot vagy nátrium-szulfátot tartalmazhatnak. Ezeknek az anyagoknak a mennyisége rendszerint 0–70 tömeg%, előnyösen 5–50 tömeg%.

Az említett hatóanyagok ismertek, és mind a „Pesticide Manual" (British Crop Protection Council) vagy a „Farm Chemicals Handbook 91" (Meister Publishing Company, Willoughby, Ohio) könyvekben ismertetik.

A nevezett perfluor-alkil-csoportokat tartalmazó habzásgátlókat más anyagosztályokba tartozó habzásgátlókkal együtt is lehet alkalmazni, beleértve különösen a szilikonbázisú habzásgátlókat is.

A találmány szerint alkalmazott perfluor-alkil-csoportokat tartalmazó tenzidek lehetővé teszik, hogy habzásgátlókat tartalmazó permetezhető porokat vagy granulátumokat, különösen vízzel emulgeálható granulátumokat állítsunk elő, amelyek sem az előállítás, sem pedig a 2–4 évig tartó tárolás során nem vesztik el aktivitásukat.

Az említett vízzel emulgeálható granulátumok a felsorolt hatóanyagok, a találmány szerint alkalmazott perfluor-alkoxi-csoportokat tartalmazó tenzidek és nedvesítőszerek, valamint adott esetben további szokásos formálási segédanyagok mellett magas forráspontú oldószert vagy oldószerelegyet tartalmazhatnak. Ezenkívül a granulátumok legalább részben vízoldható bevonó- vagy bevonatképző és szerkezetkialakító anyagot tartalmaznak, amelyek előnyösen lényegében a következő anyagok egyike: zselatin, gumiarabikum, cellulózszármazék, valamely keményítőszármazék, nátrium-alginát, poli(vinil-alkohol) vagy poli(vinil-pirrolidon). Mennyiségük 10–80 tömeg%, előnyösen 25–60 tömeg%. Előnyös bevonatképző és szerkezetkialakító anyag, amely lényegében poli(vinil-acetát) részleges elszappanosításával kapott poli(vinil-alkohol) vagy ilyen poli(vinil-alkohol)-ok keveréke. A poli(vinil-acetát) elszappanosításával, előnyösen részleges elszappanosításával, előnyösen 72–99 mol% hidrolízisfokú és 2·10–3-10·10–3 Pa·s viszkozitású (4%-os vizes oldatban, 20 °C hőmérsékleten mérve) poli(vinil-alkohol)-okat vagy azok keverékeit (például Mowiol-típusúak) kapjuk. A találmány szerinti készítményben előnyösen 10 000–20 000 moltömegű poli(vinil-alkohol)-okat alkalmazunk. Ezeket a megfelelő poli(vinil-acetát)-ok részleges, előnyösen 72–99 mol%-os alkálikus elszappanosítása útján állítjuk elő.

Az említett vízoldható anyagok, különösen bizonyos típusú poli(vinil-alkohol)-ok vagy azok keverékei felhasználásával, például ellenáramú fluidizációs eljárással olyan 0,3–5 mm, előnyösen 0,5–2 mm átlagos részecske átmérőjű, vízben emulgeálható granulátumok keletkeznek, amelyek nem porozódnak, nem folyósodnak el, térfogatosan jól adagolhatók, és vízben jól emulgeálhatók.

Magas forráspontú szerves oldószerként túlnyomórészt magas forráspontú aromás oldószereket, például 1- vagy 2-metil-naftalint, dimetil-naftalint vagy más többgyűrűs aromás vegyületet alkalmazunk. Megfelelnek azonban más, vízzel nem elegyedő oldószerek is, mint például az olyan aromás vegyületek, mint az alkilbenzolok, a xilolok; alifás vegyületek, például a paraffin-olajok, növényi olajok, aliciklusos vegyületek; alkanolok, például ciklohexanol, izooktil-alkohol; éterek; ketonok, például ciklohexanon, 4-metil-ciklohexanon, izoforon; észterek, például benzoesav-etil-észter és a tri(n-butil)-foszfát. Folyékony peszticid hatóanyagokat szerves oldószerek nélkül is felhasználhatunk. A magas

forráspontú oldószerek, vagy oldószerelegyek mennyisége 0–80 %, előnyösen 20–60 %.

A habzásgátlók akkor is hatékonyak, ha azokat a felvitel előtt adjuk a vizes permetléhez.

A találmány tárgyát képezi ezért a hígított készítmény (permetlé) is, amely a szilárd készítményben megadott alkotókat tartalmazza körülbelül 50 – 500-szoros higított formában.

