

(11) Patent numeris: **3194**

(51) Int.Cl.⁵: **C07F 9/38,
C07F 9/40,
C07F 9/30,
C07F 9/32,
A01N 57/20,
A01N 57/18**

(21) Paraiškos numeris: **IP129**

(22) Paraiškos padavimo data: **1992 06 30**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 09 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 03 27**

(31,32,33) Prioritetas: **2427/91, 1991 07 19, HU 4115/91, 1991 12 27, HU**

(72) Išradėjas:

**Fulgencio Powell, HU
Laszlo Mitkei, HU
Vilmos Galamb, HU
Imre Gulyas, HU
Janos Repasi, HU
Agota Repasine-Veres, HU
Jozsef Vig, HU
Istvanne Koczka, HU
Edit Fehervari, HU
Laszlone Roka, HU
Laszlone Pethe, HU
Jozsef Neu, HU**

(73) Patent savininkas:

ALKALOIDA VEGYESZETI GYAR RT, H-4440 Tiszavasvari, Kabay Janos u.29, HU

(74) Patentinis patikėtinis:

Liudmila Gerasimovič, 9, J. Basanavičiaus g. 16/5-41, 2009 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Naujos nehigroskopinės monoamonio druskos

(57) Referatas:

Naujos nehigroskopinės kristalinės mono-amonio druskos bendros I formulės, kurioje -R¹ reiškia hidroksilą arba alkilą. -A reiškia C₁₋₄ alkilamino-arba aminoalkilo grupes su pirminėmis arba antrinėmis aminogrupėmis, geriausiai -CH₂-NH- arba -CH(NH₂)-CH₂- grupėmis.

-B reiškia amonio joną arba alkilu pakeistą amonio joną, o taip pat būdai šioms druskoms gauti, gaminant I formulės druską pagal bet kurį bendrai žinomą druskoms gauti metodą, kuriame - kartu išvengiant kitų užteršimų
- druskos formavimosi procese arba po jo di-amonio druskos bendros V formulės, kurioje -R¹, A ir B turi aukščiau minėtas reikšmes, susidarymas eliminuojamas arba slopinamas. Aprašytos herbicidinės arba augalų augimą reguliuojančios kompozicijos su šiomis nehigroskopinėmis druskomis, jų gavimo būdai ir nepageidautinų augalų ir piktžolių apdorojimo būdai, o taip pat kietos ir, geriausiai, lanksčios sausame stovyje kapsulės toms kompozicijoms patalpinti, pagamintos iš tirpaus vandenyje polimero.

Išradimas susijęs su naujomis mono-amonio druskomis, jų gavimu ir panaudojimu kaip pesticidų aktyviųjų ingredientų.

5 Konkrečiai išradimas susijęs su naujomis kietomis nehigroskopinėmis mono-amonio druskomis bendros I formulės, kurios iš esmės neturi V bendros formulės diamonio druskų, su šių druskų gavimo būdais, su
10 pesticidų kompozicijomis, turinčiomis šias druskas savo sudėtyje, o taip pat su minėtų pesticidų kompozicijų gavimu ir panaudojimu.

Šiame aprašyme pakaitai bendroje formulėje visada reiškia:

15

-R¹ - hidroksilo arba alkilo grupės,

20

-A - C₁₋₄ alkilamino- arba aminoalkil-grupės su pirminėmis arba antrinėmis aminogrupėmis, geriausiai -CH₂-NH- arba CH(NH₂)-CH-grupėmis,

25

-B - amonio joną arba alkilu pakeistą amonio joną,

-R² - vandenilį, hidroksilą; gali būti C₁₋₄ alkilo grupės arba pakeistas alkilas ir arilas arba pakeistas arilas.

30

Druskos su bendrąja I formule yra žinomos kaip pesticidų aktyvieji ingredientai, ir jų gavimas ir savybės yra aprašytos literatūroje. Bet I bendros formulės mono-amonio druskos niekad nebuvo aprašytos kitame stovyje negu higroskopiniai produktai, neatsparūs normalios atmosferos drėgnumui, taigi jų panaudojimas kaip pesticidų buvo įmanomas tik
35 ištirpinant produktus vandenyje ir parduodami produkto vandeninius tirpalus.

Ši procedūra yra aiškiai nepatogi. Todėl mūsų išradimo tikslas buvo surasti būdą, kurio pagalba mono-amonio druskos bendros formulės I - ypač N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druską ir (3-amino-3-karboksipropil)-metanfosfininės rūgšties mono-izopropilamonio druską būtų galima gauti nehigroskopiniame pavidale ir tokiu būdu galimi jų transportavimas, komercializavimas ir netgi panaudojimas kietame pavidale. Arba - jeigu tiesiogiai laukuose naudojami vandeniniai tirpalai - kad būtų užtikrinta galimybė išstirpinti kietą medžiagą prieš panaudojant, ir tokiu būdu transportavimas ir laikymas sandėliuose vyktų racionaliomis kainomis lyginant su esama padėtimi, kai transportuojami ir laikomi sandėliuose vandeniniai tirpalai. Komerciniai vandeniniai tirpalai turi maksimaliai 30-50% aktyvaus ingrediento. Darbas su higroskopinėmis druskomis iškelia taip pat ekologines bei sveikatos saugos problemas, kurių būtų galima išvengti, turint nelipnius nehigroskopinius produktus. Produktai pagrindinai yra rūgštiniai ir veikia netgi tą medžiagą, kurioje jie trnsportuojami, taigi jiems reikalingas didesnis dėmesys ir tinkama apsauginė medžiaga - visa tai padidina eksploatacines išlaidas.

Bendros I formulės medžiagų svarbiausieji atstovai - tai pesticidų ingredientai N-(fosfonometil)-glicino monoizopropilamonio druska ir (3-amino-3-karboksi-propil)metanfosfatinės rūgšties monoizopropilamonio druska, bet ir jų amonio druskos taipogi svarbios.

Nurodytos druskos, jų pagaminimas ir panaudojimas yra aprašyti įvairiose piblikacijose: JAV patentuose Nr. Nr. 3315675, 356672, 4405531, 3868407, 4140513, 4397676 ir Vengrijos patente Nr. 184601, o taip pat JAV patentuose Nr. Nr. 3288846, 4507250, 4147719, 4487724, Vokietijos patente Nr. 3312165, Europos patentuose Nr.

Nr. 249188, 265412, 301391 ir Japonijos patentuose Nr. Nr. 60.248190, 02.190196, 59.181288.

5 Siekiant išvengti minėtų pasekmių yra sukurti įvairūs būdai. Buvo pasiūlyti įvairūs priedai - pagalbiniai agentai, kurie užtikrina drėkstančių miltelių pagaminimą ir jų panaudojimą /pvz. Europos patentai Nr. Nr. 256942, 352508, Japonijos patentai Nr. Nr. 01.42409, 58.18311, 62.175407, 62.175408 ir JAV
10 patentas 4405531/ Nežiūrint į tai, praktiškai juos naudoti reikia labai atsargiai, norint apsaugoti miltelius nuo drėgmės, pilnai sunaudoti atidarytą pakuotę, laikyti produktus tinkamose sąlygose ir t. t., kadangi priedai kartais gali neduoti norimų rezultatų.
15 Kitas priėjimas prie problemos -tai idėja apie produkto išdžiovinimą purškiant /Japonijos patentas Nr. 63.10701. Dar viena idėja - sumaišyti druską su tirpikliu ir išlydytu paviršiaus aktyviuoju agentu, tokiu būdu gaunant mišinį, iš kurio tirpiklis
20 išgarinamas, o paviršiaus aktyvus agentas užšaldomas kol sukietėja, tuomet produktas pasidaro kietas (Europos patentas Nr. 0206537).

25 Druskos paprastai gaunamos, reaguojant rūgščiam ir baziniam komponentams vandens terpėje (pvz. Vengrijos patentas Nr. 185003, Šveicarijos patentas Nr. 620812 ir Vokietijos patentas Nr. 2717440), nors literatūroje taip pat minima rūgštaus ir bazinio reagentų reakcija, paskui įvedant į reakcijos mišinį išlydytą paviršiaus
30 aktyvųjį agentą ir gaunant kompoziciją po mišinio atšaldymo. /Taip pat žiūrėkite Ispanijos patentą Nr. 530743, kur analogiškam metodui siūlomi tirpikliai yra benzenas arba vanduo/.

35 Visoms publikacijoms bendra yra tai, kad, kalbant apie gautų produktų kokybę, nurodoma, kad jie yra higroskopiniai /pvz. Vokietijos patentas Nr. 2717440,

Šveicarijos pataentas Nr. 620812 glufosinato amonio druskai/, o kai kuriose publikacijose nurodoma, kad kieti produktai yra stikliškos medžiagos, kurios gali būti susmulkintos grūstuve, bet vistiek laikant yra higroskopinės.

Vengrijos paraiškoje Nr. 1322/90 aprašoma nauja N-(fosfonometil)-glicino kompozicija, kurią patogu naudoti ir kuri susideda iš tirpios vandenyje kapsulės (maišo) su N-(fosfonometil)glicino Na arba K druskos higroskopiniais milteliais. Patento autoriai nurodo, kad jiems nepavyko gauti panašios kompozicijos, naudojant N-(fosfonometil)glicino monoizopropilamonio druską dėl ypatingai higroskopinės mono-izopropilamonio druskos prigimties. Taip pat netiko ir N-(fosfonometil)glicino mono-izopropilamonio druskos vandeninis tirpalas, kadangi jis ištirpina kapsulės medžiagą dar prieš panaudojant.

Tiriant kai kuriuos gautus produktus žinomais metodais /pvz. atkartojant procesus pagal Europos patentą Nr. 0256608 ir Ispanijos patentą Nr. 530743/, mes nustatėme, kad gauti produktai nėra nurodytų rūgščių giežtai mono-izopropilamonio druskos.

Mūsų išradimo pagrindas yra teigimas, kad patikrinus mono-izopropilamonio druską žinomais tyrimo metodais, tai visada yra produktai, turintieji tam tikrus kiekius bendros V formulės di-amonio druskų.

Analizuojant produktus klasikinės analizės būdu, nedidelių kiekių di-amonio druskų buvimas nėra akivaizdus: mono-amonio druskos bendros I formulės gali turėti laisvų rūgščių bendros II formulės kartu su di-amonio druskomis bendros V formulės - tokiu būdu gaunami analizės rezultatai, slepiantys di-amonio druskų buvimą.

Išskiriant di-amonio druskas bendros V formulės, mes įsitikinome, kad šios druskos žymiai skiriasi nuo mono-amonio druskų savo higroskopiskumu, taigi nedideli
5 kiekiai di-amonio druskų stipriai veikia tokių druskų higroskopines savybes.

Tiriant gautą N-(fosfonometil)-gliciną žinomais FT-IR spektroskopijos metodais mes aptikome, kad produktų
10 spektruose buvo laisvo N-(fosfonometil)-glicino karbonilinio valentingumo virpesių esant bangos ilgiams 1717 ir 1733 cm^{-1} ir laisvo karboksilato virpesių N-(fosfonometil)-glicino di-izopropilamonio druskoje ties 1561 ir 1633 cm^{-1} . Šių ryšių proporcijų pasikeitimas
15 parodo komponento santykio pasikeitimą. Tai buvo parodyta, ruošiant standartinius mono- ir di-izopropilamonio druskų pavyzdžius ir užrašant jų kalibracinius spektrus.

Iš IR-spektroskopijos duomenų galima matyti, kad
20 glufosinatas taip pat egzistuoja porinės joninės struktūros dviejose skirtingose formose. Tokiu būdu, karboksilinė grupė gali apsireikšti kaip disocijuotoje formoje ties 1640 ir 1600 cm^{-1} , taip ir nedisocijuotoje
25 ties 1733 ir 1728 cm^{-1} .

