



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 03 07 (P. 222540)

Pierwszeństwo: 79 08 03 dla zastrz. 7—9
80 07 02 dla zastrz. 1—6
Stany Zjednoczone
Ameryki

Złożenie ogłoszono: 80 12 15

Opis patentowy opublikowano: 1986 12 15

Int. Cl.⁸ A01N 25/12
A01N 37/18

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
P. 222540 (1986 12 15)

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: E.I. Du Pont de Nemours and Company, Wilming-
ton (Stany Zjednoczone Ameryki)

Granulowany środek owadobójczy lub nicieniobójczy

1

Przedmiotem wynalazku jest środek owadobójczy lub nicieniobójczy zawierający ester metylowy kwasu 2-keto-2(dwumetyloamino)-N-(metyloaminokarbonyloksy)etanoimidowego zwany dalej oksamylem. Jest to nadzwyczaj skuteczny środek kontaktowy o szerokim spektrum działania owadobójczego i nicieniobójczego. Środek ten jest szczególnie użyteczny przy stosowaniu do gleby przed zasadzeniem roślin. Owado- i niecieniobójcze działanie oksamylu jest krótkotrwałe, gdyż jest on usuwany z gleby, co przyspieszają opady deszczu, wiatry, działanie słońca, alkaliczność gleby i podwyższone temperatury. Ponadto niebezpieczne jest operowanie oksamylem ze względu na jego wysoką toksyczność, LD₅₀ wynosi 5,4 mg/kg.

Znane jest zastosowanie układów spowolnionego uwalniania składnika aktywnego środków owadobójczych. Układy takie wykazują jednak na ogół zmniejszoną aktywność początkową. Jest to spowodowane istnieniem materiału zaporowego zmniejszającego dostępność środka owadobójczego.

Wynalazek dotyczy granulek o regulowanym uwalnianiu środka owadobójczego lub nicieniobójczego, składających się zasadniczo z obojętnego nośnika połączonego z oksamylem i materiałem zaporowym.

Oksamyl jest substancją bardzo dobrze rozpuszczalną w wodzie (280 g/litr), dla której trudno jest znaleźć materiał zaporowy zdolny do spowodowa-

2

nia powolniejszego uwalniania go do wilgotnego otoczenia.

Z materiałów zaporowych nie wszystkie będą zapobiegać natychmiastowemu uwalnianiu się oksamylu. Niektóre materiały są zbyt przepuszczalne dla wody, aby uzyskać kontrolowane uwalnianie się oksamylu na wymaganym poziomie, inne fizycznie nie są zdolne do łączenia się z oksamylem w celu utworzenia trwałych drobnoziarnistych kompozycji nadających się do stosowania w popularnych rozpylaczach rozpylających zawiesiny wodne. Celem wynalazku było zatem znalezienie odpowiednich materiałów, któreby współdziałały z oksamylem w celu zapewnienia kontrolowanego uwalniania się oksamylu i które byłyby fizycznie zdolne do łączenia się z oksamylem w celu utworzenia kompozycji drobnoziarnistych.

Znanych jest wiele preparatów o regulowanym uwalnianiu pestycydów, ale żaden z tych preparatów nie dotyczy spowolnionego uwalniania się oksamylu, zaś żaden z preparatów dotyczących innych pestycydów nie rozwiązuje problemów dotyczących oksamylu, co zostanie szczegółowo omówione poniżej.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 074 845 opisano cząstki obojętnego nośnika zaimpregnowane organicznym pestycydem, którego cząsteczki powlekano żywicą aminoaldehdową skondensowaną z kwasem, spolimeryzowaną in situ. Chociaż wymieniono wiele pestycydów tyl-

ko dla czterech podano przykłady przy czym żaden z nich nie miał rozpuszczalności zbliżonej do oksamylu.

Wiadomo, że preparaty o spowalnianym uwalnianiu jednego pestycydu mogą być nieskuteczne dla innego. W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3074 845 nie podano danych o rozpuszczalności pestycydów, ani czy woda jest w stanie wyługować rozpuszczalny w wodzie pestycyd, poprzez zastosowany materiał zaporowy. Jedyne omówienie rozpuszczalności w wodzie dotyczyło rozpuszczalności powłoki.

Interesujące jest porównanie rozpuszczalności w wodzie oksamylu z wyszczególnionymi w tym opisie czterema pestycydami

Rozpuszczalność w wodzie

Vydate ^R oksamyl	280 g/litr
Thimet	0,5 g/litr
Captan	0,02 g/litr
Diuron	0,4 g/litr
Nemagon	1 g/litr

Z porównania powyższego widać, że oksamyl jest 300 krotnie bardziej rozpuszczalny w wodzie niż najbardziej rozpuszczalny związek z pośród wyżej wymienionych. Dane o rozpuszczalności pochodzą z „Pesticide Manual” C. R. Worthington, wyd. British Crop Protection Council, 1979 str. 395, 420, 78, 224 i 164 odpowiednio.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 366 539 opisano granulki zaimpregnowane środkiem owadobójczym w kontakcie ze środkiem wzmagającym działanie. Podano ogólnie, że środek wzmagający działanie składa się z żywic takich jak fenolowe, polietylen, polipropylen i podobne, w połączeniu z polimerem, jednakże jako jedyny środek wzmagający opisano mieszaninę żywicy polietylenowej o niskim ciężarze cząsteczkowym, polimeru styrenowego, emulsji polimeru akrylowego i wody.