A következő példák szemléltetik a találmányt anélkül, hogy oltalmi igényünket azokra korlátoznánk. A százalékos adatok tömegszázalékra vonatkoznak. WG jelentése vízben diszpergálható granulátum.

1. példa

Glufonizát-ammónium 20 WG
20% glufozinát-ammónium 4
40% Hostapur OS
39% ammónium-szulfát
1% Fluowet PP

A granulátumot a DE-A-3926800 számú szabadalmi leírás szerint állítjuk elő úgy, hogy a glufozinát-ammónium vizes oldatát fluid ágyon a többi por alakú alkotóra permetezzük.

2. példa

Glufozinát-ammónium + Diuron (12 + 18) WG
12% glufozinát-ammónium
18,2% Diuron (99%-os)
16% Hostapur OS
12% Genapol LRO
5% Vanisperse CB
1,8% Fluowet PP
35% Kaolin

A granulátomot a DE-A-3926800 számú szabadalmi leírás szerint állítjuk elő úgy, hogy 40% szilárd anyagot tartalmazó szuszpenziót fluid ágyon granulálunk. A szuszpenziót úgy állítjuk elő, hogy a készítmény valamennyi összetevőjét vízzel golyós malomban finomra őröljük.

3. példa

Izoproturon + amidoszulfuron (60 + 1,5) WP
60,61% IPU (technikai, 99%-os)
1,56% amidoszulfuron (technikai, 96%-os)
10% Geropon SC 213
6% Texapon K12
21% Kaolin 1777
0,83% Fluowet PP

A permetezhető port a készítmény valamennyi összetevőjének verőléces malomban végzett őrlésével állítjuk elő.

4. példa

Izoproturon + amidoszulfuron (75 + 1,5) WG
75,76% IPU (technikai, 99%-os)
1,56% amidoszulfuron (technikai, 96%-os)
10% Geropon SC 213
6% Texapon K12
0,30% Forlanit P 5,2% Kaolin 1777
0,50% szilikon habzásgátló SE2
0,68% Fluowet PP-Kalium

A granulátumot úgy állítjuk elő, hogy az 50% szilárdanyagot tartalmazó vizes szuszpenziót szokásos permeteztető toronyban egyalkotós szórófej segítségével szétporlasztjuk és egyenáramban megszárítjuk.

A vizes szuszpenziót a készítmény valamennyi összetevőjének golyós malomban végzett őrlésével állítjuk elő.

5. példa

Amidoszulfuron + bromoxinil + diflufenikan (2,2+37,5+7,5) WG
40,32% bromoxinil (technikai, 93%-os)
2,37% amidoszulfuron (technikai, 93%-os)
7,73% diflufenikan (technikai, 97%-os)
8% Geropon SC 213
4% Texapon K 12
2% Luviskol K 30
34,58% Kaolin 1777
0,5% szilikon habzásgátló SE2
0,25% Antifoam 416
0,25% Fluowet PP

A granulátomot 50% szilárdanyagot tartalmazó vizes szuszpenzióból fluid ágyon állítjuk elő. A vizes szuszpenzió előállítására a készítmény összetevőit az Antifoam 416 kivételével golyós malomban őröljük, majd lassú keverés közben hozzáadjuk az Antifoam 416 habzásgátló adalékot.

6. példa

Amidoszulfuron 50 WP
52,08% Amidoszulfuron (technikai, 96 %-os)
10% Tamol NNO
6% Texapon K12
20% Kaolin 1777
11,4% Wessalon S
0,52% Fluowet PP

A permetezhető port úgy állítjuk elő, hogy a készítmény valamennyi összetevőjét verőléces malomban őröljük.

7. példa

Karbendazim 80 WG
80,88% Karbendazim (technikai, 99%-os)
5,62% Tamol NNO
2,9% Mowiol 3/83
5,6% keményítő
0,2% Bronidox L
0,2% szilikon habzásgátló SE2
3,6% Forlanit P
1% Fluowet PP

A granulátomot úgy állítjuk elő, hogy az 55% szilárdanyagot tartalmazó vizes szuszpenziót szokásos porlasztva szárító berendezésben porlasztva szárítjuk. A vizes szuszpenziót a fenti összetevők golyós malomban végzett őrlésével állítjuk elő.

