



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208694

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
A 01 N 25/12

(22) Přihlášeno 29 01 74
(21) (PV 592-74)
(32)(31)(33) Právo přednosti
od 29 01 73 (4388/73)
Velká Británie

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 15 03 84

(72) Autor vynálezu CLINCH ROBIN CHARLES, YATELEY (VELKÁ BRITÁNIE)

(73) Majitel patentu IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, LONDÝN (VELKÁ BRITÁNIE)

(54) Ve vodě dispergovatelné granule a způsob jejich přípravy

1

Vynález se týká pesticidního preparátu, přesněji se týká pesticidů zpracovaných na formu zejména vhodnou pro rychlé rozpptlení ve vodě. Zvláště se vynález týká pesticidů nerozpustných ve vodě upravených na dispergovatelné granule a postupu přípravy pesticidního preparátu ve formě dispergovatelných granulí.

Jedním z hlavních problémů pesticidního průmyslu je úprava preparátů pesticidů nerozpustných ve vodě na vhodné preparáty, které by rychle tvořily disperze ve vodě. Preparáty ve formě dispergovatelných prášků jsou známy, nejsou však příliš vhodné pro použití a v některých případech mohou být nebezpečné jak při výrobě, tak při použití. Práškové preparáty jsou objemné a ne vždy je snadné a bezpečné je balit. V současné době výzkum pesticidních preparátů se zaměřuje na granulární produkty, které do jisté míry vylučují nevýhody prášků. Granulární preparáty jsou zejména vhodné, jestliže se mletí nutné pro přípravu práškových preparátů provádí s materiálem nebo látkou, která je při mletí nebezpečná.

Pro přípravu granulí se používá celá řada postupů a tyto postupy používají známé technologie, jako je sušení suspenze nebo sušení rozprašováním vlhké směsi obsahující pesticid a jiné složky. Tyto postupy však často vyžadují mletí a/nebo peletační technologie.

Předmětem vynálezu jsou ve vodě dispergovatelné granule pro použití jako pesticid, mající velikost částic v rozmezí od 0,5 do 5 mm, obsahující pevný ve vodě nerozpustný pesticid ve formě částic menších než 200 mikronů v průměru, vyznačené tím, že obsahují od 15 do 80 % hmotnostních pesticidu, od 5 do 60 % hmotnostních desintegračního činidla obsahujícího sůl s nedostatkem vody, která ve styku s vodou absorbuje vodu ve formě krystalizační vody, od 4 do 25 % hmotnostních dispergačního činidla a ne více než 5 % hmotnostních vody, měřeno Dean-Starkeovou metodou.

Dále je předmětem vynálezu způsob přípravy ve vodě dispergovatelných granulí, vyznačený tím, že se pesticid, desintegrační činidlo a dispergační činidlo, popřípadě voda, spolu mísí za vzniku vytlačitelné vodné směsi, mající takový obsah volné vlhkosti, že se při vytlačení vytvoří vlhké koherentní granule, směs se vytlačí na tyto granule, ty se vysuší na obsah volné vlhkosti ne větší než 5 % hmotnostních, měřeno Dean-Starkeovou metodou a granule se prosejí, čímž se odstraní granule o nežádoucí velikosti.

Způsob dovoluje přípravu ve vodě dispergovatelných granulí, které jsou pevné, neobsahují tekuté složky, neobsahují prach, jsou dobře smáčitelné při přidání vody a rychle tvoří disperzi. Obsah pesticidu (aktivní složky) může být tak vysoký, jak je potřeba, a produkt má vysokou specifickou hmotnost.

Pod výrazem "ve vodě nerozpustný" se rozumí rozpustnost ve vodě při 20 °C, která není větší než 1 % hmot.

Pesticidy, které se mají zpracovat postupem podle vynálezu, jsou často dostupné ve formě lisované pasty nebo jako filtrační koláč, obsahující částečně vodu. Je výhodné přidávat do směsi kromě dispergačního činidla také smáčecí činidlo. Do směsi se též může přidat jakékoli plnidlo, stejně jako jakákoli jiná složka, například pesticid rozpustný ve vodě, například herbicidní bipyridylové soli.

