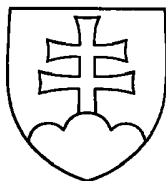


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 29.05.1987
(31) Číslo prioritnej prihlášky:
(32) Dátum priority:
(33) Krajina priority:
(40) Dátum zverejnenia: 12.09.2000
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

3948-87

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷:

**A 01N 33/18,
A 01N 25/04**

(71) Prihlasovateľ: American Cyanamid Company, Stamford, CT, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Morgan Leonard John, Fareham, Hampshire, GB;
Bell Mark, Fareham, Hampshire, GB;

(74) Zástupca: Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob výroby stáleho vodného suspenzného koncentrátu pendimetálínu**

(57) Anotácia:

Spôsob výroby stáleho vodného suspenzného koncentrátu pendimetálínu, pri ktorom sa roztavený pendimetálín disperguje vo vode s teplotou okolia, obsahujúcej povrchovo aktívnu látku a odpeňovač, pridá sa suspenzné činidlo, až do 50 % hmotnosť/objem jedného alebo viac sekundárnych pesticídov a prídavných formulačných látok, ktorými sú dispergátory, zmáčadlá, prostriedky proti zamŕzaniu, zahusťovadlá a konzervačné činidlá, a zmes sa melie na veľkosť častíc menšiu ako 20 µm.

Spôsob výroby stáleho vodného suspenzného koncentrátu
pendimentalínu

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby stáleho vodného
suspenzného koncentrátu pendimentalínu vhodného na
pesticídne použitie.

Doterajší stav techniky

/.

Suspenzné koncentrované alebo vodné tekuté pesticídne kompozície sú koncentrované suspenzie vo vode nerozpustných pesticídov a zmesí pesticídov vo vodných systémoch.

Tieto vodné kompozície často obsahujú asi 10 až 80 % hmotnostných pevného pesticídu alebo zmesi pevrých pesticídov, a tak umožňujú zachádzanie s týmito pesticídmi, ktoré sú vo vodnom prostredí relatívne nerozpustné. Pretože tieto typy kompozícií majú žiaduce vlastnosti hustej kvapaliny, môžu byť prelievané alebo čerpané. Takto sú odstránené niektoré problémy, napríklad prašnosť, ktorá sa môže vyskytovať pri pevných kompozíciách máčavých práškov a granulí. Tieto koncentráty na báze vody majú navyše ďalšiu výhodu, lebo nevyžadujú použitie organických rozpúšťadiel, ktoré sú často prítomné v emulgovateľných koncentrátoch.

Z uvedených dôvodov je žiaduce formulovať pesticídy do suspenzných koncentrátov alebo vodných tekutých prípravkov. Tieto formulácie však majú svoje vlastné problémy, ako je geľovanie, tvorba kalu a usadzovanie, a tiež problémy dané fyzikálnymi a chemickými charakteristikami pesticídu alebo zmesi pesticídov. Napríklad dinitroanilín pendimetalín sa ~~ne~~ obtiažne formuluje a na vyriešenie týchto formulačných problémov bolo učené niekoľko pokusov.

Problémy, spojené s vývojom suspenzných koncentrátových kompozícií, obsahujúcich účinné zložky s nízkou teplotou rozpúšťania, samotné alebo v zmesi s

účinnými zložkami s vyššou teplotou rozpúšťania, sú popísané v patentovej prihláške NSR č. DE 3502648 A1. Uvedená prihláška sa pokúša vyriešiť problémy vodných zmiešaných disperzií nízko rozpúšťajúcej účinnej zložky v C₁-C₁₂ alkylesteroch kyseliny ftalovej ako rozpúšťadla v kombinácii s vodným suspenzným koncentrátom, obsahujúcim jednu alebo viac účinných zložiek, ako alternatívou na suspenzný koncentrát, obsahujúcim nízko rozpúšťajúce účinné zložky, ako je pendimetalín /N-(1-etylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidín/. Dôvodom alternatívneho prístupu tejto prihlášky je nemožnosť pripraviť stabilné suspenzné koncentráty rôznymi metódami, vrátane metódy, popísanej v európskej patentovej prihláške č. 0 33291 2. Táto európska prihláška popisuje insekticídne suspenzné koncentrátové kompozície posalónu s prísadami, ktoré môžu byť pripravené z roztaveného insekticídu.