Pavyzdžiai turi būti ruošiami atidžiai. Kartais, kai pavydžiai ištirpinami prieš registruojant mono-amonio druskų, kuriose yra di-amonio, o taip pat laisvų
30 rūgščių priemaišų, registruojant, vyksta papildomos reakcijos, tuomet gaunami rezultatai, nebūdingi produktui.

Lyginant su spektrais, gautais naudojant mūsų metodus,
35 paaiškėja, kad produktuose, gautuose pagal mūsų išradimą, išnyksta nedisocijuotos karbonilinės grupės absorbcijos juostos ties 1730 cm^{-1} , o disocijuoto

karboksilo svyravimų juostos būdingoms druskoms, sustiprėja ties 1640 ir 1600 cm^{-1} .

5 Turint nurodytus spektroskopinius duomenis galima panaudoti HPLC- metodus ir automatinius analitinius metodus lydimosi taškui nustatyti, siekiant apibrėžti naujų druskų savybes.

10 Sutinkamai su mūsų išradimu terminas "nehigroskopinis" reiškia, kad 3 savaitių bėgyje nėra jokio apčiuopiamo vandens sugėrimo padidėjimo, išlaikant medžiagą 25°C temperatūroje ir esant atmosferos drėgnumui 60%, arba tas padidėjimas mažesnis už 0,1%. Druskos yra kristalinės, turi lydimosi temperatūrų intervalus, 15 kurie skiriasi nuo anksčiau publikuotų, o jų tirpumas vandenyje šiek tiek didesnis, palyginus su druskomis, gautomis pagal žinomus metodus.

20 Mūsų išradimo pagrindinis tikslas yra bendros I formulės nehigroskopinės druskos.

Svarbiausi mūsų išradimo produktai - tai kietos nehigroskopinės N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos α arba/ir β kristalinio tipo.

25 α - kristalinis tipas turi lydimosi temperatūrų intervalą 158°-163°C: būdingi kristalinės gardelės lygių dydžiai, išmatuoti rentgeno spindulių difrakcijos metodu yra: 11.0, 9.06, 5.94, 5.54, 4.13, 3.71, o 30 būdingos FT-IR spektrų absorbcijos juostos yra 1660, 1600, 1553, 1545, 1075, 513 ir 475 cm^{-1} .

35 Kiti mūsų išradimo svarbūs produktai-tai kietos nehigroskopinės kristalinės N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos β kristalinio tipo, su lydimosi temperatūrų intervalu 143-157°C, charakteringais kristalinės gardelės plokštumų dydžiais

(matuojant retgeno spindulių difrakcijos metodu) 7.00, 4.83, 4.47, 3.35, 2.815 ir būdingomis absorbcijos juostomis FT-IR spektruose 1645, 1594, 1561, 1541, 1066, 500 ir 455 cm^{-1} .

5

Tokiu būdu N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druska gali būti dviejų skirtingų kristalinių formų, kuriuos mes pavadiname α ir β tipais. Nė vienas iš jų niekada nebuvo aprašytas kaip nehigroskopinis kristalinis produktas.

10

Dar vienas mūsų išradimo svarbus produktas - tai kieta nehigroskopinė kristalinė (3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties mono-izopropilamonio druska su lydymosi temperatūrų intervalu 199-203°C ir būdingomis absorbcijos juostomis FT-IR spektre 1640, 1601, 1530, 1138, 1037, 750 ir 471 cm^{-1} .

15

Sekantis mūsų išradimo dalykas - tai būdas kietai nehigroskopinei druskai sintetinti, gaminant monoamonio druską bendros I formulės pagal bendrai žinomą druskoms gauti metodą, kuriame - kartu išvengiant kitų užteršimų - gaunant arba gavus druską, di-amonio druskos su bendra V formule susidarymas pašalinamas arba slopinamas.

20

25

Tinkamiausi būdai, sutinkami su mūsų išradimu, apima šių procesų panaudojimą, kiekvieno arba juos kombinuojant:

30

a) reaguojant bendros II formulės rūgščiai su baziniu arba šarminiu reagentu, kuris sugeba sudaryti joną B^+ organiniame poliariniame tirpiklyje arba tirpiklių mišinyje, turinčiame organinio poliarinio tirpiklio, kuriame druska ir rūgštis bendrą formulę I ir II netirpsta arba tik silpnai tirpsta, o bazinis reagentas ir di-amonio druska

35

bendros V formulės kuri susidaro kaip pašalinis produktas, tirpsta lengvai, ir po to reakcijos mišinys gali būti smarkiai pašildomas: arba

- 5 b) di-amonio druska bendros V formulės veikiamą rūgštinti bendros II formulės esant reakcijos sąlygoms kaip procese a): arba
- 10 c) bendros II formulės rūgštis veikiamą druska, sugebančia sudaryti joną B^+ , esant reakcijos sąlygoms kaip procese a): arba
- 15 d) bendros I formulės higroskopinė druska ekstrahuojama organiniu, geriausiai poliariniu, tirpikliu arba tirpiklių mišiniu, turinčiu organinio poliarinio tirpiklio, kuriame mono-amonio druska bendros I formulės netirpsta arba silpnai tirpsta, o di-amonio druska tirpsta gerai: arba
- 20 e) kambario temperatūroje, esant vakuumui arba šildant, iš di-amonio druskos bendros V formulės arba iš mono-amonio druskos, užterštos di-amonio druska, pašalinamas amino, turinčio B^+ joną, kiekis, kuris viršija molį ekvivalentui: arba
- 25 f) esant reakcijos sąlygoms kaip a) procese bendros II formulės rūgšties druska yra veikiamą reagentu, sugebančiu sudaryti B^+ joną ir šitaip gauta bendros I formulės druska išskiriama, pageidautina
- 30 filtravimu.

Vykdamas nurodytus procesus, kaip pradines rūgštis labiau tinka naudoti formulės III N-(fosfonometil)-gliciną arba (3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininę

35 rūgštį, turinčią IV formulę.

Tinkami mūsų procesui tirpikliai - tai alifatiniai alkoholiai, turintieji 1-6 anglies atomus ir/arba polialkoholiai ir/arba aromatiniai alkoholiai su C_{1-6} alkilo šoninėmis grandinėmis. Pageidautina gaminti N-
5 (fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druską arba mono-amonio druską esant etanoliui ir/arba propanoliui. Tinkamesni temperatūrų intervalai reakcijoms pagal metodą c) - tai 0-150°C, labiausiai tinka 20-80°C.

10 Esminis momentas procesui a) tinkamo tirpiklio panaudojimas: pastarasis turi būti parinktas sutinkamai su mūsų išradimu. Kaip nustatyta, prieš jį pasirenkant turi būti atlikti tirpumo bandymai. Svarbu, kad būtų
15 panaudoti tokie tirpikliai, kuriuose bendros I formulės druska ir bendros II formulės rūgštis praktiškai netirpsta arba silpnai tirpsta, o šarminis reagentas ir bendros V formulės di-amonio druskos tirpsta lengvai.

Prielaida kaip gali vykti procesas tokia: reakcija
20 prasideda ant suspenduotų tirpiklio sistemoje rūgšties dalelių. Kadangi rūgštis yra 2-bazė ir yra aminių perteklius, ant rūgšties paviršiaus susidaro di-amonio druskos, kurios paskui palieka rūgšties dalelių paviršių ir ištirpsta, nes lengvai tirpios tirpiklyje,
25 o paviršius lieka prieinamas reakcijai su nauju amino kiekiu. Analogišku greičiu koku susinaudoja aminos arba kitas bazinis reagentas, likusi disperguota rūgštis ir di-amonio druska tirpale gali pradėti jonų mainų reakciją, ir tokiu būdu susidaro mono-amonio
30 druska. Kadangi mono-amonio druskos tirpumas naudojamas tirpiklių mišinyje yra labai mažas, mono-amonio druska visą laiką iškrenta į nuosėdas.

Mes nustatėme, kad poliariniai organiniai tirpikliai
35 arba tirpiklių mišiniai, turintieji organinių poliarinių tirpiklių tinka mūsų išradimo a) procesui.

Išdėstyta teoriją patvirtina pasikeitimai, kurie stebimi, kai, pvz., N-(fosfonometil)-glicinas reaguoja su izopropilaminu pagal mūsų išradimo a) metodą:

5 Kai gaminama N-(fosfonometil)-glicino dispersija absoliučiam etanolyje, gaunamas ryškiai baltas skystis. Kai po to įvedamas izopropilaminas - spalva pasidaro šviesesnė; įvedus visą izopropilamino kiekį ir pabaigoje pašildžius - reakcijos mišinys pasidaro
10 beveik skaidrus : po to šildant nusėda mono-amonio druska.

Žinant kad nurodytas metodas tinka mono-amonio druskai, iš esmės neturinčiai di-amonio druskos, gauti, kitų
15 metodų realizavimas taip pat įmanomas.

Norėdami ištirti procesą, mes pagaminome di-amonio druską, naudojant dvigubus kiekius izopropilamino, ir išbandėme produktą ir jo tirpumą /žiūrėk IV ir V
20 lenteles./ Paskui mes naudojome šiuos produktus kaip pradines medžiagas mūsų proceso b) ir e) variantams.

Aprašyti eksperimentai parodo, kodėl buvo neišmanoma gauti grynas mono-amonio druskas pagal Europos patentą
25 Nr. 256608 ir Ispanijos patentą Nr. 530743: jie naudojo tirpiklius, kuriuose di-izopropilamonio druska tirpsta nelabai lengvai, rezultate mono-amonio druska būdavo žymiai užteršta ir di-amonio druska, ir pradine rūgštimi.

30 Taikant metodą c) yra tas privalumas, kad vyksta reakcija tarp bendros II formulės rūgšties ir druskos - 1- arba 2-bazinės karboksilinės rūgšties darinio su pK 2,27-5,58. Rūgštys gali atitikti bendra VI formulę.

35 Tokiu būdu, gaminant alkil-amonio druskas pagal metodą c) galima naudoti bendros VI formulės rūgšties

alkilamonio druską, kuri įvedama kietojoje formoje arba tirpale.

5 Tinkamesnis temperatūrų intervalas reakcijoms pagal metodą c) yra 0-150°C, labiausiai tinka 20-80°C.

10 Pagal mūsų c) metodą naudojamas aminų druskos. Paprastai lengviau yra dirbti su druskomis, negu su aminais, kurie turi žemesnes virimo temperatūras. Iš karboksilinių rūgščių geriau tinka, pvz., akrilo, benzoinė, skruzdžių, propano, sviesto, valerijono ir kitos rūgštys.

15 Druskos gali būti pagamintos atskirai, ir šios išskirtos druskos dedamos į bendros II formulės rūgštis. Bet galima taip pat gaminti druską tirpale ir įvedinėti tirpalą, neišskiriant druskos, po to, kai atlikti reikalingi analitiniai įvertinimai.

20 Procesai pagal mūsų išradimą yra paprasti, nereikalauja specialių įrengimų ir nesukelia ekologinių problemų, o tuo tarpu leidžia gauti naujas kristalines mono-amonio druskas sutinkamai su mūsų išradimu.

25 Dar vienas mūsų išradimo tikslas yra herbicidinės arba augalų augimą reguliuojančios kompozicijos, turinčios efektyvų kiekį bendros I formulės kristalinių nehigroskopinių druskų kaip aktyvų ingredientą.

30 Ypač svarbios yra tokios mūsų išrastos herbicidinės arba augalų augimą reguliuojančios kompozicijos, kurios kaip aktyvų ingredientą turi efektyvų kiekį kristalinės nehigroskopinės (3-amino-3-karboksipropil)metan-fosfinės rūgšties mono-izopropilamonio druskos arba α
35 ir/arba β kristalinio tipo N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskų.

Pageidautina, kad kompozicijos pagal mūsų išradimą turėtų 0,1 - 99,9% minėtų druskų kaip aktyviuosius ingredientus kartu su priedais ir pagalbinais produktais, kurie naudojami pesticidų pramonėje, ir/arba produktais, kurie norima kryptimi modifikuoja kompozicijos savybes, jas pritaikant žemės ūkyje.