Ujawnienie to jest bardzo szerokie i niekonkretne. Podano, że stosuje się żywicę w połączeniu z polimerem, ale nie zdefiniowano co należy rozumieć pod pojęciem żywica czy polimer. Nie podano również żadnych proporcji zastosowanych składników. Jedyne konkretne dane podano w przykładach, mianowicie zastosowanie mieszaniny żywicy polietylenowej, polimeru styrenowego, emulsji polimeru akrylowego i wody jako środka wzmagającego działanie insektobójcze w granulach.

Kanadyjski opis patentowy nr 846 785 zawiera bardzo szerokie ujawnienie środka szkodnikobójczego o regulowanym uwalnianiu substancji czynnej. Podano, że spowolnione uwalnianie można zrealizować przez połączenie pestycydu z polimerycznym materiałem termoplastycznym o pożądanej przepuszczalności dla pestycydu i dalej przez regulowane stężenie pestycydu i polimeru (str. 2 w. 3 — str. 3 w. 1).

W opisie tym podano, że pestycyd uwalnia się w warunkach otoczenia za pomocą dyfuzji cząsteczek przez molekularną sieć polimeru. To bardzo szerokie ujawnienie zawarte w tym opisie raczej stawia problem do rozwiązania przed fachowcami, natomiast nie rozwiązuje problemu. Podano, że należy dobrać polimeryczny materiał ter-

moplastyczny o pożądanej przenikalności dla pestycydu, nie podano jednakże żadnych kryteriów doboru.

W opisie tym podano, że różne materiały mają różne przepuszczalności przez różne materiały polimeryczne (str. 6 w. 22—24). Nie można zatem automatycznie oczekiwać, że polimery opisane w przykładach wykonania z pestycydami fosforoorganicznymi, mocznikiem, karbaminianem i innymi będą również zapewniały pożądane powolne uwalnianie oksamylu. Według tego opisu powolne uwalnianie substancji czynnej zapewnia dyfuzja cząsteczek pestycydów przez siatkę molekularną polimeru (str. 3 w. 1—4).

W opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1 542 449 przedłużone uwalnianie rozpuszczalnych w wodzie chemikaliów w środowisku wodnym uzyskuje się stosując układ składający się z wielu zaglomerowanych cząstek, z których każda zawiera organofobowe, całkowicie rozpuszczalne w wodzie jądra cząsteczek. Te jądra cząsteczek otoczone są organofilowymi cząstkami o średnicy wynoszącej poniżej 1/10 średnicy jądra cząsteczki, mającymi wartość olejowej absorpcji od 30 do maksymalnej wartości olejowej absorpcji dla talku. Cząsteczki organofilowe stanowią 5—15% wagowych wyrobu. Aglomeraty cząstek łączy się ze sobą na stałą spoistą całość za pomocą przepuszczalnej dla wody sieci nierozpuszczalnego w wodzie środka łączącego, o lepkości 270—750 mPa·s.

Kompozycja ujawniona w brytyjskim opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1 542 449 wymaga składnika trzeciego, to jest cząsteczek organofilowych.

Organofilowe cząsteczki są istotnym elementem tego wynalazku, bowiem zapewniają doskonałą charakterystykę uwalniania substancji czynnej. Obecność tych przylegających cząstek organofilowych jak również ich charakter i ilość odpowiedzialne są za nieoczekiwane rezultaty. Regulacja i dobór cząstek stanowią kluczowy czynnik w kontrolowaniu charakterystyki uwalniania substancji czynnej.

Ponadto w opisie tym określono ograniczenia wielkości cząstek organofilowych.

W końcu opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 740 419 ujawnia nośnik zaimpregnowany pestycydem i powleczony emulsją woskową zawierającą 20—65% wosku, 2—10% emulgatora i 25—88% wody.

Granulowany środek owadobójczy według wynalazku, znacznie różni się od dotychczasowych środków o spowolnionym uwalniaczu substancji aktywnej przede wszystkim odpowiednim doborem materiałów zaporowych. Materiały zaporowe stosowane w granulach według wynalazku dobrano pod względem ich rozpuszczalności w wodzie. Gdy granulki zawierające oksamyl wprowadzi się do środowiska, wysoce rozpuszczalny oksamyl uwalnia się powoli z regulowaną szybkością, ponieważ materiał zaporowy jest stosunkowo nieprzepuszczalny dla wody. Woda powoli penetruje przez ten materiał i rozpuszcza oksamyl uwalniając go do otoczenia.

Oznacza to, że mechanizm uwalniania substancji

czynnej jest inny niż w znanych środkach, bowiem nie substancja aktywna przechodzi do środowiska, a woda ze środowiska wnika do granulek i po rozpuszczeniu substancji aktywnej przenika do środowiska. Chociaż nie wyklucza się dyfuzji molekularnej, oksamylu do środowiska, materiału zaporowego nie dobiera się pod względem przepuszczalności pestycydu. W środku według wynalazku nie są również stosowane substancje organofilowe.