8. példa

Fenoxaprop-P-etil + fenklorazol-etil (12+6) WEG
12,5 % Fenoxaprop-P-etil (technikai, 96%-os)

6,15% fenklorazol-etil (technikai, 97,6%-os)
43,5% Solvesso 200 (Exxon Chemical)
20% Mowiol 3/83
11,35% Mowiol 4/88
5% Hostapur OSB
0,5% Fluowet PP
1% maradék nedvesség

101 g poli(vinil-acetát) részleges elszappanosításával előállított $3 \cdot 10^{-3}$ Pa·s viszkozitású (4%-os vizes oldatban, 20 °C hőmérsékleten mérve) és 83 mol% hidrolizációs fokú poli(vinil-alkohol)-t 600 g vízben oldunk és erőteljes keverés közben lassan hozzáadunk 57,3 g ugyanígy előállított, $4 \cdot 10^{-3}$ Pa·s viszkozitású és 88 mol% hidrolizációs fokú poli(vinil-alkohol)-t. Ezután a vizes fázist homogenizáljuk. Ehhez további keverés közben hozzáadjuk 63 g fenoxaprop-P-etil és 31 g fenklorazol-etil 220 g Solvesso 200-zal készített oldatát, majd a keverő fordulatszámát annyira növeljük, hogy a vizes fázisban képződő olajcseppek átlagos átmérője 5–10 μm legyen.

A keletkező szuszpenziót laboratóriumi méretű fluidágyas szárítóba porlasztjuk. Az így kapott vízzel diszpergálható granulátum részecskeátmérője 0,5–2 mm. Vízben stabil szuszpoemulziót képez.

Az 1–8. példában szereplő tenzidek és segédanyagok ismertek és az alábbi cégek állítják elő:

Hoechst AG	(Hostapur OS, Genapol LRO, Mowiol)
Henkel KG	(Texapon K12, Forlanit P, Bromidox L)
BASF	(Tamol NNO, Luviskol K 30)
Wacker Chemie GmbH	(szilikon habzásgátló SE2)
Rhone-Poulenc	(Geropon SC 213, Antifoam 416)
Borregaard A.S.	(Vanisperse CB)
Exxon Chemical	(Solvesso)

A példákban kereskedelmi vagy márkanevükön említett komponensek kémiai neve, illetve összetétele az alábbi:

Amidoszulfuron:	3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-1-(N, N-dimetil-szulfonil-amino-szulfonil)--karbamid (herbicid)
Antifoam SE2:	szilikonbázisú habzásgátló (dimetil-poli-sziloxán)
Antifoam 416:	szilikonbázisú habzásgátló (poliorganoszi-loxán olajok, inert anyagok és emulgeátorok elegye)
RBronidox L:	5-bróm-5-nitro-1,3-dioxán (konzerválószer)
Karbendazim:	benzimidazol-2-il-karbamidsav-meti l-észter (inszekticid)
Diflufenikan:	N-(2, 4-difluor-fenil)-2-[(3-(trifluor-metil)-fenoxi]-3-piridinkarboxamid (herbicid)
Diuron:	3-(3,4-diklór-fenil)-l,l-dimetil-karbamid (herbicid)
Fenklorazol-etil:	1-(2,4-diklór-fenil)-5-(triklór-metil) -1H-1,2,4-triazol-3-karbonsav-etil--észter (antidótum)
Fenoxaprop-P-etil:	(R)-2-[4-(6-klór-1,3-benzoxazol-2-il-oxi)-fenoxi]-propionsav-etil-észter (herbicid)
RFluowet PP:	perfluor-(6–12 szénatomos alkil-foszfinsavak és -foszfonsavak keveréke (habzásgátló)
RFluowet PP-K:	R Fluowet PP káliumsója (habzásgátló)
RForlanit P:	lauril-éter-foszfát nátriumsója (nedvesítőszer)
RGenapol LRO:	(12–14 szénatomos)alkil-éter-szulfát (nedvesítőszer)
RGeropon SC 213:	anionos diszpergálószerrel kombinált, karboxilcsoportot tartalmazó kopolimerek káliumsója
Glufozinát-ammónium:	2-amino-4-[hidroxi-(metil)-foszfinil]butánsav-ammóniumsó (herbicid)
RHostapur OS:	α-olefinszulfonát (nedvesítőszer)
RHostapur OSB:	α-olefinszulfonát, stabilizált (nedvesítőszer)
Izoproturon (IPU):	3-(4-izopropil-fenil)-1,1-dimetil-karbamid (herbicid)
Kaolin 1777:	aluminium-szilikát (inert anyag)
RLuviskol K 30:	poli(vinil-pirrolidon) (agglomerizálódást elősegítő anyag granuláláshoz)
RMowiol 3/83:	poli(vinil-alkohol) (agglomerizálódást elősegítő anyag granuláláshoz)
RMowiol 4/83:	poli(vinil-alkohol) (agglomerizálódást elősegítő anyag granuláláshoz)
RSolvesso 200:	magas aromás-tartalmú ásványolaj (szerves oldószer)
RTexapon K12:	nátrium-lauril-szulfát (nedvesítőszer)
RTamol NNO:	2,2'-dinaftil-metán-6,6'-diszulfonsav nátriumsója (nedvesítőszer)
RWessalon S:	kovasav (inert anyag)
RVanisperse CB:	ligninszulfonsav-nátriumsó (diszpergálószer.