Kaip priedus ir pagalbinius produktus galima naudoti paviršiaus aktyviuosius agentus, kurie sumažina paviršiaus ištampimą ir kurie gali būti katijoniniai, anijoniniai, nejoniniai, o taip pat amfoteriniai. Kitus priedus sudaro adjuvantai, medžiagos, stimuliuojančios ir sumažinančios adheziją ir putų susidarymo inhibitoriai, tirpumo pagerintojai, dažantys agentai, produktai, padidinantys atsparumą lietai ir korozijai, aktyvatoriai ir pan.

Tikamiausi pagalbiniai produktai yra sekantys:

- 20 - tirpūs vandenyje alkilsulfonatai alkilfosfatai, alkilbenzolsulfonatai,
- naftilsulfonatai, alkilnaftilsulfonatai,
- 25 - sulfatuoti riebieji alkoholiai, aminai, rūgščių amidai,
- sulfatuoti arba sulfoninti riebiųjų rūgščių esteriai,
- 30 - sulfoniniai augaliniai aliejai,
- alkilfenoliai, tokie kaip izooktilfenolis ir nonilfenolis,
- 35 - polioksietileno dariniai ir heksital-anhidridai,

- mono-(ilga anglies grandinė) riebiųjų rūgščių esterių poli(oksietileno) dariniai,
- 5 - polioksietileno alkilenteris, polioksietileno alkilarileteriai,
- polioksietileno alkilarileterio formaldehidiniai kondensatai,
- 10 - polioksietileno alkilenarileteriai,
- polioksialkileno alkileteris,
- polioksialkileno sorbitai - sorbitano ir glicerolio esteriai,
- 15 - polioksialkileno blok-kopolimerai,
- polioksialkileno alilsulfonamidai,
- 20 - polioksialkileno alkilglicerolio esteriai,
- polioksialkileno dervų esteriai,
- 25 - polioksipropileno blokkopolimerai,
- polioksietileno oleil-eteriai,
- polioksialkileno alkilfenoliai ir jų mišiniai,
- 30 - polioksialkileno alkilaminai, tokie kaip etoksilintas kieto augalinio aliejaus aminos, etoksilintas oleinaminas,
- 35 - etoksilintas sojos aminos, etoksilintas kakao aminos, etoksilinti sintetiniai alkilaminai, propoksilinti aminos ir mišiniai,

- palioksalbileno alkil - ir alkilarileterio sulfatai,
- 5 - polioksialkileno stiril-fenil eterio sulfatai,
- alkilnaftalin formaldehidiniai kondensatai,
- alkil-difenileterio sulfonatai,
- 10 - polioksialkin-alkilfosfatai,
- pilioksalkilfen-eterio fosfatai,
- 15 - polioksialkil-fenolio fosfatai,
- polikarboksilatai, N-metil-riebiosios rūgšties lauridai,
- 20 - aminoksidai, tokie kaip laurildimetilamino oksidas,
- N-(fosfonometil)-glicino paviršiaus aktyvios druskos, pvz., N-(fosfonometil-glicino N, N-bis(hidroksietil-kokosoamino druska,
- 25 - sotieji riebieji alkoholiai,
- organinių rūgščių esteriai, pieno rūgšties etilo esteris, dibutilftalatas, adipino rūgšties izopropilo esteris,
- 30 - riebiosios rūgštys, riebiųjų rūgščių druskos, riebiųjų rūgščių esteriai,
- 35 - etiloleatas, etilstearatas, di-n- butiladipatas,

- laurino rūgšties heksilesteris, dipropilenglikolio pelargonatas,
- izopropililmiristatas, izopropilpalmitatas, izo-
propilstearatas,
- oleino rūgštis, oleilo esteris, oleino rūgšties dodecilesteris, poliglicerino ir laurino rūgšties esteris,
- kaprilo/kaprino rūgšties prisotintų riebiųjų alkoholių esteriai,
- glicerolio ir polivinilalkoholio dariniai,
- fosfolipidai, alkil-poliglikozidiniai dariniai,
- metil-, hidroksietil-, hidroksimetil- ir kiti celiuliozės dariniai,
- polivinilo dariniai,
- lignino sulfonatai, polimeriniai alkilnaftalin-sulfonatai,
- poli(metilen)-bis-(naftalinsulfonatas), N-metil-N-(ilga grandinė) riebiosios rūgšties lauratai,
- ketvirtinės amonio druskos, alkil ir alkil-aril amonio halogenidai, pvz. 10-18 anglies atomų alkil-dimetil-, alkil-trimetil-, alkilbenzil-dimetil amonio chloridai, pvz., cetil-tirmetil amonio chloridas,
- anijoniniai, katijoniniai, nejoniniai ir amfo-teriniai fluor-alifatiniai drėkinantieji agentai,

- paviršiaus aktyvatoriai silikono kopolimerų pagrindu,

- tetraetoksisilano dariniai.

5

Pageidautina, kad kompozicijų sudėtyje būtų priedų - specialių neorganinių arba organinių produktų, turinčių azoto-pvz., karbamidų, karbamidų darinių arba neorganinių druskų, tokių kaip kalcio, natrio, amonio chloridas, sulfatas, fosfatas, boratas ir pan.

10

Kompozicijos taip pat gali turėti parafininių angliavandenilių, mineralinio aliejaus frakcijų, gamtinių augalinių aliejų, organinių tirpiklių.

15

Inertiniai rišantys produktai, pvz., diatominė žemė, kaolinas, atapulgitas, milo vėlimo molis, montmorilonitas, bentonitas, sintetinės silicilo rūgštys, tiosulfatai ir kiti agentai gali būti adjuvantais naudojant kompozicijas.

20

Kadangi šios kompozicijos kietos, tai naudojant tinkamus įrengimus, jos gali būti suteikta įvairi forma, priklausomai nuo pritaikymo reikalavimų: piliulės, milteliai, tabletės, granulės.

25

Šalia paminėtų, kompozicijos pagal mūsų išradimą gali turėti savo sudėtyje produktus, kurie patys turi pesticidinį arba kitoki biologinį aktyvumą. Tai gali būti insekticidai, fungicidai, herbicidai, augimą reguliuojantys agentai arba cheminės trąšos, mikroelementai ir t. t.

30

Geriausi šio tipo partneriai kompozicijoje yra, pvz, sekantys:

35

2,4-D = 2,4-dichloro-fenoksi acto rūgštis

- endotal = 7-oksibiciklo/2,21/hepten-2,3-dikarbo-
ninė rūgštis
- 5 2,4,5-T = 2,4,5-trichlorfenoksiacto rūgštis,
- MCPA = 4-chlor-o-toliloksiacto rūgštis,
- MCPB = 4-4-chlor-o-toliloksi acto rūgštis,
- 10 glufosinatas=amonio /3-amino-3-karboksilpropil/me-
 tilfosfinatas,
- bialafos = dl-homoalanin-4-il-metilfosfinatas,
- 15 etafon = 2-chloretanfosfoninė rūgštis,
- mekoprop = 2-/2-metil-4-chloefenoksiopropano rūg-
 štis,
- 20 pikloram = 4-amino-3,5,6-trichlorpikolino rūgštis,
- benzak = 2,3,6, -trichlorbenzoininė rūgštis,
- 25 dalapon = 2,2-dichloropropano rūgštis,
- dikamba = 3,6,-dichlor-o-anyžių rūgštis,
- dichlorprop = 2-/2,4-dichlorfenoksi/-propano rūg-
30 štis,
- sceptor = 2-/4,5-dihidro-4-metil-4-/1-metiletil/-
 5-okso-1H-imidazol-2-il-3-ehinolino karboninė rūg-
 štis,
- 35

pursuit = 2-[4,5-dihidro-4-metil-4/1-metiletil/-5-okso-1H-imidazol-2-il] -5-etil-3-piridino karboninė rūgštis,

5 atrazin = 2-chlor-4-/etilamino/-6-/izopropilamino/-s-triazinas,

simazin = 2-chlor-4,6-bis/etilamino-/s-triazinas,

10 diuran = 3-/3,4-dichlorfenil/-1,2-dimetilkarbamidas,

linuron = 3-/3,4-dichlorfenil/-1-metoksi-1-metilkarbamidas,

15

NES = 1-naftilacto rūgštis,

orest = 2-[3-{ 4,5-(dimetilpirimidin-2-il) ureidosulfonil} benzoinė rūgštis,

20

glean = 1-[2-chlorfenil-sulfonil/-3-/4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il] karbamidas,

25

allin = metil-2-[(4-metoksi-4-metil-1,3,5-triazin-2-il) -aminkarbonil] -aminsulfonilo benzoatas,

klasszik = etil-2-[(4-chlor-6-metoksi-pirimidin-2-il) -amin] -karbonilamin-sulfonilo benzoatas,

30

fomesafen = 5-[chlor-4-{ trifluormetil} -fenoksi] -N-metil-sulfonil/-2-nitrobenzamidas,

oxyfluorofen = [2-chlor-1-{ 3-etoksi-4-nitro-fenoksi} -4-/trifluormetil] -benzenas,

35

-feroe = [fenokso-prop-etil(+)-etil-2,4,9-6-chlor-2benzoksazolil) -oksi-fenoksi] -propanoatas,

-alachlor = 2-chlor-2', 6'-dietil-N-/metoksime-
til/-acetanilidas,

5 -propachlor = N-izoporopil-2-chlor-acetanilidas,

-butachlor = N-/butoksimetil/-2,6-dietil-2-chlor-
acetanilidas,

10 -metachlor = 2-chlor-2-etil-6-metil-N-/1-metil-2-
metoksietil/-acetanilidas ir kt.

Tolimesni mūsų išradimo tikslai yra būdai herbicidinėms
arba augimą reguliuojančioms kompozicijoms pagaminti,
15 taikant žinomus pesticidus gaminti metodus, su 0,1-
99,9% aktyvaus ingrediento pagal mūsų išradimą ir
pagalbinus produktus, naudojamais pesticidų sudėtyje
ir/arba su produktais, kurie tinkamai modifikuoja
aktyviųjų ingredientų savybes, įskaitant produktus,
20 kurie patys pasižymi biologinėmis savybėmis arba yra
žinomi kaip pesticidų aktyvieji ingredientai.

Kiti mūsų išradimo objektai - tai herbicidinės arba
augalų augimą reguliuojančios kompozicijos, susi-
25 dedančios iš kapsulės (maišo) - kuri sausame stovyje
yra kieta ir yra pagaminta iš tirpaus vandenyje
polimero -pripildytos kompozicijos pagal mūsų išradimą.

Labiauiai tinkantys šio tipo produktai yra tokie, kurie
30 savo sudėtyje turi N-(fosfonometil)-glicino mono-
izopropilamino arba mono-amino druską, arba glufozinato
mono-izopropilamonio arba mono-amonio druską.

Šiam išradimui naudojamos tokių matavimų kapsulės, kad
35 į jas telpa 0,1-10 kg, geriausiai 0,5-5 kg išrastos
kompozicijos. Pageidautina, kad jos būtų pilnai
užpildytos išrastąja kompozicija. Bet gali būti palikta

šiek tiek tuščios erdvės, siekiant palengvinti tam tikrų medžiagų įvedimą prieš panaudojant.

5 Supančios aplinkos temperatūros ir drėgnumo sąlygomis kapsulės yra kietos ir lanksčios. Sienelių storis - iki 20-100 mikronų, labiau tinka 30-60 mikronų, ir jos yra sulipusios (susilydžiusios) mažiausiai vienu šonu.

