

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 451,17/08

Zgłoszono: 01.XII.1969 (P 137 250)

Pierwszeństwo: 04.XII.1968 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP A01n 17/08

Opublikowano: 25.VIII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Margaret Eucken, Horst Liebig, Karl Heinz Walther,
Hans SchmittWłaściciel patentu: Riedel-De Haen Aktiengesellschaft, Seelze (Niemiecka
Republika Federalna)

Sposób wytwarzania granulowanego środka do zwalczania szkodników

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania granulowanego środka do zwalczania szkodników, którego granulki o przeciętnej średnicy 200–300 mikronów rozpadają się samorzutnie na cząstki o przeciętnej średnicy 0,1–5 mikronów i który zawiera 0,5–70% wagowych substancji czynnej.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że granuluje się metodą suszenia rozpyłowego w łagodnych warunkach wodną zawiesiną, która oprócz substancji czynnej i nośnika o średnicy cząstek nie większej niż 5 mikronów, zawiera 2–10% wagowych kombinacji co najmniej dwóch rozpuszczalnych w wodzie polimerów organicznych, takich jak polialkohole, poliestry, poliamidy lub lignosulfoniany, np. polialkohol winylowy, poliglikole alkenowe, polisorbiny, lignosulfonian wapnia lub magnezu itp. Jako kombinację co najmniej dwóch organicznych polimerów korzystnie stosuje się mieszaninę polialkoholu winylowego z poliglikolami alkenowymi, polisorbiny i/lub lignosulfonianami. Zawiesiny poddawane granulowaniu metodą suszenia rozpyłowego mogą też zawierać małe ilości innych, znanych dodatków, takich jak środki zwilżające i dyspergujące, skrobia, kazeina, polifosforany, kwas garbnikowy, kwas borowy, nierozpuszczalne polimery organiczne itp.

Jako nośniki w środkach wytwarzanych sposobem według wynalazku stosuje się znane nośniki, takie jak różnego typu glinki, np. kaolin, atapulgite i montinorylonit, a także talk, dolomit, ziemia okrzemkowa, gips, kreda, zmielony tłupek, bentonit, zmielony pumeks, sepiolit, mąka drzewna itp.

Sposobem według wynalazku suszenie metodą rozpylania w łagodnych warunkach prowadzi się za pomocą tarczy rozpyłowej o małej liczbie obrotów, to jest 5000–7000 obro-

2

tów na minutę i przy temperaturze powietrza odlotowego wynoszącej 40–50°C.

Znane są granulowane środki do zwalczania szkodników, mające ziarna o średnicy 0,5–1,5 mm. Środki te wytwarza się przez mielenie i przesiewanie lub przez nanoszenie substancji czynnych na granulowany nośnik albo przez granulowanie odpowiednich do tego celu urządzeń, np. w bębnach obrotowych, wyciarkach itp. Aby jednak takim środkiem równomiernie pokryć traktowaną powierzchnię, umożliwiając osiągnięcie zamierzonego skutku, trzeba na 1 ha powierzchni stosować 40–120 kg środka. Ilość tę można by zmniejszyć, stosując granulowane środki o większym stopniu rozdrobnienia i o większej zawartości substancji czynnej. Pożądane jest stosowanie środków, których ziarna mają średnicę 0,05–0,25 mm, gdyż produkty o granulach drobniejszych niż 0,05 mm mają konsystencję pyłu, który ulega przenoszeniu na sąsiednie uprawy, powodując w nich szkody. W przypadku granulowanych środków o średnicy ziaren poniżej 0,25 mm, zawierających znane substancje chwastobójcze w ilości 10–60% wagowych, na 1 ha powierzchni wystarczy tylko 6–10 kg środka. Tego rodzaju granulaty powinien jednak umożliwiać równomierne pokrycie powierzchni roślin, a substancja czynna, zwłaszcza w przypadku środków o działaniu układowym, powinna mieć możliwość dyfundowania z granulek i przenikania do roślin.

Żaden ze znanych sposobów wytwarzania granulowanych środków do zwalczania szkodników nie umożliwia jednak wytwarzania środków spełniających te wymagania. Tak na przykład na drodze nanoszenia substancji czynnych na nośnik otrzymuje się środki granulowane zawierające nie więcej

niż 15% wagowych czynnej substancji i próby zwiększenia tej zawartości nie dają dobrych wyników, gdyż otrzymuje się środek, którego poszczególne ziarna sklejają się. Również przy zastosowaniu bębnow obrotowych i wyłaczarek otrzymuje się produkty granulowane o znacznie grubszych ziarnach, aczkolwiek ich zawartość substancji czynnej może być wyższa niż 15% wagowych. Inne metody mielenia umożliwiają wprawdzie wytwarzanie środków granulowanych o wyższej zawartości substancji czynnej, ale produkty te mają nieodpowiedni stopień rozdrobnienia, gdyż obok granulek zawierają znaczną ilość pyłu.