Rozwiązanie to różni się od rozwiązania podanego w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 740 419 tym, że wynalazek nie wymaga stosowania emulsji woskowej. W rzeczywistości użycie emulsji woskowej z oksamylem jest niepraktykowane. Wodna faza emulsji rozpuszcza oksamyl, tak że byłby on włączany do powłoki woskowej poważnie ją osłabiając z drugiej zaś strony przy użyciu mieszanin wosku parafinowego jako materiału zaporowego wosk nakłada się bądź w postaci roztopionej (przykład 11 i 13) lub w postaci roztworu w rozpuszczalniku organicznym (przykład 10 i 12). Zatem pomysł użycia wosku parafinowego jako materiału zaporowego stosowanego z oksamylem nie był nawet sugerowany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 740 419 w odniesieniu do emulsji woskowych.

Wynalazek pozwala na przedłużenie doskonałej aktywności owadobójczej i nicieniobójczej oksamylu bez zmniejszania jego aktywności początkowej. Konieczna była również poprawa warunków bezpieczeństwa przy operowaniu oksamylem.

Wynalazek bazuje na nieoczekiwanym stwierdzeniu, że można otrzymać granulki, z których w kontrolowany sposób stopniowo uwalnia się do gleby oksamyl znacznie powiększając resztkową aktywność owado- i nicieniobójczą bez zmniejszania aktywności początkowej. Granulki te są mniej toksyczne w stosunku do ssaków.

Wynalazek dotyczy trzech różnych rodzajów granulek o kontrolowanym uwalnianiu środka aktywnego.

Granulowany środek owado- lub nicieniobójczy według wynalazku zawiera cząstki obojętnego nośnika nasycone oksamylem w skutecznie działającej ilości i ma cząstki nośnika powleczone materiałem zaporowym o stopniu absorpcji wody poniżej około 0,2% mierzonym przy użyciu próbki o grubości 3 mm w wodzie o temperaturze 23°C w ciągu 24 godzin, przy czym szybkość uwalniania oksamylu z tego środka w wodzie o temperaturze 20°C nie przekracza 80% w ciągu 4 godzin.

W innym wykonaniu granulowany środek owadobójczy lub nicieniobójczy zawiera cząstki obojętnego nośnika powleczone lub nasycone mieszaniną oksamylu w skutecznie działającej ilości oraz materiału zaporowego o stopniu absorpcji wody poniżej 0,2% mierzonym za pomocą próbki o grubości 5 mm w wodzie o temperaturze 23°C, przy czym szybkość uwalniania oksamylu z tego środka w wodzie o temperaturze 20°C nie przekracza 80% w ciągu 4 godzin.

W jeszcze innym wykonaniu granulowany środek owadobójczy lub nicieniobójczy zawierający cząstki obojętnego nośnika nasycone oksamylem w sku-

tecznie działającej ilości, ma cząstki te powleczone mieszaniną oksamylu i materiału zaporowego o stopniu absorpcji wody poniżej około 0,2% mierzonym za pomocą próbki o grubości 3 mm w wodzie o temperaturze 23°C w ciągu 4 godzin, przy czym szybkość uwalniania oksamylu z tego środka w wodzie o temperaturze 20°C nie przekracza 80% w ciągu 4 godzin.

Granulki pierwszego rodzaju uzyskuje się przez nasycenie obojętnego nośnika mineralnego oksamylem w skutecznie działającej ilości i pokrycie potem cienką warstwą materiału zaporowego. Granulki drugiego typu otrzymuje się przez nasycenie lub powleknięcie obojętnego nośnika mineralnego mieszaniną materiału zaporowego i oksamylu w skutecznie działającej ilości. Porowatość nośnika dyktuje tu sposób połączenia go tą mieszaniną.

Wreszcie granulki trzeciego rodzaju otrzymuje się przez nasycenie obojętnego nośnika mineralnego oksamylem w skutecznie działającej ilości i pokrycie potem cienką warstwą materiału zaporowego zawierającego także oksamyl. Materiały zaporowe są tworzywami o dużym ciężarze cząsteczkowym zdolnymi do tworzenia ciągłych błon.

Granulowany środek chwastobójczy według wynalazku wytwarza się na obojętnym nośniku mineralnym. Określenie obojętny oznacza materiał nie reagujący z oksamylem i praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. Do korzystnych nośników zalicza się stopiony stepulgit, taki jak Florex LVM firmy Floridin Company, oraz ziemię okrzemkową, taką jak Celestrom MP-78 firmy Eagle-Picher Industries.

Można stosować również nośniki inne, takie jak krzemionki, kaolinity, atapulgity, montmorylonity, węglany wapnia, talki, kruszoną cegłę, mielone trzony kolb kukurydzianych i pirofili. W przypadku stosowania nośników bardziej porowatych takich jak ziemia okrzemkowa, granulki nasycy się oksamylem tworząc granulki pierwszego i trzeciego rodzaju lub mieszaninę oksamylu i materiału zaporowego tworząc granulki drugiego rodzaju. Jeżeli natomiast stosuje się materiały o mniejszej porowatości, takie jak atapulgity, wówczas oksamyl i materiał zaporowy znajdują się na lub przy zewnętrznej powierzchni granulki.