10 Tirpios vandeny kapsulės, panaudotos mūsų išradime, yra žinimos kaip tokios. Gali būti panaudoti šie vandenyje tirpūs polimerai:

15 - polivinilo alkoholiai, ypač polivinilo alkoholio polimerai, plastifikuoti polivalentiniais alkoholiais,

- metilceliuliozė,

20 - etileno oksido kopolimerai,

- vinilpirolidono arba vinilacetato polimerai,

- želatina, karboksimetilceliuliozė, dekstrozė, hidroksietilceliuliozė, arba

25 - metilceliuliozė su polivalentiniais alkoholiais, kaip etilenglikolis, propilenglikolis, glicerolis, sorbitolis ir kt.

30 Gali prisireikėti apsaugoti kapsules, patalpinant jas į didesnius konteinerius arba bendras fasuotes. Pastarieji turi būti pagaminti iš pigios medžiagos, tokios kaip plastikai, kartonas arba aliuminis. Tai neveikia produktų izoliavimo nuo aplinkos, kadangi medžiagos tiesiogiai su pesticidais polimerinių kapsulių viduje
35 nekontaktuoja.

Sutinkamai su mūsų išradimu polimerinėse kapsulėse gali būti vien tik mono-amonio druska bendros I formulės arba ji gali būti anksčiau aprašytų kompozicijų sudėtyje. Jos taip pat gali turėti ir papildomų produktų, pvz. apsauginių koloidų, padidinančių tankių produktų, tiksotropinių produktų, stabilizuojančių medžiagų ir t. t.

Taikant mūsų išradimą, kapsulės imetamos į reikiama kiekį vandens intensyviai maišant. Per 2 minutes polimerinė medžiaga išnyksta, o herbicidinė kompozicija ištirpsta arba disperguojasi vandenyje, ir gautas skystis gali būti naudojamas, kai reikalinga, laukuose.

Dar vienas išradimo tikslas susijęs su nepageidautinų augalų pašalinimu arba augalų augimo reguliavimu, veikiant laukuose augalus išrastos herbicidinės arba augalų augimą reguliuojančios kompozicijos efektyviu kiekiu. Augalai apipurškiami šios kompozicijos vandeniu arba vandens/organinio tirpiklio tirpalais, arba dispersijomis, arba suspensijomis.

Figūrose 1-6 parodyta:

Fig. 1: α -kristalinio tipo N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos rentgeno spindulių difrakcijos spektras.

Fig. 2: β -kristalinio tipo N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos rentgeno spindulių difrakcijos spektras.

Fig. 3: N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos α tipo kristalų DSC tyrimai.

Fig. 4: N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamino druskos β tipo kristalų DSC tyrimai.

Fig. 5: N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio α druskos ir β tipų kristalų mišinio 1:1 DSC tyrimai.

5

Fig. 6: N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos α tipo kristalų FT-IR spektras.

Išradimo detalės pateikiamos pavyzdžiuose, kurie iliustruoja išradimą, bet neapriboja jo.

10

I CHEMINIAI PAVYZDŽIAI

I.1 Pvz.

15

50 g 90,3 molio) N-(fosfonometil)-glicino kambario temperatūroje reaguoja su 17,5 g (0,3 molio) izopropilamino 200 ml 96% etanolio. Mišinys virinamas su grįžtamu šaldytuvu pusę valandos, filtruojamas, koncentruojamas išgarinant, ir perkristalinamas. Gaunama 69 g (0,3 molio) sausos kristalinės N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos. Produktas nehigroskopinis, gerai tirpsta vandenyje. Lydymosi temperatūra 161-163°C, turi 73,9% N-(fosfonometil)-glicino. Išeiga 99,95%. Būdingos absorbcijos juostos FT-IR spektre, cm^{-1} : 1660, 1600, 1553, 1545, 1075, 513, 475; būdingos kristalinės gardelės plokštumų reikšmės, išmatuotos rentgeno spindulių difrakcijos metodu: 11,0, 9.06, 5.94, 5.54, 4.13, 3.71 (α -tipo kristalai).

25
30

I.2 Pvz.

100 g (0,59 molio) N-(fosfonimetil)-glicino kambario temperatūroje veikiami 35 g (0,59 molio) izopropilamino 400 ml absoliutaus etanolio. Suspensija pašildoma iki 49°C, po to virinama su grįžtamu šaldytuvu pusę

35

valandos, šildant iki 78°C. Atšaldžius iki kambario temperatūros, nufiltravus ir išdžiovinus, gaunama 129,0 g (0,57 molio kristalinės N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamino druskos. Produktas nehigroskopinis, gerai tirpstantis vandenyje. Lyd. temp. 161-162°C. Turi 74% N-(fosfonometil)-glicino. Išeiga 99,9%. Būdingos absorbcijos juostos FT-IR spektre cm⁻¹: 1660, 1600, 1553, 1545, 1075, 513, 475: būdingos kristalinės gardelės plokštumų reikšmės, išmatuotos rentgeno spindulių difrakcijos metodu; 11.0, 9.06, 5.94, 5.54, 4.13, 3.71 (α-tipo kristalai).

Naudojant I.2 pavydžio metodiką gaunami tokie rezultatai:

Pvz..	aminas	tirpiklis	fmg* drus- ka, g lyd.temp.°C	išeiga, %	fmg*, %
I.3	izopropil-	n.propanolis	130,7 159-160	99,9	74
I.4	izopropil-	n.butanolis	129,33 159-160	99,91	74
I.5	izopropil-	n.amilo alkoholis	123,7 158-159	98,7	73,4
I.6	izopropil-	dimetil- formamidas	115,1 148-153	98	73,0

* = N-(fosfonometil)-glicinas

I.7 Pvz.

20

200 g (1,18 molio) N-(fosfonometil)-glicino reaguoja su 140 g 2,37 molio) izopropilamino 600 ml etanolio, ir reakcijos mišinys, kurio temperatūra pakyla iki 58°C dėl reakcijos šilumos, toliau virinamas su grįžtamu šaldytuvu pusę valandos. Atšaldžius, nugarinus ir nufiltravus gaunama 335,8 g (1,17 molio) šviesių

25

kristalų N-(fosfonometil)-glicino di-(monoizopropilamino) druskos. Produktas lengvai tirpsta vandenyje, lyd. t. 145-150°C. Turi 57,5% N-(fosfonometil)-glicino.

5 170 g (0,59 molio) N-(fosfonometil)-glicino di-(monoizopropilamino) druskos veikiamą 100 g (0,59 molio) N-(fosfonometil)-glicino 400 ml etanolio, virinama su grįžtamu šaldytuvu pusę valandos, ir panaši į pieną suspensija nufiltruojama, atšaldžius iki
10 kambario temperatūros. Gautas produktas, išdžiovinus, duoda 269,2 g (1,18 molio) N-fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos, lyd. temp. 158-160°C. Produktas nehigroskopinis ir turi 74% N-fosfonometil)-glicino.

15

I.8 Pvz.

I 1 m³ talpos autoklavo indą su 400 l etanolio pridedama 100 kg N-(fosfonometil)-glicino. Nuolat
20 maišant, azoto atmosferoje į mišinį, kurio temperatūra yra 20°C pridedama 35 kg izopropilamino. Mišinys išyla iki 45°C, po to jis pašildomas iki virimo temperatūros ir virinamas su grįžtamu šaldytuvu vieną valandą. Atšaldžius iki 20°C, nucentrifuguojama N-(fosfono-
25 metil)-glicino mono-izopropilamino druska, kuri praplaunama 30 l etanolio ir po pakartotinio centrifugavimo išdžiovinama. Praplovimas sujungiamas su motininio sluoksniu.

30 Gaunama 130,1 kg N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos. Ji turi 74% N-(fosfonometil)-glicino. Produktas nehigroskopinis, lengvai tirpstantis vandenyje. Lydymosi temperatūra 153-156°C.

35

I.9 Pvz.

181 g (1 molis) (3-amino-3-karboksilpropil)metanfosfininės rūgšties kambario temperatūroje reaguoja su 59 g (1 moliu) izopropilamino 300 ml metanolio. Mišinys 30 min. virinamas su grįžtamu šaldytuvu 65°C temperatūroje, atšaldomas, nufiltruojamas ir kristalai išdžiovinami. Gaunama 232 g (3-amino-3-karboksilpropil)metanfosfininės rūgšties mono-izopropilamonio druskos, kuri yra nehigroskopinė, lengvai tirpsta vandenyje: lydosi 203-203,5°C temperatūroje, turi 75% (3-amino-3-karboksipropil)-metanfosfininės rūgšties. Išeiga 97%.

Būdingos absorbcijos juostos, FT-IR spektre yra 1640, 1601, 1530, 1138, 1037, 750 ir 471 cm⁻¹.

I.10 Pvz.

181 g (1 molis) (3-amino-3-karboksilpropil)metanfosfininės rūgšties kambario temperatūroje reaguoja su 59 g (1, 0 molio) izopropilamino 800 ml etanolio. Mišinys 30 min. virinamas su grįžtamu šaldytuvu, atšaldomas, nufiltruojamas ir kristalai išdžiovinami.

Gaunama 235,2 g (3-amino-3-karboksilpropil)metanfosfininės rūgšties mono-izopropilamonio druskos, kuri yra nehigroskopinė, lengvai tirpsta vandenyje, lydosi 199-203°C temperatūroje, turi 74% (3-amino-3-karboksilpropil)-metanfosfininės rūgšties. Išeiga 98%.

I.11 Pavyzdys

30

181 g (1 molis) (3-amino-3-karboksilpropil)-metanfosfininės rūgšties kambario temperatūroje reaguoja su 17 g (1 moliu) amoniako (prieš tai ištirpinto metanolyje 0°C temperatūroje. Mišinys spontaniškai išyla iki 35°C ir po to virinamas su grįžtamu šaldytuvu 30 min 65°C temperatūroje, atšaldomas, nufiltruojamas ir kristalai išdžiovinami. Gaunama 193 g (3-amino-3-karboksilpro-

35

pil)metanfosfininės rūgšties amonio druskos, kuri yra nehigroskopiška, lengvai tirpsta vandenyje, lydosi 207-209°C temperatūroje, turi 90% (3-amino-3-karboksilpropil)metanfosfininės rūgšties. Išeiga 97,5%.

5

I.12 Pavyzdys

169,1 g (1 molis) 100% N-fosfonometil)-glicino ir 59,11 g (1 molis) 100% švarumo izopropilamino reaguoja 700 ml absoliutaus etanolio kambario temperatūroje. Suspensija virinama su grįžtamu šaldytuvu 30 min. atšaldoma iki kambario temperatūros ir nufiltruojama.

15 Gaunama 216,78 g (0.95 molio) N-fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos. Produktas yra kristalinis, nehigroskopinis, lengvai tirpsta vandenyje, lydosi 161-163°C temperatūroje. Būdingos absorbcijos juostos FT-IR spektre cm^{-1} : 1660, 1600, 1553, 1545, 1075, 613, 475. Būdingos kristalinės gardelės plokštumų reikšmės, išmatuotos rentgeno spindulių difrakcijos metodu: 11.0, 9.06, 5.94, 5.54, 4.13, 3.71. (α tipo kristalai). (Fig. 1,3,6).

I.13 Pavyzdys

25

Reagentai kaip I.12 pvz. reaguoja 70 ml distiliuoto vandens, iš lėto pridedant izopropilaminą. Gautas tirpalas šildomas 1 valandą 100°C temperatūroje, po to atšaldomas iki kambario temperatūros, kristalai nufiltruojami ir išdžiovinami. Gaunama 228,20 g (1 molis) N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos. Produktas nehigroskopinis, lengvai tirpsta vandenyje: lydymosi temperatūra 147-153°C (β tipo kristalai).

35

Būdingos absorbcijos juostos FT-IR spektre cm^{-1} : 1645, 1594, 1541, 1066, 500 ir 455 cm^{-1} , būdingos kristalinės

gardelės plokštumų reikšmės, išmatuotos retgeno spindulių difrakcijos metodu: 7.00, 4.83, 4.47, 3.35, ir 2.815. (Fig. 2.4).