Pendimetalín sa neľahko formuluje nielen do suspenzných koncentrátov, ale aj do iných foriem, a to z niekoľkých dôvodov. Jedným z nich je, že existujú polymorfné kryštály pendimetalínu, a to oranžové makrokryštály a žlté mikrokryštály, pričom preferovaná je oranžová forma. Pri formulácii pendimetalínu do iných foriem ako suspenzných koncentrátov bolo nutné používať stabilizovaný pendimetalín. Patenty USA č. 4 082 537 a 4 150 969 popisujú kompozície, obsahujúce buď dialkyl(C₆-C₈) sulfosukcinát alebo etoxylovaný β-diamín. Tieto patenty popisujú použitie sulfosukcinátov a β-diamínov na stabilizáciu

pendimetalínových kryštálov do žltej formy a na ich formuláciu do kompozíc vo forme máčavých práškov.

Nielen, že pendimetalín existuje v dvoch kryštalických formách, ale vo finálnej formulácii pendimetalínu navyše dochádza na ďalšiu kryštalizáciu. Tieto formulácie často vykazujú problémy stability v dôsledku rýchlej tvorby kryštálov v konečnom produkte. Vo finálnych formuláciách vznikajú veľmi veľké a dlhé kryštály (s dĺžkou asi 3000 μm), ktoré majú za následok nestabilitu. Formulácia kompozíc, v ktorých sa nevyvíjajú tieto dlhé kryštály, je teda rozhodujúca z hľadiska stability a potrebná na získanie rovnomernej distribúcie aktívnej zložky na aplikáciu.

Účelom vynálezu je teda poskytnúť stabilné voľné suspenzné koncentrátové kompozície alebo vodné tekuté kompozície nízko rozpúšťajúceho dinitroanilínu, pendimetalínu. Účelom vynálezu je tiež poskytnúť spôsob prípravy takýchto stabilných vodných suspenzných koncentrátových kompozícií alebo vodných tekutých kompozícií tak, aby vo finálnych kompozíciách nedochádzalo na tvorbu dlhých kryštálov, ktoré narušujú spracovanie a účinnosť aktívnej zložky pri aplikácii.

Podstata vynálezu

Predmetom vynálezu je spôsob výroby stáleho vodného suspenzného koncentráту pendimetalínu, podstata ktorého spočíva v tom, že sa roztavený pendimetalín disperguje vo vode s teplotou okolia, obsahujúci povrchovo aktívnu látku a odpeňovač, pridá sa suspenzné činidlo, až do 50 % hmotnosť/ objem jedného alebo viac sekundárnych pesticídov a prídavných formulačných látok, ktorými sú dispergátory, zmáčadlá, prostriedky proti zamrzaniu, zahusťovadlá a konzervačné činidlá, a zmes sa melie na veľkosť častíc menšiu ako 20 μm .

Bolo zistené, že anióntové polymérne látky, ako sú kondenzáty kresol-formaldehyd a ich sulfonáty, kondenzáty naftalen-formaldehyd a ich sulfonáty a lignosulfonáty, obecné minimalizujú tvorbu kryštálov počas skladovania, a sú preto veľmi výhodné.

^{Pitiny}
~~K~~lovatiny ako xantanová guma, guarová guma, arabská guma a deriváty celulózy a podobne, je vhodné pridávať do horúcich emulzií v hmotnostnom množstve asi 0,02 až 3,0 g/100 ml koncentrátu.

Tieto prostriedky pomáhajú stabilizovať emulziu s požadovanou veľkosťou kvapky tým, že pred schladením zvyšujú viskozitu emulzie z počiatočnej hodnoty asi 100 mPas na asi 1000 mPas alebo viacej.

V kompozíciách podľa vynálezu musia byť bezpodmienečne prítomné konzervačné prostriedky proti mikrobiálnemu napadnutiu. Príkladom je 38 % roztok formaldehydu. Medzi ďalšie konzervačné prostriedky patrí metyl- a propyl-p-hydroxybenzoát, 2-brom-2-nitropropan-1,3-diol, benzoát sodný, glutaraldehyd, o-fenylfenol, benzisotazolinóny, 5-chlór-2-metyl-4-izotiazolin-3-on, pentachlorfenol, 2,4-dichlorbenzylalkohol, ich zmesi a ďalšie prostriedky, známe odborníkom. Do kompozíc podľa vynálezu sú vhodné silikónové odpeňovače.