Zawartość oksamylu w granulkach wynosi około 0,1—20 korzystnie około 0,5—13, a najkorzystniej około 1—12% wagowych. Wysuszone granulki o kontrolowanym uwalnianiu składnika aktywnego zawierają około 4—30% materiału zaporowego. Granulki mogą również zawierać pożądane dodatki, takie jak stabilizatory oksamylu lub polimeru, jak na przykład kwas fosforowy, środki bakterio-bójcze i różne środki barwiące dodawane w celu zaznaczenia obszaru już potraktowanego środkiem według wynalazku. Można stosować granulki o kształcie regularnym i nieregularnym, o rozmiarach takich, aby największy ich wymiar liniowy wynosił 300—5000 mikrometrów.

Jak wspomniano, szybkość uwalniania oksamylu z granulek według wynalazku w wodzie o temperaturze 20°C nie przekracza 80% w ciągu 4 godzin. Dla niektórych celów korzystne jest zmniejszenie

szybkości uwalniania oksamylu do co najwyżej około 25% w ciągu 4 godzin.

Szybkość uwalniania oksamylu można łatwo zmierzyć umieszczając granulki na 4 godziny w wodzie o temperaturze 20°C. Proporcje ilości granulki i wody powinny być takie, aby w przypadku uwolnienia całego oksamylu powstał roztwór zawierający 3,5% oksamylu. Ilość wolnego oksamylu w fazie wodnej oznacza się mierząc współczynnik załamania światła i porównując tę wielkość dla roztworów oksamylu o znanych stężeniach.

Jako materiały zaporowe używane do wytwarzania granulki według wynalazku stosuje się tworzywo odznaczające się stopniem absorpcji wody poniżej około 0,2% mierzonej sposobem zdefiniowanym w ASTM D-570. Test ten, znany specjalistom opisany jest w Book of ASTM Standards z 1967 r. Wartości szybkości absorpcji dla różnych materiałów zaporowych podano w Modern Plastics Encyklopedia, wyd. 1979—80. Poniżej krótko opisać test D-570.

Próbkę o grubości 3,18 mm suszy się w suszarce w temperaturze 50°C przez 24 godziny, chłodzi w eksykatorze i natychmiast potem waży. Następnie próbkę zanurza się na 24 godziny w wodzie o temperaturze 23°C. Po wyjęciu z wody próbkę wyciera się do sucha tkaniną i bezpośrednio po tym waży. Przyrost masy wyraża się w %. W przypadku materiałów, których część rozpuszcza się w wodzie, próbkę ponownie suszy się, waży a różnicę nazywa się wyrażonymi w % stratami rozpuszczania. Suma przyrostu masy i strat rozpuszczenia równa jest stopniowi absorpcji.

Najskuteczniejszymi materiałami zaporowymi są woski naftowe lub polimery, takie jak polistyren, kopolimery, styrenu z innymi komonomerami w niewielkich ilościach, polimery nienasyconych poliestrów i styrenu, żywice mocznikowo-formaldehadowe, kopolimery chlorku winylidenu i poliolefiny. Użyteczne są również mieszaniny cytowanych materiałów zaporowych, a zwłaszcza mieszaniny wosków naftowych i poliolefin.

Do preparowania granulki według wynalazku korzystny jest polistyren o ciężarze cząsteczkowym od około 30 000 do około 500 000, korzystnie od około 150 000 do około 250 000. Na rynku dostępnych jest wiele takich polistyrenów, z których szczególnie skutecznym materiałem zaporowym jest produkt o nazwie Shell 314[®]. Skuteczny jest także kopolimer styrenu zawierający do około 5% jednostek z innych komonomerów. Jako komonomery można stosować związki nieznacznie tylko zwiększające przepuszczalność polistyrenu, takie jak monomery akrylowe, na przykład akrylan metylu, butadienu i, korzystnie, akrylonitryl.

Układy poliestru nienasyconego (styren stanowią styrenowe roztwory poliestrów otrzymywanych z nienasyconych bezwodników, takich jak bezwodnik maleinowy i różnych glikoli. Ciecze te utwardza się do postaci usieciowanych polimerów za pomocą katalizatorów nadtlennokowych. Układy takie są dostępne w handlu i opisano je w Modern Plastics Encyklopedia, McGraw-Hill Publishing Co., 1979—80, str. 55—58.

Żywice mocznikowo-formaldehadowe użyteczne

jako materiały zaporowe są dobrze znane. Nie jest wielkością krytyczną stosunek mocznika do formaldehydu w żywicy, ale korzystne są żywice o stosunku ponad 1:1, a jeszcze korzystniejsze produkty o stosunku około 2:1.

Także kopolimery chlorku winylidenu są użyteczne jako materiały zaporowe. Sam polichlorek winylidenu ma niekorzystne własności i dlatego chlorek trzeba kopolimeryzować z innymi monomerami w celu ułatwienia operowania materiałem bez pogorszenia przepuszczalności. Monomery takie znane są specjalistom. Zalicza się do nich skrylany i chlorek winylu. Zawartość komonomeru nie powinna przekraczać około 10% wagowych w stosunku do kopolimeru. Takie kopolimery chlorku winylidenu są dostępne w handlu. Szczególnie skuteczny produkt znany pod nazwą Daran[®] firmy W. R. Grace Co.

Jako materiał zaporowy można stosować wiele poliolefin. Do grupy tej zalicza się polietyleny o niskiej temperaturze mięknienia, polietyleny utleniane oraz kopolimery etylenu zawierające do około 40% komonomeru, takie jak kopolimery etylen/octan winylu.