Granulowane środki wytwarzane sposobem według wynalazku różnią się pod wieloma względami od produktów otrzymywanych znanymi metodami i mają w porównaniu z nimi wiele zalet. Mianowicie produkty wytworzone metodą suszenia rozpyłowego mają początkowo przeciętną średnicę cząstek 200–300 mikronów, ale po naniesieniu na rośliny rozpadają się najpierw samoczynnie na mniejsze cząstki, a następnie pod wpływem wilgoci z powietrza rozpadają się dalej na cząstki o przeciętnej średnicy 0,1–5 mikronów. Te właściwości środka wytwarzanego sposobem według wynalazku sprawiają, że po użyciu w terenie nie ulega on przenoszeniu na sąsiednie uprawy.

Wytwarzanie produktów granulowanych za pomocą suszenia rozpyłowego jest wprawdzie znane, ale jak wiadomo natrafia ono na szereg trudności. Mianowicie przy suszeniu metodą rozpyłową wodnych zawiesin, w celu otrzymania suchych, zwilżalnych produktów trzeba stosować wyjściową zawiesinę dającą się pompować i rozpylać. Z zawiesin o małej zawartości stałych substancji otrzymuje się wprawdzie przez rozpylanie zwilżalne produkty, ale zawierają one dużą ilość granulek o średnicy cząstek poniżej 0,05 mm, a więc nie nadają się do zamierzonego celu. W miarę zwiększania zawartości stałych substancji w wyjściowych zawiesinach, w wyniku rozpyłowego suszenia otrzymuje się wprawdzie produkty o żądanej wielkości cząstek, ale równocześnie maleje również zdolność tych zawiesin do pompowania i rozpylania. Poza tym przy wytwarzaniu granulowanych środków do zwalczania szkodników stosuje się nośnik o dużej chłonności, aby również i przy stosowaniu olejstych lub niskotopliwych substancji czynnych otrzymać suche, odporne na ścieranie i dobrze zwilżalne granulki. Użycie zaś takich wysoce chłonnych nośników powoduje, że wyjściowe zawiesiny są trudne do pompowania i rozpylania.

Wad tych unika się wytwarzając środki do zwalczania szkodników sposobem według wynalazku przez zastosowanie kombinacji co najmniej dwóch rozpuszczalnych w wodzie organicznych polimerów, takich jak polialkohole, poliestry, poliglikole alkenowe, poliamidy lub lignosulfoniany. Dzięki równoczesnemu zastosowaniu tych składników osiąga się z jednej strony to, że otrzymane granulki rozpadają się samoczynnie w wyżej opisany sposób, co umożliwia pokrywanie roślin w dostatecznym stopniu i z dostateczną przyczepnością, a z drugiej strony dodatki te umożliwiają uzyskiwanie zawiesin nadających się do suszenia rozpyłowego, dających się pompować i o większej tiksotropowości. Wynalazek umożliwia suszenie metodą rozpyłową wodnych zawiesin, które obok 40–60% wagowych wody zawierają 5–30% wagowych substancji czynnych, 10–50% wagowych jednego lub kilku chłonnych nośników i 2–10 kombinacji rozpuszczalnych w wodzie, wysokocząsteczkowych polimerów oraz niewielkie ilości znanych składników pomocniczych.

Jako substancje czynne w środkach wytwarzanych sposobem według wynalazku stosuje się zwłaszcza herbicydy działające na wzrost, herbicydy o działaniu żrącym, herbicydy

glebowe, środki owadobójcze i środki grzybobójcze. Jako środki działające na wzrost niektórych roślin stosuje się np. kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy (2,4-D), kwas 2,4-dwuchlorofenoksypropionowy (2,4-DP), kwas 2,4-dwuchlorofenoksyasymaowy, kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy, kwas 2-metylo-4-chlorofenoksypropionowy, kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyasymaowy, kwas 2,4,5-trójkchlorofenoksypropionowy, kwas β -naftoksyoctowy oraz sole i estry tych kwasów. Jako herbicydy glebowe stosuje się np. karbaminian 3-metoksykarbonyloaminofenylu-N-(3'-N-metylofenylu) (fenomediaf), 3-p-chlorofenyl-1,1-dwumetyloamocznik, 2,6-dwuchlorobenzylnitryl (dichlobenil) oraz metylotio-S-triazynę, a jako herbicydy żrące np. dwunitro-o-krezol (DNOC). Jako substancje owadobójcze odpowiednie są np. takie, jak 2,2-bis-p-chlorofenyl-1,1,1-trójkchloroetan (DDT), siarczek sześciokloro-bicykloheptano-bis-oksymetyleny (tiodan), sześcioklorocykloheksan (lindan), fosfonian 0,0-dwumetylo-2,2,2-trójkchloro-1-hydroksyetylowy (trichlorfon) oraz dwutiofosforan 0,0-dwumetylo-S-(2-ke-3-azabutylu) (dimetoat). Jako substancje grzybobójcze stosuje się np. tlenochlorek miedzi, sól miedziowa 8-hydroksychinoliny, etyleno-bis-dwutiokarbaminian cynku (zineb), etyleno-bis-dwutiokarbaminian manganu (maneb) i inne.