Do výsledných vodných suspenzných koncentrátových kompozíc je možné pridávať prostriedky proti zamrznutiu, ako je etylénglykol, propylénglykol, ďalšie glykoly, glycerín alebo močovina. Tiež je možné pridávať ďalšie povrchovo aktívne látky, konzervačné prostriedky a zahusťovadlá, ako sú hlinky, zrážané siliká, polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidón, polyakrylamidy a podobne, a tiež vyššie rozpúšťajúce zložky alebo suspenzné koncentráty obsahujúce ďalšie aktívne zložky.

Stabilné vodné suspenzné koncentrátové kompozície pendimetalínu je možné pripraviť emulgovaním roztaveného pendimetalínu v horúcej vode (50 až 80 °C), obsahujúcej povrchovo aktívnu látku a odpeňovač, na požadovanú veľkosť kvapky. Potom sa pridá stabilizátor

suspenzie. Získaná horúca emulzia sa chladí a mieša, pričom sa roztavený materiál necháva stuhnúť. Získaná kompozícia sa potom prípadne ďalej melie alebo sa pridávajú prísady, ako sú prostriedky proti zamrznutiu, povrchovo aktívne látky, zahusťovadlá, konzervačné prostriedky a podobne.

Uvedený postup prípravy môže zahrňovať množstvo fakultatívnych stupňov, napríklad (1) roztavená emulzia, ktorá sa chladí bez ďalšieho spracovania, (2) roztavená emulzia, ktorá sa chladí a poprípadne sa pridávajú ďalšie účinné zložky a prísady a potom sa melie, (3) roztavená emulzia v prítomnosti účinných zložiek s vyššou teplotou rozpúšťania so súčasným mletím, nasledovaným chladením, (4) roztavená emulzia, ktorá sa súčasne melie a chladí, potom sa mieša na vyvolanie kryštalizácie a necháva sa stáť ("stárnuť") so sekundárnymi účinnými zložkami alebo bez nich a druhý krát sa melie.

Inou možnosťou je dispergovať roztavený pendimetalín pri teplote miestnosti vo vodnom roztoku prísad a potom disperziu podrobiť mletiu.

Uvedeným postupom je možné, ako bolo s prekvapením zistené, pripraviť stabilné vodné suspenzné koncentrátové kompozície, ktoré obsahujú na 100 ml koncentrátu

5,0 až 50 g pendimetalínu
0,05 až 1,0 g odpeňovačov,
2,0 až 20,0 g prostriedkov proti zamrznutiu,
2,0 až 20,0 g povrchovo aktívnych látok a zmesí

povrchovo aktívnych látok (zmáčadiel a dispergátorov),
0,05 až 3,0 g zahusťovadiel,
0,01 až 1,0 g konzervačných prostriedkov,
0,05 až 2,5 g stabilizátorov suspenzie
a ostatok do 100 ml vody .

Tieto kompozície netvoria po spracovaní veľké dlhé kryštály. Ich spracovanie a výroba teda nie je narušovaná rastom kryštálov. Tieto kompozície sú navyše stabilné, nedochádza v nich na sedimentáciu účinnej zložky v týchto veľkých (3000 μm) kryštáloch a čo je hlavné, pri aplikácii týchto kompozící dochádza na rovnomernú distribúciu účinnej zložky.

Nasledujúce príklady slúžia na ďalšiu ilustráciu predkladaného vynálezu, avšak neobmedzujú jeho rozsah. Množstvá zložiek sú uvádzané v g/100 ml koncentrátu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

(Príklady 1 až 23)

Metóda A

Príprava stabilných vodných suspenzií koncentrátových kompozícií pendimentalínu

Pri teplote 50 až 80 °C sa pripraví vodný roztok, obsahujúci povrchovo aktívne látky a odpeňovače. Potom sa pridá roztavený pendimentalín (60 až 80 °C) a mieša sa dostatočne na získanie emulzie s priemernou

veľkosťou kvapky asi 2 až 10 μm . Táto stabilizovaná emulzia sa ochladí na teplotu miestnosti, pričom sa nechá pendimetalín stuhnúť, načo sa do získanej vodnej suspenzie pevného pendimetalínu pridajú požadované ďalšie prísady (prostriedky proti zamŕzaniu, stabilizátory suspenzie, povrchovo aktívne látky).