Vodná směs se s výhodou mísí v šnekovém mísidle nebo v mísidle obdobného typu a výhodnou formou vytlačovacího stroje se provádí vytlačování tak, že se směs dále mísí v hlavě vytlačovacího stroje.

Obsah vlhkosti směsi se upraví tak, že směs vytlačená ze stroje je ve formě drobné.

Tato úprava nebo obsah vlhkosti je důležitá pro výsledek postupu. Jestliže směs je příliš vlhká, vytlačovaná směs opouští stroj ve formě kontinuálního sloupce (jako špagety) a nerozpadá se na granule požadovaného rozmezí velikosti. Jestliže směs je příliš suchá, netvoří vytlačená směs koherentní granule a rozpadne se během sušení na prach. Jestliže směs je příliš suchá, může se její úprava provést přidáním vody nebo vodného roztoku. Jestliže je příliš vlhká, může se částečně vysušit běžným způsobem, například mírným zahříváním nebo ve vakuu, nebo s výhodou smíšením se solí s nedostatečným množstvím vody. Po vysušení je nutné nebo vhodné přesévání, při kterém se odstraní jemný materiál vzniklý během postupu.

V souvislosti s těmito podmínkami se může ke kapalině, například vodě, přidávat dispergační činidlo, to jest povrchově aktivní činidlo, které usnadňuje disperzi pesticidu. S výhodou se používá takové dispergační činidlo, které je rozpustné ve vodě. Například se používají soli lignosulfonátu, např. Polyphon H; kondenzační produkty formaldehydu se sulfonovaným nesubstituovaným nebo substituovaným fenolem, anilinem nebo naftalenem nebo jejich deriváty, s výhodou s močovinou, příklady takovýchto kondenzačních produktů jsou Dispersol T a Dyapol PT.

Jako smáčecí činidlo se rozumí povrchově aktivní činidlo, které usnadňuje smáčení dispergovatelných granulí ve vodě. Smáčecí činidla, která se mohou použít při postupu a která mohou preparáty obsahovat, jsou např. soli alkylbenzensulfonátů, jako Arylan S. B. a Arylan SX; kondenzáty etylenoxidu s alifatickými alkoholy, aminy nebo kyselinami nebo alkylfenoly, například známé jako Lissapol NX, který využívá nonylfenol; alkylnaftalen sulfonáty, jako je např. Permal BX.

Všechna povrchově aktivní činidla působí do jisté míry jako dispergační činidla a také do jisté míry jako smáčecí činidla, převážná část povrchově aktivních činidel je však daleko účinnější v jednom účinku než v druhém. Odborník tak může vybrat takové povrchově aktivní činidlo, které je nejvhodnější pro daný účel.

Jako dezintegrační činidlo se ve vynálezu rozumí pevná, ve vodě snadno rozpustná látka, například sůl nebo jednoduchá organická látka, která napomáhá rozpadu dispergovatelných granulí ve vodě za vzniku disperze. Působením jejich snadné rozpustnosti nebo jinou reakcí při styku s kapalinou umožňují tyto látky rozpadnutí granulí. Sloučeniny, které se mohou použít jako dezintegrační činidla, jsou octan sodný, síran sodný, kyselý uhličitán sodný a kyselina citrónová. S výhodou se běžně používají směsi dezintegračních činidel.

Jako soli s nedostatečným obsahem vody se rozumí sůl schopná odebírat vodu jako krystalovou vodu, a tak snižovat množství vlhkosti ve směsi na hladinu, která je vhodná pro správné vytlačování směsi. Takovými vhodnými solemi jsou například octan sodný, síran sodný a síran hořečnatý. V případě potřeby se stejná sůl může přidávat do vytlačované směsi a může současně sloužit jako dezintegrační činidlo, to jest může plnit obě funkce.