P r z y k ł a d I. W celu otrzymania zawiesziny dającej się dobrze pompować i rozpylać miesza się następujące składniki:

99 kg estru izooktylowego kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksy-
octowego,
73 kg estru izobutyłowego kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyocto-
wego,
50 kg soli wapniowej kwasu lignosulfonowego,
20 kg polialkoholu winylowego o średnim ciężarze cząstecz-
kowym 13 000,
500 kg zmielnego łupku, średnica ziaren 2–5 mikronów,
267 kg atapulgitu o średnicy ziaren 0,1–3 mikronów.

Zawieszinę tę granuluje się przez rozpyłowe suszenie w urządzeniu o tarczy rozpyłowej o 6000 obrotach/minutę i w temperaturze powietrza odlotowego 44–46°C. Otrzymuje się 1000 kg suchego produktu granulowanego, którego 40 granulki są odporne na ścieranie, ale po użyciu rozpadają się samoczynnie. Produkt zawiera 16,3% wagowych czynnej substancji.

Jeżeli wytwarza się zawieszinę o podanym wyżej składzie, ale nie zawierającą polialkoholu winylowego, wówczas otrzymuje się tiksotropową pastę nie dającą się pompować i suszyć metodą rozpyłową.

P r z y k ł a d II. Wytwarza się zawieszinę o następującym składzie:

160 kg/ estru glikolu butylowego z kwasem 2-metylo-4-chloro-
fenoksypropionowym,
41 kg estru izobutylowego kwasu 2,4-dwuchlorofenoxyocto-
wego,
25 kg soli wapniowej kwasu lignosulfonowego,
10 kg polialkoholu winylowego o średnim ciężarze cząstecz-
kowym 13 000,
264 kg atapulgitu o średnicy ziaren 0,1–3 mikronów,
500 kg wody.

Otrzymaną zawieszinę, dającą się pompować, granuluje się metodą rozpyłową przy 6000 obrotach/minutę i temperaturze powietrza odlotowego 42–44°C. Otrzymuje się 500 kg suchego, odpornego na ścieranie, ale samoczynnie rozpadającego się granulatu o zawartości 40,2% wagowych substancji czynnej.

Przykład III. Miesza się na mokro:

32 kg kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego o średnicy cząstek 0,1–2 mikronów,
34 kg kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego o średnicy cząstek 0,1–2 mikronów,
2,0 kg soli sodowej polimeryzowanego podstawionego kwasu alkilosulfonowego,
2100 kg wody i otrzymaną masę miesza się z:
9 kg polialkoholu winylowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 13 000,
15 kg poliglikolu o średnim ciężarze cząsteczkowym 200,
208 kg kaolinu o średnicy ziaren 1–5 mikronów i 200 kg wody.

Otrzymuje się zawieszinę dającą się pompować. Zawieszinę tę granuluje się metodą rozpyłową przy 6000 obrotach tarczy na minutę i temperaturze powietrza odlotowego 45–47°C.

Otrzymuje się 300 kg suchego, odpornego na ścieranie, ale samoczynnie rozpadającego się granulatu o zawartości 22% wagowych substancji czynnej.

Przykład IV. 7,5 kg karbaminianu 3-metoksykarbonyloaminofenylu-N-(3'-metylofenylu) o średnicy ziaren 15–150 mikronów i 0,15 kg soli sodowej kwasu izopropylonaftylsulfonowego miesza się z 8 kg wody aż do otrzymania cząstek o średnicy 1–3 mikronów. Otrzymaną masę miesza się silnie z 0,9 kg polialkoholu winylowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 13 000, 1,5 kg poliglikolu o średnim ciężarze cząsteczkowym 200, 19,95 kg kaolinu o średnicy ziaren 1–5 mikronów i 28,0 kg wody. Otrzymaną zawieszinę, dającą się pompować, granuluje się w łagodnych warunkach metodą rozpyłową (6000 obrotów na minutę i temperatura powietrza odlotowego 44–46°C).