Získaná vodná kompozícia sa melie na získanie požadovanej priemernej veľkosti suspendovaných častíc menej ako 20 μm , výhodne menej ako 5 μm , a nakoniec sa do vodnej kompozície, pokiaľ je to žiadúce, primiešajú ďalšie zahusťovadlá, konzervačné prostriedky alebo povrchovo aktívne látky. Vodná suspenzná kompozícia sa potom balí.

S použitím uvedeného postupu sa získajú stabilné vodné suspenzné koncentrátové kompozície, uvedené v tabuľke I. Koncentrácie zložiek sú uvedené v g/100 ml (tzv. hustotných percentách).

Tabuľka I

Príklad

kompozícia	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
pendimetalín (nestabilizovaný)	26,0	26,0	23,6	20,0	12,5	26,0	26,0	26,0	26,0	26,0	20,0	20,0	26,0	23,6	40,0
kondenzát kresol-formaldehyd- Na^+	5,0	--	5,0	--	--	5,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--
sulfonovaný kondenzát kresol-formaldehyd- Na^+	--	3,0	--	3,0	3,0	--	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	7,0	5,0
laurylsulfát- Na^+	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	--	0,5	0,5	--	--	--	--	0,5	--	--
lignosulfonát- Ca^{++}	--	--	--	--	--	2,0	2,0	--	--	--	--	--	--	--	--
alkylfenoletoxylát	--	--	--	--	--	6,0	--	--	--	--	--	--	--	--	--
močovina	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	--	--	8,0	--	8,0	--	10,0	8,0	--
zrážaná silika	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	--	2,0	2,0	2,0	--
xantánová guma	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,12	0,12	0,1	0,2
38% (hmotn.) roztok formaldehydu	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,5	0,25	0,25	0,25	0,5

Tabuľka I - pokračovanie

Príklad

[illegible]

Tabuľka I - pokračovanie

kompozícia	Príklad							
	16	17	18	19	20	21	22	23
pendimetalín	26,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	26,0	26,0
močovina	8,0	--	--	--	--	--	--	10,0
silikónový odpeňovač	0,2	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5
xantanová guma	0,2	0,05	--	--	--	0,05	--	0,1
38% (hmotn.) roztok formaldehydu	0,5	0,125	--	--	--	0,125	--	0,25
zražaná silika	--	2,5	2,0	--	--	2,0	2,7	2,0
kondenzát naftalén-formaldehyd-Na ⁺	1,5	--	--	--	--	--	--	--
oleoylmetyltaurid-Na ⁺	1,5	1,0	--	--	--	--	--	--
kopolymér etylénoxid-propylénoxid	--	5,5	2,0	2,0	2,0	3,6	6,0	--
etylén glykol	--	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	--

Tabuľka I - pokračovanie

Príklad								
kompozícia	16	17	18	19	20	21	22	23
sulfonovaný kondenzát kresol- -formaldehyd- Na^+	--	--	3,0	3,0	3,0	--	--	--
karboxymetylcelulóza- Na^+	--	--	0,5	--	--	--	--	--
polyvinylalkohol	--	--	--	2,0	--	--	--	--
polyvinylpyrrolidon	--	--	--	--	2,0	--	--	--
lignosulfonát- Na^+	--	--	--	--	--	2,0	--	--
kaolin	--	--	--	--	--	--	1,3	--
chlorid vápenatý	--	--	--	--	--	--	1,3	--
polyakrylát- Na^+	--	--	--	--	--	--	--	2,0
propoxylovaný alkylaryletoxylát	--	--	--	--	--	--	--	3,0
voda	-----							
	zostatok do 100 ml							

Príklady 24 až 44

Metóda B

Príprava stabilných vodných suspenzných koncentrátových kompozícií pendimetalínu

Pri teplote 50 až 60 °C sa pripraví vodný roztok, obsahujúci povrchovo aktívnu látku (látky) a odpeňovače. Potom sa k roztoku pridá roztavený pendimetalín (60 až 80 °C) za miešania dostatočného na získanie emulzie o priemernej veľkosti kvapky asi 2 až 10 µm. Na stabilizáciu takto vytvorenej emulzie sa pridá dostatočné množstvo stabilizátoru suspenzie a emulzia sa potom ochladí na teplotu miestnosti, pričom sa pendimetalín necháva stuhnúť, načo sa, pokiaľ je to žiadúce, pridajú ďalšie prísady. Vzniknutú kompozíciu je potom možné baliť.