Woski naftowe, takie jak wosk parafinowy można używać jako materiały zaporowe same lub zmieszane z modyfikatorem lub kombinacją modyfikatorów w ilości do około 50%. Modyfikatory podwyższają temperaturę mięknienia i poprawiają ciągliwość wosku. Do odpowiednich modyfikatorów wlicza się polietyleny o niskim ciężarze cząsteczkowym (np. Epolene C-10[®] lub E-10[®] firmy Eastman), mikrokrystaliczne woski naftowe, kopolimery etylen/octan winylu (np. Elvex[®] firmy Du Pont) i politerpeny (np. Piccolytes[®] firmy Hercules).

Granulki według wynalazku można przygotowywać wieloma technikami. Poniżej opisano kilka z nich.

a) Obojętny nośnik mineralny kontaktuje się z roztworem oksamylu w skutecznie działającej ilości. Następnie usuwa się rozpuszczalnik i nośnik kontaktuje się z roztworem lub wodną dyspersją materiału zaporowego. Po usunięciu cieczy otrzymuje się granulki oksamylowe o spowolnionym uwalnianiu składnika aktywnego. Sposobem tym można otrzymywać granulki pierwszego lub trzeciego rodzaju.

b) Obojętny nośnik mineralny kontaktuje się z roztworem zawierającym oksamyl w skutecznie działającej ilości oraz materiał zaporowy. Po usunięciu cieczy otrzymuje się granulki o spowolnionym uwolnieniu składnika aktywnego. Sposobem tym można przyrządzać granulki drugiego rodzaju.

c) Obojętny nośnik mineralny kontaktuje się z mieszaniną oksamylu w skutecznie działającej ilości, materiału zdolnego do polimeryzacji i katalizatora polimeryzacji. Termin materiał zdolny do polimeryzacji odnosi się do jednostki lub jednostek chemicznych, które łączą się ze sobą tworząc materiał zaporowy. Mieszanina oksamylu, materiału zdolnego do polimeryzacji i katalizatora polimeryzacji może mieć postać roztworu lub wodnej dyspersji.

Jeżeli jednak mieszanina materiału zdolnego do polimeryzacji i katalizatora polimeryzacji jest cie-

czą, wówczas nie ma potrzeby dodawania innego medium ciekłego. Po przeprowadzeniu polimeryzacji usuwa się ciekłe medium (jeżeli je stosowano) otrzymując granulki oksamylowe. Sposobem tym można wytwarzać granulki drugiego rodzaju.

d) Obojętny nośnik mineralny kontaktuje się z roztworem oksamylu w skutecznie działającej ilości, po czym usuwa się ciekłe środowisko. Następnie nośnik kontaktuje się z mieszaniną materiału zdolnego do polimeryzacji i katalizatora polimeryzacji w postaci roztworu lub wodnej dyspersji. W wyniku polimeryzacji i usunięcia ewentualnie rozpuszczalnika otrzymuje się granulki pierwszego lub trzeciego rodzaju.

e) Obojętny nośnik mineralny kontaktuje się z roztworem oksamylu w skutecznie działającej ilości, po czym usuwa się ciekłe środowisko. Następnie nośnik kontaktuje się ze stopionym materiałem zaporowym. Po szybkim schłodzeniu, koniecznym aby nie dopuścić do rozkładu oksamylu, otrzymuje się granulki pierwszego rodzaju.

f) Obojętny nośnik mineralny kontaktuje się z mieszaniną stopionego materiału zaporowego i oksamylu w skutecznie działającej ilości. Po ochłodzeniu otrzymuje się granulki drugiego rodzaju.

Optimalny sposób wytwarzania granulek zależy od rodzaju materiału zaporowego i specjalista łatwo może dokonać wyboru. Na przykład, polistyreny na ogół topnieją w temperaturach wyższych od temperatury rozkładu oksamylu (110°C), a więc nie można stosować ich w postaci stopu. Granulki zawierające polistyren lub kopolimer styrenu jako materiał zaporowy korzystnie wytwarza się sposobami (a) lub (b) przy użyciu rozpuszczalnika organicznego.

Granulki zawierające materiał zaporowy w postaci kopolimeru poliestru nienasycony (styren lub żywica mocznikowo-formaldehadowa) korzystnie jest wytwarzać sposobami (a) lub (d). Układy mocznikowo-formaldehadowe stosuje się do mocznika w postaci wodnej dyspersji, przy czym katalizatorem polimeryzacji jest dowolny, kwaśny materiał rozpuszczalny w wodzie. Katalizatory takie są znane, a zalicza się do nich kwas cytrynowy, szczawiowy, siarkowy, fosforowy i toluenosulfonowy. Układy poliestru nienasycony/styren są cieczami, w związku z czym niepotrzebne jest dodatkowe ciekłe środowisko do stosowania ich jako materiału zaporowego w granulkach. Odpowiednimi katalizatorami polimeryzacji dla tych układów są katalizatory nadtlennokowe, takie jak wodoronadtlenek metyloetyloketonu rozpuszczony we ftaleń dwumetylu.

Granulki z kopolimeru chlorku winylidenu jako materiałem zaporowym korzystnie jest wytwarzać sposobami (a) lub (b). Polimery te sprzedaje się zwykle w postaci wodnych dyspersji i można je stosować do wytwarzania granulek jako takich.