5 I.14 Pavyzdys

10 Produktas, gautas pagal pvz. I.12, virinamas su grįžtamu šaldytuvu 2x0.5 valandos 700 ml absoliutaus etanolio: atšaldomas kambario temperatūroje, nufiltruojamas ir išdžiovinamas. Gaunama 220 g N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamino druskos. Produktas nehigroskopinis, lengvai tirpsta vandenyje: lydymosi temperatūra 148-154°C (β tipo kristalai).

15 I.15 Pavyzdys

16.9 g (0,1 molio) N-(fosfonometil)-glicino maišoma 40 ml absoliutaus etanolio. Pridėjus 11,9 g (0,1 molio) izopropilamino acetato šildoma iki 80°C 30 min.
20 Atšaldžius iki kambario temperatūros kristalai nufiltruojami, praplaunami etanolio ir išdžiovinami. Kristalinė N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druska nehigroskopinė; lengvai tirpata vandenyje: lydymosi temperatūra 154-157°C (β tipo kristalai).
25 Išeiga 96,9%. Turi 73,8% N-(fosfonometil)-glicino.

I.16 Pavyzdys

30 Pakartojamas procesas kaip I.15 pvz., skirtumas tas, kad panaudojama 14,87 g (0,125 molio) izopropilamino acetato. Gaunama 21,6 g kristalinės N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamino druskos. Produktas nehigroskopinis, lengvai tirpsta vandenyje, lydymosi temperatūra 153-157°C (β tipas). Išeiga 95%. Turi 74,1%
35 N-(fosfonometil)-glicino.

I.17 Pavyzdys

20 ml vandens išmaišoma 16,9 g N-(fosfonometil)-glicino ir pridedama 11,9 g izopropilamino acetato. Po kurio
5 laiko tirpalas pasidaro skaidrus ir tuomet išpilamas ant laikrodžio stiklo. Laikant kambario temperatūroje, vanduo išgaruoja ir gaunama 22,8 g kristalinės N-(fosfonometil- glicino mono-izopropilamonio druskos. Produktas nehigroskopinis, lengvai tirpsta vandenyje;
10 lydymosi temperatūra 148-156°C (β tipas). Turi 74,1% N-(fosfonometil)-glicino.

I.18 Pavyzdys

15 30 ml metanolio išmaišoma 16,9 g n-(fosfonometil)-glicino ir pridedama 9,1 g dimetilamino formiato. Dirbant kaip aukščiau minėtuose pavyzdžiuose, gaunama 21,31 g kristalinės N-(fosfonometil)-glicino mono-(dimetilamonio) druskos. Produktas nehigroskopinis,
20 lengvai tirpsta vandenyje, lyd. temp. 118-124°C. Turi 78,3% N-(fosfonometil)glicino.

I.19 Pavyzdys

25 16,9 g n-(fosfonometil)-glicino veikiama kaip pvz. I.18 11,9 g etilamino propionato 30 ml izopropanolio. Gaunama 19,9 g kristalinės N-(fosfonometil)-glicino mono-etilamonio druskos. Produktas nehigroskopinis, lengvai tirpsta vandenyje, lydymosi temperatūra 131-
30 137°C. Išėiga 93.1%. Turi 77,9% N-(fosfonometil)-glicino.

I.20 Pavyzdys

35 360 g (2,13 molio). N-(fosfonometil)-glicino kambario temperatūroje veikiama 126 g (2,13 molio) izopropilamino 100 ml vandens. Mišinio temperatūra

pasiekia beveik 100°C per 1 val; mišinys vėl atšaldomas iki kambario temperatūros ir, palaikius 2 val. nuosėdos nufiltruojamos. Produktas higroskopinis. Jis 2 kartus ekstrahuojamas, užpylus po 200 ml absoliutaus etanolio,
5 nufiltruojamas ir išdžiovinamas.

Gaunama 476,0 g N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos. Lyd. intervalas $150-154^{\circ}\text{C}$, lengvai tirpsta vandenyje, nehigroskopinė; išeiga 98%. Turi 74%
10 N-(fosfonometil)-glicino.

I.21 Pavyzdys

Atliekama reakcija kaip I.20 pvz., skirtumas tas, kad pašalinamas išgarinant, o su likusia kieta higroskopine druska toliau dirbama kaip nurodyta aukščiau. Gaunama
15 485,6 g N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos. Lydymosi temperatūra $150-155^{\circ}\text{C}$, lengvai tirpsta vandenyje, nehigroskopinė; išeiga 99,9%. Turi
20 73,8 5 N-(fosfonometil)-glicino.

I.22 Pavyzdys

Atliekama reakcija, kaip I.20 pvz., skirtumas tas, kad gautas vandeninis tirpalas išdžiovinamas išgarinant, o su likusia kieta higroskopine druska dirbama kaip nurodyta aukščiau. Gauta N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druska turi lydymosi temperatūrą $148-152^{\circ}\text{C}$, lengvai tirpsta vandenyje, nehigroskopinė.
25 Išeiga 99%. Turi 73,9% N-(fosfonometil)-glicino.
30

I.23 Pavyzdys

360 g (2,13 molio) N-(fosfonometil)-glicino reaguoja
35 kambario temperatūroje su 252 g (4,3 molio) izopropilamino 100 ml vandens. Pridedama 360 g N-(fosfonometil)-glicino ir reakcijos mišinys šildomas 1

valandą žemiau 100°C . Atšaldžius, tirpalas filtruojamas. Higroskopinis produktas du kartus ekstrahuojamas, užpylus po 200 ml absoliutaus etanolio, filtruojamas ir džiovinamas. Gaunama 962 g N-
 5 (fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos. Lydymosi intervalas $154-157^{\circ}\text{C}$ lengvai tirpsta vandeny, nehigroskopinė. Išeiga 99%. Turi 74% N-(fosfonometil)-glicino.

10 I.24 Pavyzdys

360 g N-(fosfonometil)-glicino reaguoja su 126 g izopropilamino 100 ml vandens kambario temperatūroje. Produktas nusodinamas, pridėjus 500 ml absoliutaus
 15 etanolio, nuosėdos išdžiovinamos ir gaunama 480 g N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos. Lydymosi temperatūra $148-152^{\circ}\text{C}$, lengvai tirpsta vandenyje, nehigroskopinė; išeiga 99%. Turi 73,9% N-(fosfonometil)-glicino.

20

I.25 Pavyzdys

Atlikus reakciją kaip I.24 pvz. ir pašildžius vandeninį reakcijos mišinį 100°C temperatūroje 1 valandą, gau-
 25 namas panašus į aliejų mišinys, kuris 24 val džiovinamas kambario temperatūroje eksikatoriuje, užpildytame fosforo pentoksidu arba kalcio chloridu. Po to ekstrahuojama 96% etanolio, džiovinama ir gaunama 242,5 N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos.
 30 Lydymosi temperatūra $154-157^{\circ}\text{C}$, lengvai tirpsta vandenyje, nehigroskopinė; išeiga 99%. Turi 74% N-(fosfonometil)-glicino.

I.26 Pavyzdys

35

Reakcija atliekama kaip I.25 pvz. Prie panašaus į aliejų reakcijos mišinio pridedama 2 g N-(fosfono-

metil)-glicino di-izopropilamonio druskos, ko pasekoje, po 10 min. maišymo, iškrenta N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druska. Balta druska filtruojama, ekstrahuojama 500 ml absoliutaus etanolio kambario temperatūroje, vėl nufiltruojama ir išdžiovinama. Gaunama 480 g N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos. Lyd. temperatūra 147-152°C, lengvai tirpsta vandenyje, nehigroskopinė; išeiga 99%. Turi 73,6% N-(fosfonometil)glicino.

I.27 Pavyzdys

36 g (0,21 molio) N-(fosfonometil)-glicino veikiamą 12,6 g (0,21 molio) izopropilamino 100 ml benzilo alkoholio kambario temperatūroje. Suspensija išsyla iki 55°C ir po to pašildoma 30 min 100°C temperatūroje, atšaldoma ir filtruojama. Išdžiovinus, gaunama 40,2 g (0,18 molio) kristalinės N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos. Produktas nehigroskopinis, lengvai tirpsta vandenyje; lyd. temp. 158-159°C. Aktyvus ingredientas turi 73,6% N-(fosfonometil)-glicino. Išeiga 83%.

I.28 Pavyzdys

36 g (0,21 molio) N-(fosfonometil)-glicino reaguoja su 12,6 g (0,21 molio) izopropilamino 100 ml propilenglikolio prie 10°C. Reakcijos mišinys išsyla iki beveik 50°C, po to šildoma pusę valandos 98°C temperatūroje. Išlaikius 24 val. kamb. temperatūroje, kristalai nufiltruojami. Išdžiovinus, gaunama 26,3 g (0,11 molio) N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos. Produktas nehigroskopinis, lyd. temp. 145-147°C, turi 73,5% N-(fosfonometil)-glicino. Išeiga 54%.

II Kompozicijos

II.1 Pavyzdys

5 Mišinys iš 0,5 g etoksilinto nonilfenolio ir 2,84 g
alkilamino kambario temperatūroje ištirpinamas 40 ml
etanolio. Po to, kai pridedama N-(fosfonometil)-glicino
mono-izopropilamonio druska, pagaminta kaip 1.2 pvz.
tirpalas homogenizuojamas ir etanolis išgarinamas.
10 Gaunama 63,3 g produkto, kuris turi 69,6% N-
(fosfonometil)-glicino, yra nehigroskopinis ir lengvai
tirpsta vandenyje.

II.2 Pavyzdys

15 Iš pagalbinių medžiagų - 1,1 g etoksilinto nonil-
fenolio, 6,39 g etoksilinto alkilamino, 12,69 g
etoksilinto riebiojo amino ir 9,28 g riebiojo alkoholio
ir poliglikolio eterio - paruošiama suspensija 30 ml
20 etanolio. Pridedama 60 g N-(fosfonometil)-glicino mono-
izopropilamonio druskos, pagamintos kaip I.3 pvz, ir
suspensija homogenizuojama, idėjus 4,4 g karbamido.
Išgarinus etanolį, gaunama 93 g produkto, turinčio
47,8% N-(fosfonometil)-glicino, nehigroskopinio ir
25 lengvai tirpstančio vandenyje.

II.3 Pavyzdys

30 Iš pagalbinių medžiagų - 1,53 g etoksilinto
nonilfenolio, 3,89 g etoksilinto alkilamino, 7,92 g
etoksilinto riebiojo amino ir 5,97 g izotridekanol-
poliglikolio eterio-paruošiama suspensija 30 ml
metanolio. Pridedama 60 g N-(fosfonometil)-glicino
mono-izopropilamonio druskos, pagamintos kaip I.1 pvz,
35 ir suspensija homogenizuojama, pridėjus mišinį iš 2,78
g kalio chlorido, 0,03 g 1-naftilacto rūgšties ir 0,08
g boro rūgšties. Išgarinus alkoholi, gaunama 82 g

produkto, turinčio 53,8% N-(fosfonometil)-glicino, nehigroskopinio ir lengvai tirpstančio vandenyje.

II.4 Pavyzdys

5

85 g N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos, pagamintos kaip I.2 pvz. homogenizuojama su 40 g priedo Hyspray tirpalu 60 ml etanolio. Išgarinus alkoholi, gaunama 125 g produkto, kuris yra nehigroskopinis, lengvai tirpstantis vandenyje ir turi 50,4% N-(fosfonometil)-glicino.

II.5 Pavyzdys

15 Naudojama metodika kaip I.11 pvz, skirtumas tas, kad papildomai prie suspensijos pridedama 10 g priedo Lauropal-X. Gaunamas produktas, analogiškas II.1 pvz., su tokia pačia išeiga.

20 II.6 Pavyzdys

Naudojama I.12 pvz. metodika, skirtumas tas, kad i suspensiją pridedama ~~dar~~ 50 g amonio hidrokarbonato ir vietoje 30 g panaudojama 50 g priedo Hyspray. Gaunama 25 195 g nehigroskopinio, lengvai tirpstančio vandenyje produkto, turinčio 32,3 % N-(fosfonometil)-glicino.