Összehasonlító példa

Előállítottuk az alábbiak szerint az A, B, C és D herbicid készítményeket, és összehasonlítottuk ezek habzóképességét.

A) készítmény (találmány szerinti)

Összetételét és előállítását a 4. példában ismertettük.

B) készítmény (összehasonlítás)

Izoproturon + amidoszulfuron (75 + 1,5) WG
75,76% IPU (technikai, 99%-os)
1,56% amidoszulfuron (technikai, 96%-os)
10% Geropon SC 213
6,00% Texapon K12
0,30% Forlanit P
5,20% Kaolin 1777
1,18% szilikon habzásgátló SE2

A granulátumot a 4. példában ismertetett módon állítjuk elő.

C) készítmény (összehasonlítás)
Izoproturon + amidoszulfuron (75 + 1,5) WG
75,76% IPU (technikai, 99%-os)
1,56% amidoszulfuron (technikai, 96%-os)
10,00% Geropon SC 213
6,00% Texapon K12
0,30% Forlanit P
5,20% Kaolin 1777
0,50% szilikon habzásgátló SE2
0,68% Antifoam 416

A granulátumot a 4. példában leírtak szerint állítjuk elő, azzal az eltéréssel, hogy az Antifoam 416 kivételével állítjuk elő őrléssel a vizes szuszpenziót, majd a porlasztva szárításos lépés előtt, lassú keverés közben adjuk a szuszpenzióhoz az Antifoam 416-ot.

D) készítmény (találmány szerinti)
Izoproturon + amidoszulfuron (75 + 1,5) WG
75,76% IPU (technikai, 99%-os)
1,56% amidoszulfuron (technikai, 96%-os)
10,00% Geropon SC 213
6,00% Texapon K12
0,30 % Forlanit P
5,20% Kaolin 1777
0,50 % szilikon habzásgátló SE2
0,34% Antifoam 416
0,34% RFluowet PP-K

A granulátumot a 4. példában leírtak szerint állítjuk elő, azzal az eltéréssel, hogy az Antifoam 416 kivételével állítjuk elő őrléssel a vizes szuszpenziót, majd a porlasztva szárításos lépés előtt, lassú keverés közben adjuk a szuszpenzióhoz az Antifoam 416-ot.

Habzás vizsgálata

1 literes üvegfedéllel zárható mérőhengerbe (átmérő: 5 cm) 500 ml normál D vizet (342 ppm $CaCO_3$ keménység, CIPAC kézikönyv I, 878. oldal szerint mérve) töltünk. 5 g termék hozzáadása után a lezárt mérőhengert tízszer 180°-kal oda-vissza forgatjuk. Ezután azonnal mérjük a képződött hab töréséig eltelt időt.

Eredmény

A habzás vizsgálatának eredményeit az alábbi táblázatban ismertetjük, ahol megadtuk a vizsgált készítmények mennyiségeit is.

Táblázat
Habzóképesség a készítmények vízzel történő hígítása után

Készítmény	Mennyiség (g)	Eredmények
^{A}szuszp	10 g szuszpenzió (5 g szilárdanyag-tartalom)	a hab 1 percen belül eltűnik
A (találmány szerinti)	5 g granulátum	a hab 1 percen belül eltűnik
^{B}szuszp	10 g szuszpenzió (5 g szilárdanyag-tartalom)	a hab nem tűnik el 10 percen belül
B (összehasonlító)	5 g granulátum	a hab nem tűnik el 10 percen belül
^{C}szuszp	10 g szuszpenzió (5 g szilárdanyag-tartalom)	a hab 1 percen belül eltűnik
C (összehasonlító)	5 g granulátum	a hab 80%-a még mindig jelen van 2 perc elteltével, és 20%-a jelen van 10 perc elteltével is
^{D}szuszp	10 g szuszpenzió (5 g szilárdanyag-tartalom)	a hab 1 percen belül eltűnik
D (találmány szerinti)	5 g granulátum	a hab 1 percen belül eltűnik

Megjegyzések

A B_{szuszp} készítményben és az összes többi készítményben is a szilikon habzásgátló SE2 képes a habzóképességet az őrlési folyamat megkezdésekor csökkenteni, de az őrlés során elveszti habzásgátló aktivitását.