Granulki zawierające wosk naftowy lub poliolefinowy jako materiał zaporowy można wytwarzać sposobem (a), (b), (e), lub (f). Materiał zaporowy można stosować w postaci stopu przygotowując granulki sposobami (e) lub (f), jeżeli dostatecznie niska jest jego temperatura topnienia. Wytwarzając granulki sposobem (e) lub (f) powinno się stosować materiał zaporowy swobodnie płynący w

temperaturach poniżej 130°C. Jeżeli natomiast granulki przygotowuje się sposobem a) lub (b), to wosk, poliolefinowy lub ich mieszaniny stosuje się w postaci roztworu.

5 W przypadku sposobów (a)–(c) oksamyl i/lub materiał zaporowy można kontaktować z nośnikiem stosując je w postaci wodnej dyspersji lub roztworu. W tym drugim przypadku korzystne jest użycie lotnego rozpuszczalnika, takiego który można usunąć w temperaturze od pokojowej do około 80°C, a przynajmniej niższej od temperatury rozkładu oksamylu.

Odpowiednimi rozpuszczalnikami oksamylu, stosowanymi w sposobach (a), (d) i (e) są: woda, aceton, metanol i ich mieszaniny oraz chlorowcoalkany. Korzystnymi chlorowcoalkanami są związki zawierające 1–2 atomy węgla w cząsteczce, w których atomami chlorowca są atomy chloru, takie jak chlorek metylenu.

20 Odpowiednie rozpuszczalniki lub środki dyspergujące materiałów zdolnych do polimeryzacji [sposób (d)] i materiałów zaporowych [sposób (a)] są dobrze znane. Jeżeli wytwarza się granulki pierwszego rodzaju, to rozpuszczalnik lub środek dyspergujący polimer albo materiał zdolny do polimeryzacji powinien być złym rozpuszczalnikiem oksamylu. Przykładem takiego rozpuszczalnika jest toluen. Jeżeli natomiast przygotowuje się granulki

25 trzeciego rodzaju, wówczas rozpuszczalnik lub środek dyspergujący polimeru albo materiału zdolnego do polimeryzacji powinien być rozpuszczalnikiem oksamylu. W przypadku tym jako środek dyspergujący odpowiednia jest woda, a jako rozpuszczalnik — chlorowcoalkany, zwłaszcza chlorek metylenu.

30 Jeżeli granulki wytwarza się sposobem (b) lub (c), należy dobrać taki rozpuszczalnik lub mieszaninę rozpuszczalników, w której rozpuszczalny jest zarówno oksamyl jak i polimer lub materiał zdolny do polimeryzacji i katalizator. I w tym przypadku korzystnymi rozpuszczalnikami są chlorowcoalkany, zwłaszcza chlorek metylenu.

Jeżeli granulki wytwarza się sposobem (b) lub (c), należy dobrać taki rozpuszczalnik lub mieszaninę rozpuszczalników, w której rozpuszczalny jest zarówno oksamyl jak i polimer lub materiał zdolny do polimeryzacji i katalizator. I w tym przypadku korzystnymi rozpuszczalnikami są chlorowcoalkany, zwłaszcza chlorek metylenu.

Wszystkie etapy podanych wyżej sposobów (a)–(f) przeprowadza się w znany sposób. Korzystnym sposobem kontaktowania nośnika z oksamylem lub mieszaniną oksamylu i materiału zaporowego jest opryskiwanie granulek roztworem, wodną dyspersją lub stopem z jednoczesnym mechanicznym ich mieszaniem w bębnie z mieszadłem wstęgowym lub w mieszalniku obrotowym. Alternatywą jest stosowanie roztworu, zawiesiny lub stopu do granulek utrzymywanych w warstwie fluidalnej strumieniem powietrza.

Następujące przykłady ilustrują różne sposoby wytwarzania środków według wynalazku. Części podawane w tych przykładach są częściami wagowymi. Granulki otrzymywane sposobami opisanymi w przykładach I–IX charakteryzują się umiarkowanymi szybkościami uwalniania oksamylu wynoszącymi 60–80% oksamylu w ciągu 4 godzin w wodzie o temperaturze 20°C.

Szybkość uwalniania oksamylu z produktów uzyskiwanych sposobami opisanymi w przykładach IX–XIII w tych samych warunkach jest znacznie mniejsze i wynosi poniżej 25%. Może to oznaczać

większą resztkową aktywność w warunkach polowych.

Przykład I. Roztwór 0,12 g oksamylu i 2,0 g polistyrenu (Shell 314-Nat.) w 15 ml chlorku metylenu dodano od razu w całości do 10,0 g „Celatomu” NP-78 w postaci granulek. Następnie granulki mieszano ręcznie pod strumieniem azotu aż do wysuszenia w takim stopniu, aby mogły one swobodnie płynąć. Takie granulki dosuszano przez całą noc w strumieniu powietrza. Produkt zawierał 1% oksamylu i 16% polimeru.

Przykład II. Postępowano zasadniczo w sposób opisany w przykładzie I używając 1,55 g oksamylu i 4,0 g polistyrenu rozpuszczone w 15 ml chlorku metylenu. Produkt zawierał 10% oksamylu i 26% polimeru.