Velikost částic pesticidu používaného podle vynálezu je menší než 200 mikronů. Obecně se dává přednost velikosti částic od 5 do 50 mikronů, ale i větší nebo menší velikost částic je dostačující. Vylisovaná pasta pesticidů často obsahuje například mezi 10 a 50 % hmot. vody.

V popisu se pod pojmem "pesticid" rozumí chemická činidla pro ochranu úrody, která zahrnují insekticidy, akaricidy, moluscicidy, herbicidy, činidla modifikující růst rostlin, rostlinné fungicidy, rostlinné baktericidy a rostlinné antivirová činidla. Specifické pesticidy, které se mohou upravit na dispergovatelné granulované preparáty podle vynálezu jsou následující.

Vynález však není výřtem uvedených specifických pesticidů žádným způsobem omezen, tyto pesticidy jsou uvedeny pouze pro objasnění.

Označení	Chemický název
Captan	N-(trichlormethylthio)cyklohex-4-en-1,2-dikarboximid
Captafol	N-(1,1,2,2-tetrachlorethylthio)cyklohex-4-en-1,2-dikarboximid
Drazoxolon	4-(2-chlorfenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon
Metazoxolon	4-(3-chlorfenylhydrazino)-3-methyl-5-isoxazolon
Ethirimol	2-ethylamino-4-methyl-5-n-butyl-6-hydroxypyrimidin
Pirimicarb	2-dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethylkarbamát
Simazin	2-chlor-4,6-bis(ethylamino)-1,3,5-triazin

Ostatní ve vodě nerozpustné pesticidy, které se mohou zpracovat na preparát podle vynálezu, jsou uvedeny v H. Martin: "Pesticide Manual", 3. vydání, publikované British Crop Protection Council.

Obsah vlhkosti nebo stupeň mokrosti vytlačitelé vodné směsi je závislý na celé řadě faktorů, včetně typu určitého použitého pesticidu a jeho poměru ve směsi, vlhkosti částic pesticidu a obecných rheologických vlastnostech směsi. Obecně však obsah volné vlhkosti vytlačitelné vodné směsi se pohybuje mezi 5 a 25 % hmotnostními.

Aparaturou používanou pro tvorbu směsi může být například šnekové mísidlo nebo spirálový míxer s výstupky, jako jsou například přístroje známé pod názvy "Winkworth" a "Gardener". Alternativně se může použít planetární šnekový míxer, jako je např. míxer známý jako "Nauta".

Obecně se může použít pro vytlačování jakýkoli vytlačovací stroj, zejména jsou vhodné

vytlačovací stroje známé pod jménem "Elanco". Zejména výhodný je vytlačovací stroj pro výrobu v malém měřítku, model "Elanco" XDC 100. Výhodné je, jestliže hrdlo vytlačovacího stroje, to jest otvor, kterým je směs lisována a vytlačována, je opatřeno sítí s velikostí ok 0,55 mm a 1,2 mm, i když se mohou popřípadě použít i větší oka. Při provádění se stroj plní tak, že rotující plnicí šnek plní komoru vytlačovacího stroje, jehož stěny jsou opatřeny oky popsané velikosti. Rychlost vytlačování se může pohybovat v širokém rozmezí; obecně u stroje Elanco XDC 100 je dostatečná rychlost, například od 35 kg do 120 kg vytlačené směsi za hodinu.

Sušení drobného vytlačeného materiálu se může provádět v jakémkoli typu sušicího zařízení. Popřípadě se může sušení provádět jednoduše volně na vzduchu, urychlené sušení je však výhodnější. S výhodou se používá vířivé sušení, vhodné vířivé sušicí zařízení je "Manesty-Petrie" sušička typ MP 100S. Toto sušení se s výhodou provádí tak, že se teplota sušeného materiálu nechá vystoupit např. na 60 °C po dobu 30 minut (přičemž se mohou použít vyšší teploty a kratší čas a naopak).