II.7 Pavyzdys

30 Taikoma II.4 pvz. metodika, skirtumas tas, kad panaudojama 80 g Hyspray ir 10 g Lauropal-X priedų 100 ml etanolio ir 85 g N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos, pagamintos kaip I.2 pvz., ir i suspensiją pridedama 70 g amonio hidrokarbonato bei 50 35 g amonio sulfato.

Gaunama 295 g nehigroskopinio, lengvai tirpstančio vandeny produkto, turinčio 21,3% N-(fosfonometil)-glicino.

5 II.8 Pavyzdys

Taikoma II.7 pvz. metodika su tokiu skirtumu: Hyspray priedo kiekis yra 50 g, naudojama 100 ml etanolio ir pridėdama 50 g amonio sulfato. Gaunama 695 g produkto, 10 kuris yra nehigroskopinis, lengvai tirpsta vandenyje ir turi 9% N-(fosfonometil)-glicino.

II.9 Pavyzdys

15 Priedai - 0,2 g etoksilinto nonilfenolio ir 1,2 g etoksilinto alkiilamino - kambario temperatūroje ištirpinami 10 ml etanolio. Tirpalas homogenizuojamas, pridėjus 24 g (0.1 molio) (3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties mono-izopropilamonio druskos, ir etanolis 20 išgarinamas. Gaunama 25,3 g nehigroskopinio produkto, kuris lengvai tirpsta vandenyje ir turi 71% (3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties mono-izopropilamonio druskos.

25 II.10 Pavyzdys

Priedai - 0,2 g etoksilinto nonilfenolio ir 7,3 g etoksilintos riebiosios rūgšties - sumaišoma su 5 ml etanolio. Gauta suspensija homogenizuojama su 24 g (0,1 30 molio) (3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties mono-izopropilamonio druskos, pagamintos kaip pvz. I.11, ir etanolis išgarinamas. Gaunama 31,4 g nehigroskopinio produkto, kuris lengvai tirpsta vandenyje ir 35 turi 57,6% (3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties mono-izopropilamonio druskos.

II.11 Pavyzdys

0,2 g etoksilinto nonilfenolio ir 1,2 g etoksilinto
alkilamino sumaišoma su 8 ml etanolio. Gauta suspensija
homogenizuojama su 19,8% (0,1 molio) (3-amino-3-kar-
boksipropil)metanfosfininės rūgšties amonio druskos
pagamintos kaip II.8 pvz, ir alkoholis išgarinamas.
Gaunama 21,1 g nehigroskopinio produkto, kuris lengvai
tirpsta vandenyje ir turi 85% (3-amino-3-karboksil-
propil)metanfosfininės rūgšties amonio druskos.

II.12 Pavyzdys

0,2 g etoksilinto nonilfenolio, 1,2 g etoksilinto
alkilamino ir 6 g etoksilinto riebiojo amino sumaišoma
su 8 ml etanolio. Gauta suspensija homogenizuojama su
20 g (0,1 molio) (3-amino-3-karboksipropil)metanfos-
fininės rūgšties amonio druskos, pagamintos kaip I.11
pvz. Dirbant kaip aukščiau aprašyta, gaunama 26,1 g
produkto, analogiško aukščiau paminėtam. Produktas turi
65% (3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties
ir toliau minimas, sutrumpintai, kaip "acmpa".

Taikant minėtus metodus, paruošiamos sekančios kompo-
zicijos: Norint, tirpūs vandenyje produktai ir kieti
produktai, kurie sugeba susidreškinti arba disperguotis,
gali būti susmulkinami malūnuose arba kitomis
priemonėmis tinkamai susmulkinami.

Pvz.	acmπα- druska	acmπα- kie- kis,%	Priedai,%			
			etoksilin. nonilfe- nolis	etoksilin. rieb. aminas	amonio sulfatas	polialkok- sil. rieb. alkoholis
II.13	izopropil	98	2			
II.14	izopropil	84	1	15		
II.15	amonio	98	2			
II.16	amonio	80	2	18		
II.17	izopropil	84	1	10	5	
II.18	amonio	68	1	10	21	1

II.19 Pavyzdys

(3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties izopropilamino druska	33%
N-(fosfonometil)-glicino izopropilamino druska	65%
Etoksilintas nonilfenolis	1%
Polialkoksilintas riebusis alkoholis	1%

5

II.20 Pavyzdys

(3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties amonio druska	33%
N-(fosfonometil)-glicino amonio druska	65%
Etoksilintas nonilfenolis	1%
Polialkoksilintas riebusis alkoholis	1%

II.21 Pavyzdys

10

(3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties izopropilamino druska	26%
N-(fosfonometil)-glicino izopropilamino druska	53%
Etoksilintas nonilfenolis	1%
Amonio sulfatas	20%

II.22 Pavyzdys

(3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties amonio druska	26%
N-(fosfonometil)-glicino amonio druska	53%
Etoksilintas nonilfenolis	1%
Amonio, sulfatas	20%

II.23 Pavyzdys

(3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties izopropilamino druska	55%
Etoksilintas riebusis aminos	18%
Imazaprilo izopropilaminas	27%

5

II.24 Pavyzdys

(3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties amonio druska	55%
Etoksilintas alkilfenolis	27%
Imazapril-amonis	27%

II.25 Pavyzdys

10

(3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties amonio druska	54%
Etoksilintas riebusis aminos	19%
Imazapril-amonis	27%

II.26 Pavyzdys

(3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties izopropilamino druska	32%
Etoksilintas alkilaminas	4%
2,2-D-izopropilamino druska	64%
Etoksilintas nonilfenolis	1%

15

II.27 Pavyzdys

(3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties izopropilamino druska	30%
Polialkoksilintas riebusis alkoholis	20%
Triazinas	30%
Silicio dioksidas	5%
Amonio sulfatas	15%

II.28 Pavyzdys

5

(3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties amonio druskos	30%
Polialkoksilintas riebusis alkoholis	15%
Triazinas	30%
Amonio sulfatas	25%

II.29 Pavyzdys

(3-amino-3-karboksipropil)metanfosfininės rūgšties amonio druska	68%
Oksifluorofenas	14%
Etoksilintas nonilfenolis	1%
Polioksietilinta riebioji rūgštis	5%
Amonio sulfatas	5%
Silicio dioksidas	5%

10 II.30 Pavyzdys

15 Su 1 kg kompozicijos, pagamintos kaip minėtuose pvz., yra užpildoma kapsulė (maišas), kurios dydis pakankamas, kad sutalpintų tą kiekį. Kapsulė pagaminta iš polivinilalkoholio, plastifikuoto polivalentiniu alkoholiu. Kapsulė yra keturkampės formos ir uždaryta iš trijų pusių. Miltelių, pagamintų kaip minėta pavyzdžiuose, savybės tokios, kad užpildyti kapsulę nesunku. Po to kapsulės užlydomos.

Po laikymo (sandėliuose) ir pristatymo į panaudojimo vietą kapsulės įmetamos į reikiamą kiekį vandens, intensyviai maišant. Polimerinis apvalkalas išnyksta per 2 min. o herbicidinis sąstatas tuomet pilnai išsistirpsta arba disperguojasi vandenyje ir gaunama kompozicija, kuri tiesiogiai gali būti panaudota laukuose.

10 Sekančiuose pavyzdžiuose aprašomos įvairios tirpios vandenyje arba drėkinamos vandeniu kietos kompozicijos. Aktyviajam ingredientui - nehigroskopinei N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskai toliau naudojamas sutrumpinimas "kieta glifosato mono-
15 ipa druska".

II.31 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	98%
Etoksilintas nonilfenolis	2%

20 II.32 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	95%
Etoksilintas nonilfenolis	1%
Etoksilintas alkilaminas	4%

II.33 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	80%
Etoksilintas nonilfenolis	2%
Etoksilintas riebusis aminas	18%

25

II.34 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	77%
Etoksilintas nonilfenolis	1%

Etoksilintas alkilaminas	7%
Etoksilintas riebusis aminos	10%
Karbamidas	5%

II.35 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	60%
Etoksilintas nonilfenolis	1%
Etoksilintas alkilaminas	7%
Etoksilintas riebusis aminos	10%
Polialkoksilintas riebusis alkoholis	2%
Amonio sulfatas	20%

5 II.36 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	70%
Etoksilintas nonilfenolis	1%
Etoksilintas alkilaminas	4%
Amonio sulfatas	20%
Silicio dioksidas	5%

II.37 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	68,00%
Etoksilintas nonilfenolis	2,00%
Etoksilintas alkilaminas	4,50%
Etoksilintas riebusis aminos	9,60%
Izo-tridecilalkoholio ir poliglikolio eteris	7,30%
KCl	3,45%
1-naftilacto rūgštis	0,05%
Boro rūgštis	0,10%

10

II.38 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	50%
2,4-D-izopropilamonio druska	32%
Etoksilintas nonilfenolis	1%

Etoksilintas alkilaminas	4%
Amonio sulfatas	8%
Silicio dioksidas	5%

II.39 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	40%
Glufosinato mono-ipa druska	7%
Etoksilintas nonilfenolis	2%
Natrio-lignino sulfonatas	3%
Amonio sulfatas	33%
Silicio dioksidas	5%
Kaolinas	10%

5 II.40 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	40%
Dimetipinas	7%
Etoksilintas nonilfenolis	2%
Natrio-lignino sulfonatas	3%
Amonio sulfatas	33%
Silicio dioksidas	5%
Kaolinas	10%

II.41 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	50%
Oksifluorofenas	4%
Etoksilintas nonilfenolis	2%
Natrio lignino sulfonatas	3%
Silicio dioksidas	16%
Kaolinas	20%

10

II.42 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	40%
Etoksilintas nonilfenolis	1%

Etoksilintas alkilaminas	4%
Etoksilintas riebusis aminos	15%
Amonio sulfatas	30%
Kaolinas	10%

II.43 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	80%
ATPLUS 411	19%
Polialkoksilintas riebusis alkoholis	1%

5 II.44 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	40%
Glufosinato amonio druska	20%
Etoksilintas nonilfenolis	1%
Etoksilintas alkilaminas	4%
Amonio sulfatas	35%

II.45 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	0,1%
Amonio sulfatas	80,05
Etoksilintas nonilfenolis	1,0%
Etoksilintas riebusis aminos	18,9%

10

II.46 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	99%
Etoksilintas nonilfenolis	1%

II.47 Pavyzdys

15

Kieta glifosato mono-ipa druska	1%
Dissovet S	99%

II.48 Pavyzdys

Kieta glifosato mono-ipa druska	1%
Amonio sulfatas	70%
Amonio nitratas	28%
Polialkoksilintas riebusis alkoholis	1%

II.49 Pavyzdys

5

Kieta glifosato mono-ipa druska	99,9%
Polialkoksilintas riebusis alkoholis	0,1%

II.50 Pavyzdys

10 68 g N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos, 3 g 3,6 -dichlor-2-piridin-2-karboninės rūgšties. 10 g ligninsulfo rūgšties kalio druskos, 1 g oleilmetiltauro rūgšties natrio druskos, 4 g polioksilinto nonilfenolio, 4 g polietanalkilamino ir 10 g sintetinio silicio dioksido susmulkinama iki 7-15 µm

15 dalelių dydžio. Gaunami drėkstantys milteliai, kurie turi 50% N-(fosfonometil)-glicino ir 17,5% metribezino ir gali būti panaudoti žinomą būdu.

II.51 Pavyzdys

20

68 g N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos, 10 g 2,3-dihidro-5,6-dimetil-1,4-ličio-1,1, 4,4-tetroksido, 3 g polietoksilinto nonilfenolio, 7 g polietoksilinto riebalinės rūgšties amino, 7 g

25 ligninsulfo rūgšties kalio druskos ir 5 g sintetinio silicio dioksido susmulkinami (sutrunami) iki norimo dydžio ir gaunamas skopinis produktas, tinkamas naudoti žemės ūkyje.