Uvedeným postupom sa získajú stabilné vodné suspenzné koncentrátové kompozície, uvedené v tabuľke II. Koncentrácie zložiek sú uvedené v g/100ml kompozície.

Tabuľka II

kompozícia	Príklad				
	24	25	26	27	28
pendimetalín (nestabilizovaný)	23,6	23,6	23,6	23,6	23,6
sulfonovaný kondenzát kresol-formaldehyd- Na^+	--	3,0	4,1	3,0	4,3
kondenzát kresol-formaldehyd- Na^+	5,0	--	--	--	--
alkylfenoletoxylát	--	--	--	--	8,0
oleoylmetyltaurid- Na^+	--	0,65	--	--	--
laurylsulfát- Na^+	0,5	--	--	0,5	--
močovina	8,0	8,0	8,0	--	8,0
etylén glykol	--	--	--	8,0	--
zmes polyalkylén glykoléteri a polyoxyetylénalkylaryléteri	--	--	0,7	--	--
silikónový odpeňovač	0,25	0,5	0,5	0,5	0,5
silika	2,0	2,0	--	2,0	--
xantanová guma	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
38% (hmotn.) roztok formaldehydu	0,25	0,25	0,5	0,25	0,3
voda	----- zostatok do 100 ml -----				

Tabuľka II - pokračovanie

kompozícia	Príklad				
	29	30	31	32	33
pendimetalin (nestabilizovaný)	20,0	20,0	20,0	26,0	30,0
sulfonovaný kondenzát kresol-formaldehyd- Na^+	3,0	3,6	--	--	--
kondenzát kresol-formaldehyd- Na^+	--	--	5,0	3,0	--
triethanolamínová soľ polyaryletoxylátfosfátu	--	--	--	1,3	--
lignosulfonát- Na^+	--	--	--	--	4,0
lignosulfonát- Ca^{++}	--	--	2,0	--	--
alkylfenoletoxylát	--	--	8,0	6,0	--
laurylsulfát- Na^+	0,5	--	--	--	--
močovina	8,0	8,0	8,0	--	--
etylén glykol	--	--	--	5,0	8,0
silikónový odpeňovač	0,5	0,1	0,5	0,4	0,5
silika	2,0	0,1	2,0	2,0	0,75

Tabuľka II pokračovanie

kompozícia	Príklad			
	29	30	31	32 33
xantánová guma	0,1	0,2	0,1	0,1 0,1
38% (hmotn.) roztok formaldehydu	0,25	0,5	0,25	0,25 0,25
ľadová kyselina octová (do pH 7,4)	--	--	--	-- ✓
zmes polyalkylenglykoléteri a polyoxyetylenalkylaréteru	--	0,55	--	-- --
voda	----- zostatok do 100 ml -----			

Tabuľka II - pokračovanie

	Príklad					
kompozícia	34	35	36	37	38	39
pendimetalín (nestabilizovaný)	33,0	40,0	40,0	40,0	40,0	33,0
sulfonyovaný kondenzát kresol-formaldehyd-Na ⁺	--	4,2	--	--	--	--
kondenzát kresol-formaldehyd-Na ⁺	--	--	4,7	--	--	4,2
triethanolamínová soľ polyarylaryletoxylátfosfátu	3,4	--	--	--	--	--
lignosulfonát-Na ⁺	--	--	--	4,8	--	--
močovina	--	--	--	--	--	13,3
etylén glykol	8,0	8,0	--	--	5,0	--
silikónový odpeňovač	0,1	0,5	0,9	0,3	1,0	0,3
xantánová guma	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,16
38% (hmot.) roztok formaldehydu	0,25	0,25	0,25	0,25	0,5	0,4
polycarboxylátový derivát	--	--	--	--	3,0	--
voda	----- zostatok do 100 ml -----					