Otrzymuje się 30 kg suchego, odpornego na ścieranie, ale łatwo rozpadającego się samoczynnie produktu granulowanego o zawartości substancji czynnej 25% wagowych.

Przykład V. Miesza się następujące składniki:

31 kg 2,4-dwunitro-o-krezolu o średnicy ziaren 0,1–3 mikronów,
6,2 kg soli wapniowej kwasu lignosulfonowego,
1,25 kg polialkoholu winylowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 13 000,
1,85 kg mieszanego polimeru zawierającego polioksyetylen, polioksypropylen i glikol polioksyetylenowy,
15,0 kg atapulgitu o średnicy cząstek 0,1–3 mikronów,
6,7 kg kaolinu o średnicy cząstek 1–5 mikronów i 50 kg wody.

Otrzymaną zawieszinę, dającą się pompować, suszy się metodą rozpyłową przy 7000 obrotów tarczy na minutę i przy temperaturze powietrza odlotowego wynoszącej 46–48°C. Otrzymuje się 62 kg suchego, samoczynnie rozpadającego się granulatu o zawartości substancji czynnej 50% wagowych.

Przykład VI. 332,5 kg kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego, 318,5 kg kwasu 2,4,5-tróchlorofenoksyoctowego i 60,0 kg tlenku magnezu miesza się z 800 kg wody, otrzymując sole magnezowe obu wymienionych kwasów, mające cząstki o wielkości 0,1–3 mikronów. Otrzymaną masę miesza się z 500 kg soli wapniowej kwasu lignosulfonowego, 100 kg mieszaniny poliestrów na podstawie polisorbinienu, mono- i dwuglicerydów i glikolu propylenowego. 3722 kg ka-

olinu o średnicy cząstek 1–5 mikronów i 4000 kg wody. Po zmieszaniu otrzymuje się dającą się pompować zawieszinę. Zawieszinę tę suszy się metodą rozpyłową przy 6000 obrotów tarczy na minutę i temperaturze powietrza odlotowego 44–46°C, otrzymując 5000 kg suchego, samoczynnie rozpadającego się granulatu o zawartości substancji czynnej 13,6% wagowych.

Przykład VII. Miesza się dokładnie następujące składniki:

320 kg estru n-butyloвого kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksypropionowego,
90 kg estru n-heksyloвого kwasu 2,4,5-tróchlorofenoksyoctowego,
20 kg polialkoholu winylowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 13 000,
50 kg soli wapniowej kwasu lignosulfonowego,
450 kg atapulgitu o średnicy cząstek 0,1–3 mikronów,
70 kg bentonitu o średnicy cząstek 0,1–2 mikronów i 110 kg wody.

Otrzymaną zawieszinę, dającą się pompować, suszy się metodą rozpyłową w łagodnych warunkach (6000 obrotów tarczy na minutę i temperatura powietrza odlotowego 43–45°C), otrzymując 1000 kg samoczynnie rozpadających się granulek o zawartości substancji czynnej 41% wagowych.

Przykład VIII. Miesza się dokładnie następujące składniki:

315 kg etyleno-bis-dwutiokarbaminianu manganu o średnicy cząstek 1–2 mikronów,
35 kg etyleno-bis-dwutiokarbaminianu cynku o średnicy cząstek 1–2 mikronów,
25 kg soli magnezowej kwasu lignosulfonowego,
15 kg poliglikolu etylenowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 2000,
110 kg kaolinu o średnicy cząstek 1–5 mikronów i 400 kg wody.

Otrzymaną zawieszinę, dającą się pompować, suszy się w łagodnych warunkach metodą rozpyłową (7000 obrotów tarczy na minutę i temperatura powietrza odlotowego 48–50°C), otrzymując 500 kg granulek, zawierających 70% wagowych substancji czynnej i rozpadających się samorzutnie po wysianiu na rośliny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania granulowanego środka do zwalczania szkodników, zawierającego 0,5–70% wagowych substancji czynnej, którego granulki o przeciętnej średnicy 200–300 mikronów rozpadają się samorzutnie na cząstki o średnicy przeważnie 0,1–5 mikronów, znamienny tym, że wodną zawieszinę, która obok substancji czynnej i nośnika o średnicy cząstek nie większej niż 5 mikronów zawiera 2–10% wagowych kombinacji co najmniej dwóch rozpuszczalnych w wodzie polimerów organicznych, takich jak polialkohole, poliestry, poliglikole alkenowe, poliamidy lub lignosulfoniany, granuluje się za pomocą suszenia rozpyłowego w łagodnych warunkach.

2. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że jako kombinację co najmniej dwóch organicznych polimerów stosuje się mieszaninę polialkoholu winylowego z poliglikolami alkenowymi, polisorbiniinami i/lub lignosulfonianami.