30

II.52 Pavyzdys

68 g N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio
druskos, 8,75 g 4-amino-3-metilmerkaptio-6-tret-butyl-
5 1,2,4-triazino, 5 g ligninsulfo rūgšties kalio druskos,
5 g polietoksilinto nonilfenolio, 1 g oleiltauro
rūgšties natrio druskos ir 12,25 g Aerosilo
susmulkinami (sutrunami) iki 7-15 μ m dydžio dalelių.
Gauti milteliai yra nehigroskopiniai, turi 50% N-
10 (fosfonometil)-glicino. Iš jų gali būti pagamintos
suspensijos, skirtos naudoti žemės ūkyje.

III. ANALITINIAI BANDYMAI

15 III.1 Laisvo byrėjimo bandymai

Sudarant kompozicijas, kurios skirtos naudoti vandenyje
tirpiose kapsulėse pagal mūsų išradimą, yra būtina
išbandyti produktų laisvą išbyrėjimą kad išaiškinti, ar
20 jie tinka šiam tikslui.

Piltuvėlis, turintis 2 cm pločio atvirą kanalą,
užpildomas 100 g siūlomos nehigroskopinės druskos ir
nustatomas laiko tarpas, per kurį produktas laisvai
25 išbyra. Gerai byrantiesiems milteliams ir pan., kurių
byrėjimo savybės laikomos geromis, tai turi įvykti per
10 sek. I lentelėje parodyti rezultatai, gauti su kai
kuriais siūlomais produktais.

30 **Lentelė I**

Pavyzdys	Išbyrėjimo laikas (sek)
II.31	4,0
II.32	2,0
II.33	4,0
II.34	2,0
II.35	1,5

Pavyzdys	Išbyrėjimo laikas (sek)
II.36	2,0
II.37	7,0
II.38	5,0
II.39	5,0
II.40	9,5
II.41	7,2
II.42	4,5
II.43	4,0
II.44	3,0
II.12	5,0
II.13	5,0

III.2 Rentgeno spindulių difrakcijos bandymai

5 Buvo ištirtos šios įvairios N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskos, gautos pagal nurodytą pavyzdžių metodiką:

II lentelė

Pavyzdys	Naudotas tirpiklis	Nustatytas kristalų tipas
I.12	abs. etanolis	α
I.1	96% etanolis	α
I.13	vanduo	β
-	metanolis/dietilo eteris*	β

10

* - šviežiai pagamintas

15 Metodika: Bandymai atlikti, panaudojant HZB-4/C tipo X-spindulių difraktometrą. Radiacijos šaltinis: CoK_α $\lambda=1,79 \text{ \AA}$ (Co vamzdelis 30 keV 12 mA⁰ Fe filtras). Goniometro sensoriaus greitis 1⁰/min. Pavyzdžio laikiklis pagamintas iš Al.

Pavyzdžių paruošimas ir išbandymas visą laiką buvo tokie patys. Remiantis rentgenogramomis buvo apskaičiuotos gardelės d lygio reikšmės, ir jų sąlyginiai intensyvumai parodyti III lentelėje. Kai kurios rentgenogramos taip pat parodytos Fig. 4 ir 5.

Rezultatai parodo, kad pavyzdžiai turi dvi skirtingas struktūras, kurios buvo pažymėtos II lentelėje kaip kristalų tipai α ir β .

Lentelė II

Abs. etanolis		96% etanolis		Metanolis- dietilo eteris		Vanduo	
dA^0	I/I_0	dA^0	I/I_0	dA^0	I/I_0	dA^0	I/I_0
11,0	100	11,0	100	7,03	100	7,00	100
9,06	47	9,09	45	4,83	16	4,83	13
7,41	13	7,39	14	4,56	19	4,54	29
5,94	42	5,95	43	4,48	46	4,47	43
5,54	38	5,56	46	4,27	23	4,26	29
		5,38	9	4,17	46	4,17	33
4,98	12	5,0	15	4,06	37	4,05	40
4,85	33	4,86	37	3,937	48	3,937	49
4,55	9	4,56	10	3,831	65	3,820	76
		4,37	11	3,621	6	3,62	7
4,298	9	4,30	9	3,527	55	3,515	48
4,13	83	4,13	94	3,358	21	3,351	20
		4,08	31	3,327	18	3,30	19
4,01	58	4,01	48	3,198	10	3,195	9
3,82	14	3,83	15	3,140	39	3,136	34
3,782	15	3,79	12	2,917	37	2,912	28
3,710	51	3,71	56	2,821	4	2,815	6
		3,59	6	2,739	11	2,737	8
3,48	10	3,488	11	2,654	6	2,650	6
3,403	29	3,403	24	2,547	7	2,545	10
3,295	9	3,293	9	2,502	6	2,502	8

Abs. etanolis		96% etanolis		Metanolis- dietilo eteris		Vanduo	
dA ⁰	I/I ₀	dA ⁰	I/I ₀	dA ⁰	I/I ₀	dA ⁰	I/I ₀
3,257	17	3,259	16	2,421	12	2,420	18
3,189	29	3,191	34	2,35	21	2,405	11
3,035	7	3,037	6			2,34	15
2,985	6	2,983	6				
2,929	7	2,932	7				
		2,909	6				
2,790	10	2,789	10				
		2,688					
2,502	18	2,502	24				

III.3 Tirpumo bandymai

III.3.1 pavyzdys

5

IV lentelė iliustruoja kai kurias N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskų tirpumo reikšmes, kuo remiantis mūsų siūlomas gavimo būdas gali būti praktiškai realizuotas. Mūsų gavimo būduose galima naudoti visus tuos tirpiklius, kurie pasižymi žymiu tirpumo skirtumu tarp druskų ir produktų, kurie turi būti išskirti.

10

IV lentelė

15

TIRPUMAS, g/l

Tirpiklis	mono-IPA* druska	di-IPA* druska	Glifosatas**
vanduo	1470	1980	12
metanolis	56	570	<0,3
etanolis			0,2
n-propanolis	0,7	170	<0,5
i-propanolis			<0,5
n-butanolis	0,1	35	

Tirpiklis	mono-IPA*	di-IPA*	Glifosatas**
	druska	druska	
benzilo alkoholis	0,5	420	<0,2
propilen-glikolis	184,0	244	<0
dimetil-formamidas	1,8	22	<0,2
benzenas	<0,1	<0,1	<0,1
izopropilaminas	<0,1	<0,1	

* = izopropilaminas

** = N-(fosfonometil)-glicinas

5 III.32 pavyzdys

Žemiau duotos reikšmės gali būti panaudotos įvertinant geriausią tirpiklį, kurį reikia naudoti (3-amino-3-karboksilpropil)metanfosfininės rūgšties atvejui.

10

Lentelė V

TIRPUMAS, g/l (25°C)

Tirpiklis	mono-amonio druska	mono-ipa druska	glufosinatas
vanduo	2000	1150	99
metanolis	14	260	23
etanolis	4	5	9
n-propanolis	6	5	9
i-propanolis	10	4	12
benzilo alkoholis	9	300	9
propilenglikolis	9	280	21
dimetilformamidas	10	8	12
benzenas	-	-	7

III.4 Drėgnumo padidėjimas

III.4.1.

- 5 Pavyzdžiai buvo išlaikomi atviruose konteineriuose esant 60% drėgnumui ir 25°C temperatūroje. Rezultatai parodyti VI lentelėje.

VI lentelė

10

Druska	Dienos					
	1	2	7	14	30	90
N-(fosfonometil)-glicino* mono-izopropilamonio druska	0,1%	0,1%	0,1%	0,1	%0,1%	0,1%
N-(fosfonometil)-glicino di- izopropilamonio druska**	13,0%	14,5%	16,1%	18,8%	19,2%	30,9%

Išvaizda:

- 15 * mono-izopropilamonio druska po 30 dienų nepasikeitė

- ** di-izopropilamonio druska buvo lipni ir higroskopinė po 1 dienos ir visiškai skysta po 14 dienų

20

IV. BIOLOGINIAI BANDYMAI

IV.1

- 25 Kompozicijos, kurių sudėtis atitinka pvz.II.34, disperguotos vandenyje, kad būtų 3 g aktyvaus ingrediento/1 l skysčio. Po 6 mg aktyvaus ingrediento kiekvieno pavyzdžio buvo išpurkšta ant 15 dienų (amžiaus) miežių augalų, kurie buvo laikomi puodeliuose
- 30 šiltnamio sąlygomis. Ketvirtą dieną buvo nustatytas

chlorofilo kiekis augaluose, atitinkantis sausos medžiagos vieneta. Rezultatai pateikti VII lentelėje.

VII lentelė

5

Kontrolinis pvz.	9,26 mg/g
II.9 pavyzdys	3,42 mg/g
II.11 pavyzdys	3,43 mg/g

Taip pat buvo nustatyta augimo depresija: rezultatai pateikti VIII lentelėje.

10

VIII lentelė

Kontrolinis pvz.	0
II.9 pavyzdys	8,75 cm
II.11 pavyzdys	8,5 cm

IV.2

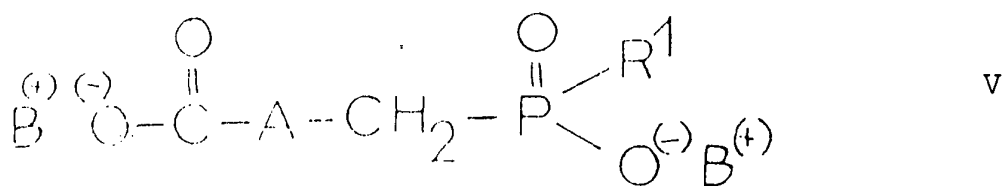
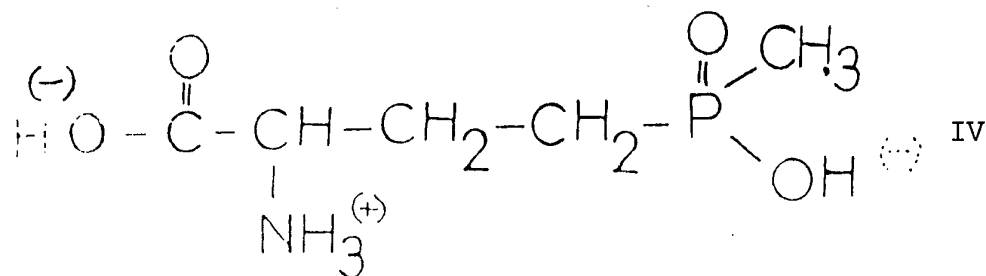
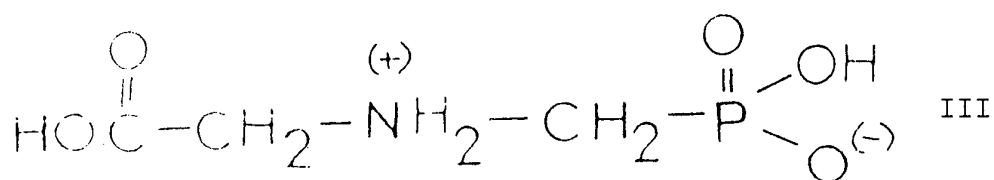
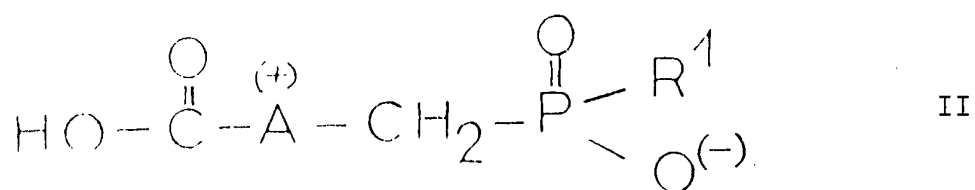
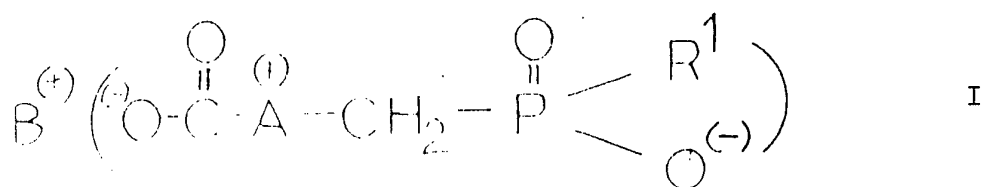
15

Pagal pvz.V,1 metodiką 15 dienų (amžiaus) pupų augalai buvo apipurkšti su 4,5 mg aktyvaus ingrediento/puodeliui (1,5 l skysčio) ir trečią dieną nustatytas fotosintezės aktyvumas. Rezultatai pateikti IX lentelėje.