Jestliže je nutné použít přesévání pro odstranění jemného materiálu, pak se může použít jakýkoli typ sítí s vhodnou velikostí ok. Síta se s výhodou podrobí vibraci. Vhodnou velikost sítí mají například síta s British Standard mesh mezi 8 a 30.

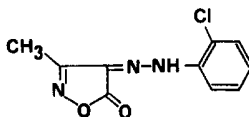
Vhodným způsobem se vibrační prosévání vytlačené směsi provádí tak, že se směs prosévá sítí BS 8 mesh, odstraní se granule zbylé na sítu, pak se vibračně proseje prodlá směs sítí BS 30 mesh, odstraní se granule a jemné částičky prodlá sítí a jako konečný produkt se použijí granule zbylé na sítu BS 30 mesh.

Odstarané granule a jemný materiál se recirkulují a přidají se do další náklady směsi.

Vynález je blíže objasněn následujícími příklady.

P ř í k l a d 1

Tento příklad objasňuje přípravu dispergovatelných granulí obsahujících pesticid s British Standard Common Name: Draxoxolon. Tato sloučenina chemického vzorce



má chemický název 4-(2-chlorfenylhydrazono)-3-metyl-5-isoxazolon.

Složky použité v preparátu jsou uvedeny níže, jejich název nebo obchodní název je u každé složky uveden spolu s údajem o jejich účinku a dále je uvedeno použité množství. Příprava preparátu je uvedena pro 10 kg dispergovatelných granulí obsahujících 60 % draxoxolonu. Draxoxolon má velikost částic v rozmezí 2,5 až 20 mikronů a vyrábí se ve formě vodné lisované pasty (filtrační koláč).

	Použité množství (g)
Drazoxolon vodná vylisovaná pasta (71,8 % aktivní složky, 75,5 % pevného podílu)	8 360
Polyfon H (dispergační činidlo)	1 500
Arylan SB (smáčecí činidlo)	100
Kyselý uhličitán sodný	400
Bezvodý octan sodný	372
GTY prášek	1 318

Složky se spolu smísí v "Nauta" mixeru po dobu 10 minut. Lisovaná pasta se přidá nejdříve, pak se přidá octan sodný a pak ostatní složky. Vzniklá vlhká prášková směs se protlačuje rychlostí asi 90 kg za hodinu "Elanco" vytlačovacím strojem (Model XDCS 100) za použití síta s velikostí ok 0,55 mm. Vytlačená hmota se po opuštění síta rozpadne do koherentních granulí. Produkt se jímá, vysuší ve vířivé sušičce s teplotou 60 °C tak, že zbylý obsah vody je 3,5 %, stanoveno Dean-Starkovou metodou. Produkt se pak přesévá a frakce procházející sítí 10 mesh B. S. (British Standard) a zachycená na sítích 30 mesh B. S. se jímá (jemnější a větší podíly se pak recirkulují a zpracují spolu s následující šarží).

Produkt vykazuje následující charakteristiky:

Dezintegrace a suspendovatelnost:

1 g produktu se přidá do 100 ml standardně tvrdé vody "World Health Authority Specification for Pesticides" 2. vyd. 1961 (WHO, Ženeva) v Croweho nádobě. Tato nádoba se 15krát obrátí a umístí se do vodní lázně při 30 °C. Po 2 minutách nemá být množství sedimentu větší než stopy.

Po 5 minutách množství sedimentu nemá přesáhnout 0,1 ml.

Po 30 minutách množství sedimentu nemá přestoupit 0,3 ml.

Po 30 minutách se suspenze proseje sítí 120 mesh B. S. S. (průměr 8,5 cm) a po promytí litrem vody nemá zůstat žádný materiál na sítích.

Vzhled: Volně sypký granulární produkt

Obsah vlhkosti: Mezi 2,0 a 5,0 % vody podle Dean a Starka

Analýza síťováním: Prochází sítí 10 mesh B. S. S. Zůstává na sítích 30 mesh B. S. S.

Příklad 2

Tento příklad objasňuje přípravu 50 kg dispergovatelného granulovaného preparátu obsahujícího paraquatové ionty a simazin.