Przykład III. Przyrządzono mieszaninę 1,55 g oksamylu, 3,46 g mocznika i 6,92 g 37% wodnego roztworu formaldehydu. Do tak otrzymanego roztworu dodano 0,1 g 85% wodnego roztworu kwasu fosforowego stanowiącego katalizator polimeryzacji i całość natychmiast dodano do 8,0 g „Celatomu” NP-78. Po zmieszaniu produkt suszono przez noc na powietrzu. Granulki zawierały 10% oksamylu i 38% polimeru.

Przykład IV. Roztwór 25 g oksamylu w 100 ml ciepłej wody stopniowo dodano do 161,2 g zgranulowanego Florexu LVM 24/48 mieszanego mechanicznie. Produkt suszono przez noc na powietrzu. Ten granulowany produkt zawierał 13,4% oksamylu. Powlekano go różnymi polimerami w sposób opisany w przykładach V—VII.

Przykład V. 10 g granulek otrzymanych sposobem opisanym w przykładzie IV powlekano 9,1 g 5% roztworu polistyrenu w toluenie sposobem podanym w przykładzie I. Produkt suszono przez noc na powietrzu. Zawierał on 12,8% oksamylu i 4,4% polimeru.

Przykład VI. 10 g granulek otrzymanych sposobem opisanym w przykładzie IV powlekano 5,0 roztworu propolimeru moczniowo-formaldehadowego otrzymanego przez zmieszanie 60 g 37% wodnego roztworu formaldehydu, 7 g trójetanolaminy i 15 g mocznika z 20 g 85% wodnego roztworu kwasu fosforowego. Granulki suszono przez całą noc na powietrzu. Stwierdzono, że zawierały one 11,8% oksamylu i 11,5% polimeru.

Przykład VII. Postępowano w sposób opisany w przykładzie IV stosując 25 g oksamylu w 100 ml chlorku metylenu i 161,2 g „Celatomu” MP-78. Po całonocnym suszeniu na powietrzu produkt zadano 169,4 g 5% roztworu polistyrenu w toluenie w ciągu 1 godziny, po czym suszono całą noc na powietrzu. Granulki te zawierały 12,8% oksamylu i 4,35% polistyrenu.

Przykład VIII. 6,5 g Vydate L^R (ciekły produkt zawierający oksamyl firmy E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware) dodano do 10,0 g granulek „Celatomu” MP-78. Produkt suszono przez noc na powietrzu, po czym kontaktowano z 3,99 g mieszaniny styrenu z poliestrem nienasyconym (United States Steel MR-12190) zawierającej 0,1 g świeżo dodanego roztworu wodoronadtlenku metyloetyloketonu (katalizator Witco Quickset). Mieszaninę utrzymywano przez noc w

temperaturze pokojowej pod azotem w celu zakończenia polimeryzacji. Produkt zawierał 10% oksamylu i 25,6% polimeru.

Przykład IX. 249 g Vydate L^R dodano do 300 g „Celatomu” MP-78, po czym usunięto rozpuszczalnik w wyparce obrotowej. Następnie do granulek wkroplono 399 g wodnego lateksu kopolimeru chlorku winylidenu (Daran 220^R firmy W.R. Grace Co.) w bębnie obrotowym w strumieniu powietrza. Produkt wysuszony w strumieniu powietrza zawierał 10% oksamylu i 39% kopolimeru chlorku winylidenu.

Przykład X. 2 g granulek „Celatomu” MP-78 potraktowanego oksamylem w sposób opisany w przykładzie VIII kontaktowano z roztworem 0,5 g wosku parafinowego Gulfwax^R (Gulf Oil Co.) w 2 ml n-heksanu. Wysuszony w strumieniu powietrza granulowany produkt zawierał 10,8% oksamylu i 20% wosku parafinowego.

Przykład XI. 10 g granulek Florexu LVM^R o wielkości 1,5—3 mm zawierających 14,5% oksamylu (otrzymanych przez powleczenie ich Vydate L^R i wysuszenie) pokrywano stopem 2,66 g wosku parafinowego Gulfwax^R i 1,33 g kopolimeru etylenu i octanu winylu (Elvax^R 210) zawierającego około 28% octanu winylu. Produkt zawierał 10,4% oksamylu i 28% polimeru.

Przykład XII. 10 g zgranulowanego atapulgitu Florex LVM^R o wielkości 1,5—3 mm zawierającego 12,7% oksamylu (otrzymano przez traktowanie granulek Vydate L^R powleczono roztworem 2,0 g wosku parafinowego Gulfwax^R i 0,5 g oksydowanego polietylenu o niskim ciężarze cząsteczkowym Epolene^R E10 w 4,0 g cykloheksanu. Następnie granulki suszono przez noc w strumieniu powietrza. Produkt zawierał 10,2% oksamylu i 20% materiału zaporowego.

Przykład XIII. 10 g granulek Florexu z oksamylem, takich jak zastosowane w przykładzie XII, ogrzewano do temperatury 75°C i powleczono stopem mieszaniny 2,63 g wosku parafinowego Gulfwax^R i 0,87 g Epolene^R E-10. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymano granulki zawierające 9,4% oksamylu i 26% materiału zaporowego.