Tabuľka II - pokračovanie

kompozícia	Príklad				
	40	41	42	43	44
pendimetalín (nestabilizovaný)	27,3	30,0	27,3	30,0	30,0
sulfonovaný kondenzát kresol-formaldehyd-Na ⁺	3,4	1,65	3,4	1,65	1,65
triethanolamínová soľ polyarylaryletoxylátfosfátu	--	--	--	1,9	1,9
močovina	5,8	--	--	--	5,0
etylén glykol	--	5,6	5,2	5,0	--
zmes polyalkylenglykoléteri a polyoxyetylénalkylaryléteri	1,34	1,26	1,2	--	--
silikónový odpeňovač	0,9	0,35	0,9	0,16	0,16
silika	--	0,5	--	0,4	0,4
xantánová guma	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
38% (hmot.) roztok formaldehydu	0,5	0,25	0,5	0,25	0,25
voda	----- zostatok do 100 ml -----				

Príklady 45 a 46

Metóda C

Príprava stabilných vodných suspenzných koncentrátových kompozícií

Pri teplote miestnosti sa pripraví vodná disperzia povrchovo aktívnych látok, odpeňovačov a prostriedkov proti zamŕzaniu. Potom sa k miešanej vodnej zmesi pridá roztavený pendimetalín (60 až 80 °C) s ďalšími povrchovo aktívnymi látkami alebo bez nich. Získaná vodná zmes sa melie na dosiahnutie požadovanej priemernej veľkosti častíc suspendovaných pevných látok menšou ako 20 µm, výhodne menšou ako 5 µm, a k zomletej kompozícii sa, ak je to žiadúce, pridajú ďalšie zahusťovadlá, stabilizátory, suspenzie, konzervačné prostriedky, prostriedky proti zamŕzaniu a povrchovo aktívne látky. Získaná stabilná vodná suspenzná koncentrátová kompozícia sa potom balí.

Uvedeným postupom sa získajú stabilné vodné koncentrátové kompozície, uvedené v tabuľke III. Koncentrácie zložiek sú uvedené v g/ml kompozície.

Tabuľka III

kompozícia	Príklad	
	45	46
pendimetalin (nestabilizovaný)	26,0	26,0
sulfovaný kondenzát kresol-formaldehyd-Na ⁺	3,0	--
polyarylar/polyoxyetylénfosfát, kyslá forma	--	5,0
silikónový odpeňovač	0,2	0,2
xantanová guma	0,2	0,12
38% (hmotn.) roztok formaldehydu	0,5	0,5
etandiol (etylén glykol)	8,0	--
voda	zostatok do 100 ml	

Príklady 47 a 48

Metódy A a E

Príprava stabilných vodných suspenzných koncentrátov pendimetalínu spôsobom podľa vynálezu verzus spôsobom mletia za chladienia emulzie (metóda E)

Podľa príkladov 1 až 23, metóda A, sa pripraví vodná suspenzná koncentrátová kompozícia pendimetalínu. Na porovnanie sa suspenzný koncentrát pendimetalínu pripraví aj podľa popisu európskej patentovej prihlášky č. O 33291.2.

Zmes horúcej vody (575 ml), etylénglykolu (50 g) a aniontovej povrchovo aktívnej látky (zmes monofosfátu a difosfátu trystyrylphenolu s polyoxyetylénom s 18 oxyetylénovými jednotkami, neutralizovaná trietanolamínom, dodávaná firmou Rhone-Poulenc pod obchodným názvom Soprophor FL ^R (50 g) sa intenzívne mieša, zatiaľ čo sa pridáva 400 g pendimetalínu. Potom sa melie v dyno mlyne s plášťom pre rýchle chladienie a získa sa zmes, opúšťajúca mlyn pri 24 °C a majúca veľkosť častíc z 98 % menšiu ako 5µm, čo ukazuje na tvorbu suspenzného koncentrátu.

Potom sa pridá biopolymer xantalovej gumy heteropolysacharidového typu (1,5 g), získaný fermentáciou *Xanthomonas campestris* na uhľohydrátoch (obchodný názov Rhodopol XB 23, dodávaný firmou Rhone-Poulenc).

V tabuľke IV sú uvedené údaje o stabilite obidvoch kompozící. Metóda mletia nevylučuje vznik dlhých kryštálov ani po dvojnásobnom krátkodobom skladovaní - najprv tri dni pri 15 °C a potom tri dni pri 28 °C.