Paraquat koncentrát (36,1 % kation)	10,4 l
Simazin (technický)	15,0 kg
Cetyltrimetylamoniumbromid	2,0 kg
síran hořečnatý (bezvodý)	28,0 kg

Síran hořečnatý se umístí do mixeru a přidají se ionty paraquátu ve formě koncentrovaného roztoku paraquat dichloridu. Pak se přidá simazin a povrchově aktivní činidlo a směs se promíchá.

Vzniklá směs se vytlačí, vysuší a přeseje způsobem popsaným v příkladu 1.

Produkt vyhovuje nárokům uvedeným v příkladu 1.

P ř í k l a d 3

Tento příklad popisuje přípravu dispergovatelného granulovaného preparátu obsahujícího pesticid známý pod obchodním názvem Pirimicarb.

4 kg šarže obsahuje následující složky:

Pirimicarb (vodná lisovaná pasta, 78 % pevného podílu)	2,56 kg
Dyspol P. T.	0,6 kg
octan sodný (bezvodý)	0,4 kg
Blue Lake barvivo	0,04 kg
talek S2	0,96 kg

Složky se spolu smísí (nejprve aktivní složka, pak octan sodný a pak zbývající složky) v "Nauta" mixeru a konečná směs pro vytlačování obsahuje 9,5 % volné vody.

Směs se pak vytlačí způsobem popsaným v příkladu 1 rychlostí asi 40 kg za hodinu. Produkt se suší ve vířivé sušičce při vstupní teplotě 60 °C tak dlouho, až zbylý obsah vlhkosti je mezi 0,5 a 1 %. Granule se pak přesejí a jímá se produkt mezi sítý 8 a 30 mesh B. S.

Produkt vyhovuje nárokům uvedeným na konci příkladu 1, kromě:

- a) 0,2 g produktu se použije pro test dezintegrace a suspendovatelnosti a limit po 5 a 30 minutách byl 0,05 ml a 0,1 ml;
- b) obsah vlhkosti produktu je mezi 0,5 a 1 %.

P ř í k l a d 4

Tento příklad objasňuje přípravu dispergovatelného granulovaného preparátu obsahujícího pesticid Metazoxolon. 25 kg šarže obsahuje následující složky:

Metazoxolon (vodná lisovaná pasta, 94 % pevného podílu)	2,67 kg
Polyfon H	3,75 kg
Arylan SX	0,25 kg
octan sodný (bezvodý)	2,5 kg
GTY prach (kaolinové ředidlo)	15,83 kg

Metazoxolon (s průměrnou velikostí částic 8 mikronů) se smísí s octanem sodným a ostatní složky se pak přidají k této směsi. Obsah vody ve směsi se pak upraví přidávkou vody tak, aby byl 20 % hmot.

Postupem popsaným v příkladu 1 se směs vytlačí a vysuší ve vířivé sušičce se vstupní teplotou 60 °C tak, aby zbylá vlhkost byla mezi 2 a 4 % hmot.

Vysušený produkt se přeseje a jako konečný produkt se jímá frakce mezi sítý 10 mesh B. S. a 30 mesh B. S.

Produkt vyhovuje nárokům uvedeným v příkladu 1 a má limit v testu dezintegrace a suspendovatelnosti po 5 minutách 0,2 ml a po 30 minutách 0,5 ml a obsah vlhkosti je mezi 2,0 a 4,0 %.

Příklad 5

Tento příklad objasňuje přípravu dispergovatelných granulí obsahujících Captan jakožto pesticid (aktivní složka). Preparát má následující složení:

Captan (technický prachový, průměrná velikost částic 5 mikronů)	2 500 g
"Polyfon" H	375 g
kyselý uhličitán sodný	875 g
"Arylan" SB	50 g
octan sodný (bezvodý)	205 g
Speston	1 200 g
voda	1 000 g

Míšení výše uvedených složek se provádí 3 minuty ve šnekové míchačce. Pak se přidá 1 litr vody a v míchání se pokračuje dalších 5 minut.