Granulowany środek według wynalazku zmieszano z glebą zarażoną wątkiem korzeniowym (*Meloidogyne incognita*). Po upływie 4 tygodni stwierdzono, że wątek był całkowicie zwalczony. Glebę ponownie zarażono i po upływie kolejnych dwóch tygodni powtórzono badania. Takie same, kontrolne próby przeprowadzono przy użyciu oksamylu technicznego.

Jak to wynika z danych zamieszczonych w tablicy granulowany środek według wynalazku odznacza się lepszą resztkową aktywnością nicieniobójczą w ciągu 8 tygodni.

W próbach wykonanych w różnych okresach (Próba I i Próba II) stwierdzono występowanie pewnych różnic w nicieniobójczym działaniu środków, co ilustrują dane dla próbek kontrolnych w obu próbach. Dlatego też oceny dzielenia granulek o kontrolowanej szybkości uwalniania składnika aktywnego należy dokonywać porównując ich dzia-

Tablica

Stopień zwalczania mątwika korzeniowego*)
Liczba tygodni od zastosowania środka (% zwalczania)

	Granulki	Dawka	4	6	8	10
Próba I	kontrolna	5	100	70	50	0
		3	100	50	0	0
	z przykładu I	5	100	100	100	50
		3	100	90	80	0
	z przykładu II	5	100	100	85	50
		3	100	100	70	0
Próba II	kontrolna	5	100	0	0	
		3	100	0	0	
	z przykładu III	5	100	90	50	
		3	100	50	0	

lanie z aktywnością granulek kontrolnych w tej samej próbie.

Przeprowadzono oddzielną próbę w celu określenia aktywności środka otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I we wczesnym okresie, Stopień zwalczania nicieni wyznaczono po dwóch tygodniach od zastosowania i porównano go z danymi dla próbki kontrolnej. Stosowano środek w ilości zaledwie 0,25 kg/ha. Aktywność produktu otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I i próbki kontrolnej były zasadniczo równe; stopień zwalczania wynosił 95%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Granulowany środek owadobójczy lub nicie-
niobójczy zawierający cząstki obojętnego nośnika
nasycone oksamylem w skutecznie działającej ilo-
ści, **znamienny tym**, że zawiera nasycone oksamy-
lem cząstki nośnika powleczone materiałem zapo-
rowym o stopniu absorpcji wody poniżej około
0,2%, mierzonym przy użyciu próbki o grubości
3 mm w wodzie o temperaturze 23°C w ciągu 24
godzin, przy czym szybkość uwalniania oksamylu
z tego środka w wodzie o temperaturze 20°C nie
przekracza 80% w ciągu 4 godzin.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako nośnik zawiera ziemię okrzemkową lub ata-
pulgite.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako materiał zaporowy zawiera polistyren, kopo-
limery styrenu zawierające do około 5% komono-
meru, polimery nienasyconego poliestru i styrenu,
żywice mocznikowo-formaldehydowe, kopolimery
chlorku winylidenu zawierające do około 10% ko-
monomeru, woski naftenowe, poliolefiny lub ich
mieszaniny.

4. Granulowany środek owadobójczy lub nicie-
niobójczy, **znamienny tym**, że zawiera cząstki obo-
jętnego nośnika powleczone lub nasycone miesza-
niną oksamylu w skutecznie działającej ilości oraz

materiału zaporowego o stopniu absorpcji wody
poniżej około 0,2% mierzonym, za pomocą próbki
o grubości 5 mm w wodzie o temperaturze 23°C,
przy czym szybkość uwalniania oksamylu z tego
środku w wodzie o temperaturze 20°C nie prze-
kracza 80% w ciągu 4 godzin.

5. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że
jako nośnik zawiera ziemię okrzemkową lub ata-
pulgite.

6. Środek według zastrz. 4, **znamienny tym**, że
jako materiał zaporowy zawiera polistyren, kopo-
limery styrenu zawierające do około 5% komono-
meru, polimery nienasyconego poliestru i styrenu,
żywice mocznikowo-formaldehydowe, kopolimery
chlorku winylidenu zawierające do około 10% ko-
monomeru, woski naftenowe, poliolefiny lub ich
mieszaniny.

7. Granulowany środek owadobójczy lub nicie-
niobójczy zawierający cząstki obojętnego nośnika
nasycone oksamylem w skutecznie działającej ilo-
ści, **znamienny tym**, że zawiera nasycone oksamy-
lem cząstki nośnika powleczone mieszaniną oksa-
mylu i materiału zaporowego o stopniu absorpcji
wody poniżej około 0,2% mierzonym przy użyciu
próbki o grubości 3 mm w wodzie o temperaturze
23°C w ciągu 4 godzin, przy czym szybkość uwal-
niania oksamylu z tego środka w wodzie o tem-
peraturze 20°C nie przekracza 80% w ciągu 4 go-
dzin.

8. Środek według zastrz. 7, **znamienny tym**, że
jako nośnik zawiera ziemię okrzemkową lub ata-
pulgite.

9. Środek według zastrz. 7, **znamienny tym**, że
jako materiał zaporowy zawiera polistyren, kopo-
limery styrenu zawierające do około 5% komono-
meru, polimery nienasyconego poliestru i styrenu,
żywice mocznikowo-formaldehydowe, kopolimery
chlorku winylidenu zawierające do około 10% ko-
monomeru, woski naftowe, poliolefiny lub ich mie-
szaniny.