Tabuľka IV

Metóda A - spôsob podľa vynálezu

Metóda E - mletie počas chladenia *

kompozícia	g/ml	výsledok	kompozícia	g/ml	výsledok
pendimetalín	40	Po 6 týždňoch (1) pri 28°C má 95% častíc	pendimetalín	40	Dva pokusy:
stabilizátor suspenzie					(1) Veľké kryštály s veľkosťou častíc až 80 x 5 µm sa objavovali po 3 dňoch pri 15°C
xantánová guma (pridaná pred chladením)	0,02	priemernú veľ- kosť menšiu ako 15 x 4 µm	stabilizátor suspenzie xantánová guma (pridaná po mletí a chladení)	0,15	a tiež po 3dňovom skladovaní pri 28°C
povrchovo aktívne látky sulfónovaný kondenzát kresol-formaldehyd	4,0		povrchovo aktívne látky zmes mono- a difosfátu tristyryl- fenolu neutralizovaná trietanol- amínom (Soprophor® FL)	5,0	
polyetoxylovaný polymetyl- metakrylát	3,0				
prostriedok proti zamŕzaniu - - močovina	5,0		prostriedok proti zamŕzaniu etylén glykol	5,0	
odpeňovač - silikónový	0,5				
konzervačný prostriedok benzisotiazolón	0,1				

* Veľkosť častíc v pôvodnej suspenznej koncentrátovej kompozícii
je z 98% menšia ako 5 µm

® Obchodná známka firmy Soprosoie, sekcia Rhone-Poulenc

Príklady 49 a 50

Kompozícia obsahujúca pendimetalín

Podľa príkladov 1 až 23 sa pripravia vodné suspenzné koncentrátové kompozície pentimetalínu obsahujúce nasledovné komponenty :

	<u>g/100ml</u>	
	formulácia X	formulácia Y
pendimetalín	23,6	20,0
povrchovo aktívna látka		
sulfonovaný kondenzát kresol-		
formaldehyd-Na ⁺	4,1	4,14
povrchovo aktívna látka		
polykarboxylát	-	1,64
zmes polyalkylenglykoléteru a		
polyoxyetylénalkylakryléteru	0,71	-
močovina	8,0	8,0
xantánová guma	0,2	0,2
30% silikónový odpeňovač	0,5	0,3
benzisotiazolinon	-	0,033
metylparaben	0,1	-
propylparaben	0,05	-
voda	do 100 ml	100 ml

Príklady 51 a 52

Kompozícia vyrábaná s použitím procesu dvojitého mletia horúcej emulzie

Prípraví sa horúca emulzia roztaveného pendimetalínu ako v príkladoch 1 až 23, pričom sa horúci pendimetalín pridáva do horúceho roztoku povrchovo aktívnej látky za miešania s vysokým strihovým napätím. Teplota je 50 až 80 °C a veľkosť častíc 2 až 5 µm. Horúca emulzia sa potom melie v prístroji Dyno-mill a má podobu rozdrvených kryštálov (teplota na vstupe do mlyna je asi 65 °C a na výstupe z neho asi 20 až 25 °C. Táto zmes sa potom nechá "stárnuť", aby sa umožnila konverzia na oranžovo polymorfné kryštály. Po konverzii, obvykle po 0,5 až 48 h sa uskutočňuje druhé mletie v prístroji Dyno-mill. Po druhom mletí sa pridávajú konečné prísady.

Podľa uvedeného postupu sa pripraví nasledujúca kompozícia:

koncentrát g/100ml

pendimetalín technický	40,0
povrchovo aktívna látka Soprophor® FL	5,0
Silnaolapse® 500	0,5
propylenglykol	7,0
voda	do 100

Uvedená zmes sa formuluje takto :

	<u>8/1</u>
vyššie uvedený koncentrát	1000
Rodopol, 2% gel	70
voda	do 100 ml

g/100ml

vyššie uvedený koncentrát	75,0
Soprophor® FL	1,25
propylenglykol	1,25
voda	do 100 ml

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob výroby stáleho vodného suspenzného koncentrátu pendimetalínu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že roztavený pendimetalín disperguje vo vode s teplotou okolia, obsahujúci povrchovo aktívnu látku a odpeňovač, pridá sa suspenzné činidlo, až do 50 % hmotnosť/objem jedného alebo viac sekundárnych pesticídov a prídavných formulačných látok, ktorými sú dispegátory, zmáčadlá, prostriedky proti zamrzaniu, zahusťovadlá a konzervačné činidlá, a zmes sa melie na veľkosť častíc menšiu ako 20 μ m.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sekundárne pesticídy sú vo vode rozpustné alebo majú teplotu rozpúšťania vyššiu ako 70 °C.