Směs obsahující 13,0 % volné vody se vytlačuje, vysuší, přeseje postupem popsaným v příkladu 1. Obsah Captanu v preparátu je 45,0 % a preparát neobsahuje vodu. Při přidání do vody dojde k rychlé dezintegraci a získá se vodná suspenze pesticidu.

Dále jsou uvedeny bližší podrobnosti o některých složkách použitých v předcházejících příkladech.

Dyapol PT (Dodavatel Yorkshire Dyeware), kondenzát sulfanilové kyseliny, formaldehydu a močoviny. Obsahuje také síran sodný.

Talek S2 je hrubý talek, komplexní hydratovaný křemičitan hořečnatohlinitý.

Polyfon H (dodavatel, Westvaco, USA), ligninsulfonát sodný.

Arylan S. B. (dodavatel Lankro Chemicals) jsou dodecylbenzensulfonové kyseliny s rozvětveným řetězcem (SX má menší počet rozvětvení než S. B.)

Spesten je jemnozrnný kaolin.

Herbicidní granule, obsahující směsi nerozpustných herbicidů s herbicidními bipyridylovými solemi (např. halogenidy), se s výhodou připravují podle vynálezu. Granule obsahující směsi paraquátu a simazinu jsou uvedeny v příkladu 2. Obdobně se mohou připravit směsi solí diquátu s nerozpustným herbicidem diuronem a granule obsahující směsi 1,1'-bis(N,N-diethylaminokrabonylmethyl)-4,4'-bipyridylových solí s nerozpustným herbicidem atrazinem.

Jak bylo objasněno v předcházejících příkladech, vynález se týká ve vodě dispergovatelných granulí o velikosti 0,5 až 5 mm, které se vyznačují tím, že obsahují alespoň 15 % a obecně ne více než 80 % hmotnostních pevného ve vodě nerozpustného pesticidu ve formě částic menších než 200 mikronů v průměru, dezintegrační činidlo, obecně v množství od 5 do 60 % hmot. a alespoň 4 %, ale lépe ne více než 25 % hmot. dispergačního činidla, s obsahem vody (měřeno Dean a Starkeovou metodou) ne více než 5 %, a které při dispergování na 1 % zředění ve standardní tvrdé vodě při 30 °C nedávají po dvou minutách téměř žádný sediment.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Ve vodě dispergovatelné granule pro použití jako pesticid, mající velikost částic v rozmezí od 0,5 do 5 mm, obsahující pevný, ve vodě nerozpustný pesticid ve formě částic menších než 200 mikronů v průměru, vyznačené tím, že obsahují od 15 do 80 % hmotnostních pesticidu, od 5 do 60 % hmotnostních dezintegračního činidla obsahujícího sůl s nedostatkem vody, která ve styku s vodou absorbuje vodu ve formě krystalizační vody, od 4 do 25 % hmotnostních dispergačního činidla a ne více než 5 % hmotnostních vody, měřeno Dean-Starkeovou metodou.

2. Způsob přípravy ve vodě dispergovatelných granulí podle bodu 1, vyznačený tím, že se pesticid, dezintegrační činidlo a dispergační činidlo, popřípadě voda, spolu mísí za vzniku vytlačitelné vodné směsi mající takový obsah volné vlhkosti, že se při vytlačení směsi vytvoří vlhké koherentní granule, směs se vytlačí na tyto granule, ty se vysuší na obsah volné vlhkosti ne větší než 5 % hmotnostních, měřeno Dean-Starkeovou metodou a granule se prosejí, čímž se odstraní granule nežádoucí velikosti.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se obsah volné vlhkosti vytlačitelné vodné směsi upraví přidáním soli s nedostatkem vody, která ve styku s vodou absorbuje vodu ve formě krystalizační vody.

4. Způsob podle bodu 2 nebo 3, vyznačený tím, že se k vytlačitelné vodné směsi přidá pesticid rozpustný ve vodě.