A C_{szuszp} készítményben az Antifoam 416 csökkenteni tudja a szuszpenzió habzóképességét az őrlés után, de elveszti habzásgátló aktivitását a porlasztva szárítás során.

A vizsgálati eredményekből világosan látszik, hogy a perfluor-alkil-foszfinátok és -foszfonátok jobb habzásgátlók a mezőgazdasági készítményekben, mint a szilárd készítmények előállítására gyakran alkalmazott szilikon habzásgátló SE2 vagy Antifoam 416.

A szilikon habzásgátló SE2 már a vizes szuszpenzió őrlése során jelentős mértékben veszít habzásgátló képességéből (B_{szuszp}). Az ebből porlasztva szárítással nyert szilárd készítmény (B) vízben való újbóli szuszpendálása során már egyáltalán figyelhető meg a habzás gátlása.

Egy másik habzásgátló, az Antifoam 416 hozzáadása bizonyos javulást eredményez a nedves őrlés során (lásd C_{szuszp}). Azonban a porlasztva szárítás során fellépő nyíróerők hatására az így kapott szilárd készítmény (C) vízben való szuszpendálás után már ismét nemkívánatos módon habzik.

Csak a találmány szerinti habzásgátló hozzáadása biztosítja nemcsak a nedves őrlés (A_{szuszp} és D_{szuszp}), hanem a porlasztva szárítással nyert szilárd készítmény (A és D) újra szuszpendálása után is a habmentességet. Az A és D szilárd készítmények újra szuszpendálásával kapott minták habzásának vizsgálata során meglepő módon lényegesen jobb habzásgátlást kaptunk, mint a B és C készítmények esetén. A találmány szerint alkalmazott habzásgátló még annál az ismert habzásgátlónál is lényegesen jobban ellenáll a szilárd készítmények előállítása során fellépő nagy nyíróerőknek, amely egyébként a nedves őrlés során részben jó hatást fejt ki a vizes szuszpenzió habmentesítésére.

Fentiek következtében a találmány szerinti készítmények, mint például az A és D készítmények granulátumai nemkívánatos hab képződése nélkül hígíthatók vízzel. A találmány szerinti készítmények habzással szemben sokkal stabilabbak vízzel történő hígítás során, mint az ismert készítmények, például B és C.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Nedvesítőszert és habzásgátló tenzidként perfluor-(6–18 szénatomos alkil)-foszfinsavak és/vagy perfluor-(6–18 szénatomos alkil)-foszfonsavak és/vagy ezek sóinak egyikét tartalmazó, növényvédelemben felhasználható készítmény, *azzal jellemezve*, hogy a készítmény szilárd, és a habzásgátló tenzid(ek) és a szokásos komponensek keverékéből a permetezhető porok őrlésekor, nedves őrléskor vagy granuláláskor fellépő nyíróerőkkel összemérhető nagy nyíróerők alkalmazása mellett van előállítva.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmények, *azzal jellemezve*, hogy 0,1–10 tömeg% habzásgátló tenzidet tartalmaz.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy legalább egy herbicidet, antidótumot, fungicidet és/vagy inszekticidet is tartalmaz.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy tenzidként perfluor-(6–18 szénatomos alkil)-foszfinsavakat vagy perfluor-(6–18 szénatomos alkil)-foszfonsavakat vagy ezek alkálifém-, ammónium-, 2–18 szénatomos alkil-ammónium-sóit vagy (2–18 szénatomos alkil)-amin-etoxilátokkal vagy etilén-diamin-etoxilátokkal képzett sóit vagy ezen tenzidek keverékeit tartalmazza.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy a megnevezett összetevők mellett további szokásos formálási segédanyagokat, így diszpergálószereket, agglomerálódást elősegítő anyagokat, stabilizátorokat vagy töltőanyagokat tartalmaz.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy formája granulátum.

7. A 6. igénypont szerinti készítmény, *azzal jellemezve*, hogy formája vízzel emulgeálható granulátum.

8. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti készítmény, azzal jellemezve, hogy formája permetezhető por.

9. Eljárás az 1–8. igénypontok bármelyike szerinti készítmény előállítására, *azzal jellemezve*, hogy

a) permetezhető por előállítására a komponenseket szárazon összeőröljük, vagy

b) granulátum előállítására a komponenseket szárazon vagy nedvesen összeőröljük, majd granuláljuk.