3. Spôsob podľa nároku 2, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že povrchovo aktívnymi látkami, dispergátormi a zmáčadlami sú kondenzáty etylénoxid/propylénoxid, alkyl-, aryl- a aryl-, aryloxy-láty, lignosulfonáty, kondenzáty kresol-formaldehyd a ich sulfonáty, kondenzáty naftalén-formaldehyd a ich sulfonáty, polykarboxyláty a ich deriváty a ich zmesi.

4. Spôsob podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že suspenznými činidlami sú polysacharidové živice a deriváty celulózy.

5. Spôsob podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že polysacharidovými živicami sú xantenová guma, guarová guma, arabská guma a ich zmesi.

6. Spôsob podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že prostriedky proti zamŕzaniu sú etylénglykol, propylénglykol, glycerol, močovina a ich zmesi.

7. Spôsob podľa nároku 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že zahusťovadlá sú hlinky, zrážané siliky, polyvinylalkohol, polyvinylpyrrolidon, polyakrylamidy a ich zmesi.

8. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pesticídom s teplotou rozpúšťania vyššou ako 70 °C je izoproturon [N,N-dimetyl-N -(4-(1-metyletyl)fenyl)močovina], linurón [N-3,4-dichlórfenyl)-N -metoxy-N -metylmočovina], metoxurón [N -(3-chlór-4-metoxifyenyl)-N,N-dimetylmočovina], chlórtolurón [N -(3-chlór-4-metylfenyl)-N,N-dimetylmočovina], atrazín [2-chlór-4-etylamino-6-izopropylamino-1,3,5-triazín], imidazolínové herbicídy ako je 2-(4-izopropyl-4-metyl-5-oxo-2-imidazolín-2-yl)-3-chinolínkarboxylová kyselina a jej vodorozpustné soli alebo izomerná zmes metyl-6-(4-izopropyl-4-metyl-5-oxo-2-imidazolín-2-yl)-m-toluátu a metyl-2-(4-izopropyl-4-metyl-5-oxo-2-imidazolín-2-yl)toluátu.

9. Spôsob podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že odpeňovačom je silikónový odpeňovač.

10. Spôsob podľa nároku 9, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že konzervačným činidlom je 38% ^{konc.} roztok formaldehydu.

11. Spôsob výroby stáleho vodného suspenzného koncentrátu pendimetalínu samotného alebo v kombinácii s jedným alebo viacerými sekundárnymi pesticídmi, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že roztavený pendimetalín za miešania emulguje v horúcej vode s teplotou 50 až 80 °C obsahujúci povrchovo aktívnu látku, odpeňovač a suspenzné činidlo, získaná zmes sa melie za chladenia na 20 až 25 °C, ochladená zmes sa ponechá stárnuť 0,5 až 48,0 hodiny, ak je to žiadúce, pridá sa sekundárny pesticíd, ^{zmes sa úplne mieša} a pridajú sa konzervačné činidlá, povrchovo aktívne látky, suspenzné činidlá a prostriedky proti zamrznaniu.

12. Spôsob podľa nároku 11, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že povrchovo aktívnou látkou je kondenzát etylénoxid/propylénoxid, alkyl-, aryl- a aryl-, aryloxy- alebo ich deriváty, lignosulfonáty, kondenzáty kresolformaldehyd a ich sulfonáty, kondenzáty naftalén-formaldehyd a ich sulfonáty, polykarboxyláty a ich deriváty a ich zmesi.

13. Spôsob podľa nároku 12, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že suspenzným činidlom je polysacharidová živica.

14. Spôsob podľa nároku 13, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že konzervačným činidlom je 0,2 až 10% ^{konc.} roztoku formaldehydu s koncentráciou 38 % ^{konc.}, metyl- alebo propyl-p-hydroxybenzoátu,

2-brom-2-nitropropan-1,3-diolu, benzoanu sodného,
glutaraldehydu, o-fenylfenolu,
benzizotiazolínónov, 5-chlór-2-metyl-4-izotiazolín-3-onu,
pentachlórfenolu, 2,4-dichlórbenzylalkoholu alebo ich
zmesí.