20

IX lentelė

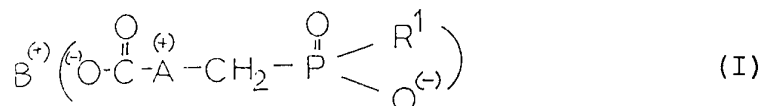
	Kontrolinio	Pvz.II.9	Pvz.II.11
F, mv	685	340	325
F, mv	556	89	116
	0,517	0,062	0,134
	2,402	0,404	0,929



IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Būdas mono-amonio druskoms bendros formulės (I)

5



10

gauti, kurioje

- R^1 reiškia hidroksi- arba alkilo grupę,

15

- A reiškia C_{1-4} alkilamino arba aminoalkil- grupes su pirminėmis arba antrinėmis aminogrupėmis, geriausiai $-CH_2-NH-$ arba $-CH(NH_2)-CH_2-$ grupėmis,

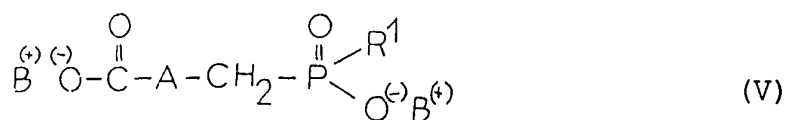
- B reiškia amonio joną arba alkil-pakeistąjį amonio joną,

20

charakterizuojamas kietos nehigroskopinės druskos sinteze, pagaminant bendros formulės (I) mono-amonio druską pagal bet kurią žinomą bendrą druskų gavimo būdą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad druskos susidarymo procese arba po jo, bendros formulės (V)

25

30



di-amonio druska, kurioje

35

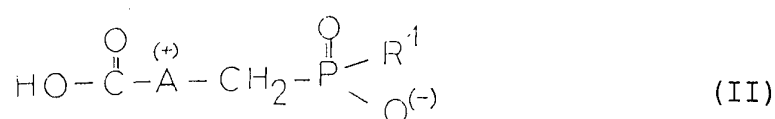
- R^1 , A ir B turi aukščiau nurodytas reikšmes,

yra pašalinama arba jos gaminimasis yra slopinamas, tuo pačiu išvengiant kitų užteršimų.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
5 tuo, kad panaudoja sekančius procesus arba jų kombinacijas:

a) bendros formulės (II)

10



15

rūgštis, kurioje

- R^1 ir A turi aukščiau paminėtas reikšmes, reaguoja
su baziniu (šarminiu) reagentu, sugebančiu
20 suformuoti B^+ -joną

- kuriame B turi aukščiau paminėtą reikšmę -
organiniame, poliariniame tirpiklyje arba
tirpiklių mišinyje, kuriame yra organinis,
25 poliarinis tirpiklis, ir kuriame susidariusi
druska ir rūgštis bendrą formulių (I) ir (II)-

- kuriose $-\text{R}^1$, A ir B turi aukščiau minėtas reikšmes
- netirpsta arba tiksliai silpnai tirpsta, o tuo
30 tarpu bazinis reagentas ir di-amonio druska
bendros formulės (V), kurioje

- R^1 , A ir B turi aukščiau minėtas reikšmes,
35 kuri susidaro kaip pašalinis produktas, lengvai
tirpsta, ir reakcijos mišinys gali būti žymiai
pašildomas; arba

b) di-amonio druską bendros formulės (V), kurioje

- R^1 , A ir B turi aukščiau paminėtas reikšmes, veikia rūgštimi, kurios bendra formulė yra (II) ir kurioje

- R^1 , A ir B turi aukščiau nurodytas reikšmes, esant reakcijos sąlygoms kaip procese a); arba

c) bendros formulės (II) rūgštis, kurioje

- R^1 ir A turi aukščiau nurodytas reikšmes, veikia druska, sugebančia sudaryti B^+ -joną, kuriame B turi aukščiau nurodytą reikšmę, esant reakcijos sąlygoms kaip procese a), geriausiai panaudojant 1- arba 2-bazinės karboninės rūgšties druską bendros formulės (VI), kurioje $-R^2$ reiškia vandenilį, hidroksilo, arba C_{1-4} -alkilų grupes (gali būti pakeistosios), arilo grupę (gali būti pakeistoji) su pK reikšmėmis iš intervalo 2,27-5,58, pavyzdžiui, bendros formulės (VI) rūgšties,



kurioje R^2 turi aukščiau nurodytą reikšmę, trialkilamonio druską, įvedant ją į reakcijos mišinį kietą ar ištirpintą, ir vykdo reakciją 0-150°C temperatūroje, geriau 20-80°C temperatūroje; arba

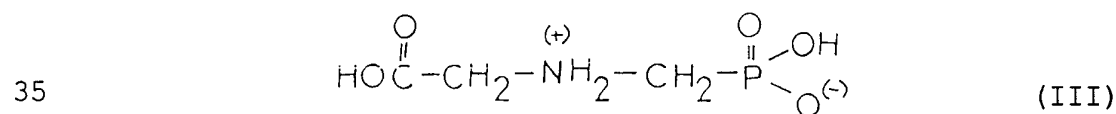
d) bendros formulės (I), kurioje $-R^1$, A ir B turi aukščiau minėtas reikšmes, higroskopinę druską

- 5 ekstrahuoja organiniu, geriausiai poliariniu, tirpikliu arba tirpiklių mišiniu, kuriame yra organinio, poliarinio tirpiklio, ir kuriame mono-amonio druska bendros formulės (I), kurioje $-R^1$, A ir B turi aukščiau minėtas reikšmes, netirpsta arba silpnai tirpsta, o tuo tarpu di-amonio druska bendros formulės (V), kurioje $-R^1$, A ir B turi aukščiau minėtas reikšmes, lengvai tirpsta; arba
- 10 e) kambario temperatūroje esant vakuumui arba šildant, iš di-amonio druskos bendros formulės (V), kurioje $-R^1$, A ir B turi aukščiau minėtas reikšmes, arba iš mono-amonio druskos, užterštos su tokia di-amonio druska, pašalina amino, turinčio B^+ -joną,
- 15

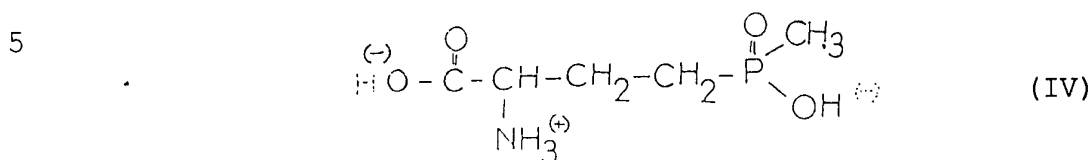
kuriame B turi aukščiau minėtą reikšmę, kiekį, kuris viršija molį-ekvivalentą; arba

- 20 f) esant reakcijos sąlygoms kaip a) procese, rūgšties bendros formulės (II) druską, kurioje $-R^1$, A ir B turi aukščiau minėtas reikšmes, veikia reagentu, galinčiu sudaryti B^+ -joną, kuriame B turi aukščiau minėtą reikšmę, ir taip gautą
- 25 bendros formulės (I) druską, kurioje $-R^1$, A ir B turi aukščiau minėtas reikšmes, išskiria, geriausiai, nufiltruoja.

- 30 3. Būdas pagal bet kurią iš 1 arba 2 punkto, b e s i s - k i r i a n t i s tuo, kad kaip pradinę rūgštį panaudoja N-(fosfonometil)-gliciną formulės (III)



arba (3-amino-3-karboksipropil)-metanfosfininę rūgštį formulės (IV),



10 o tirpikliais naudoja alifatinius alkoholius, turinčius
1-6 anglies atomus ir/arba polialkoholius ir/arba
aromatinčius alkoholius su C₁₋₆-alkilu šoninėje
grandinėje, geriausiai etanolį ir/arba propanolį,
pavyzdžiui gaminant N-(fosfonometil)-glicino mono-
15 izopropilamonio druską arba -mono-amonio druską esant
etanoliui ir/arba izopropanoliui, kai iš N-
(fosfonometil)-glicino gauna gryną -kristalų tipo N-
(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druską,
besilydančią 158-163⁰C temperatūroje, taikant a)
20 procesą pagal 2 punktą.

4. Kietos nehigroskopinės mono-amonio druskos bendros
formulės (I), kurioje -R¹, A ir B turi aukščiau
nurodytas reikšmes, iš esmės neturinčios di-amonio
25 druskų bendros formulės (V), kurioje -R¹, A ir B turi
aukščiau nurodytas reikšmes, geriausiai, ir kristalų
tipo kieta nehigroskopinė N-(fosfonometil)-glicino
mono-izopropilamonio druska, be to kristalų tipo druska
turi lydymosi intervalą 158-163⁰C ir jai būdingos
30 sekančios kristalinės gardelės lygių reikšmės,
matuojant rentgeno spindulių difrakcijos būdu: 11.0,
9.06, 5.94, 5.54, 4.13, 3.71 Å, o būdingos absorbcijos
juostos, gautos FT-IR spektroskopijos būdu yra: 1660,
1600, 1553, 1545, 1075, 513 ir 475 cm⁻¹;

35 o kristalų tipo druska turi lydymosi temperatūrų
intervalą 143-155⁰C ir jai būdingos sekančios

kristalinės gardelės reikšmės, matuojant rentgeno spindulių difrakcijos būdu: 7.00, 4.83, 4.47, 3.35, 2.815 ir būdingos absorbcijos juostos, gautos FT-IR spektroskopijos būdu, yra 1645, 1594, 1561, 1541, 1066, 500 ir 455 cm^{-1} , o taip pat kieta nehigroskopinė kristalinė (3-amino-3-karboksi-propil)metanfosfininės rūgšties mono-izopropilamonio druska, turinti lydymosi intervalą 199-203°C ir būdingas absorbcijos juostas, gautos FT-IR spektroskopijos būdu 1640, 1601, 1530, 1138, 1037, 750 ir 471 cm^{-1} .

5. Herbicidinė arba augalų augimą reguliuojanti kompozicija, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad turi efektyvų kiekį aktyvaus ingrediento - kristalinės nehigroskopinės druskos bendros formulės (I), kurioje - R^1 , A ir B turi aukščiau nurodytas reikšmes, geriausiai kristalinės nehigroskopinės (3-amino-3-karboksipropil)-metanfosfininės rūgšties mono-izopropilamonio druskos arba kristalinių nehigroskopinių N-(fosfonometil)-glicino mono-izopropilamonio druskų arba kristalinio tipo, be to galinti turėti priedų ir papildomų produktų, kurie naudojami pesticidų pramonėje ir/arba produktų, kurie modifikuoja produkto savybes tinkamai panaudojimui žemės ūkyje, ir/arba tokių produktų, kurie patys yra pesticidų ingredientai.

6. Herbicidinė arba augalų augimą reguliuojanti kompozicija pagal 5 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad susideda iš kapsulės, kuri yra kieta sausame stovyje, pagaminta iš tirpaus vandenyje polimero, ir kuri užpildoma kompozicijomis pagal 5 punktą.

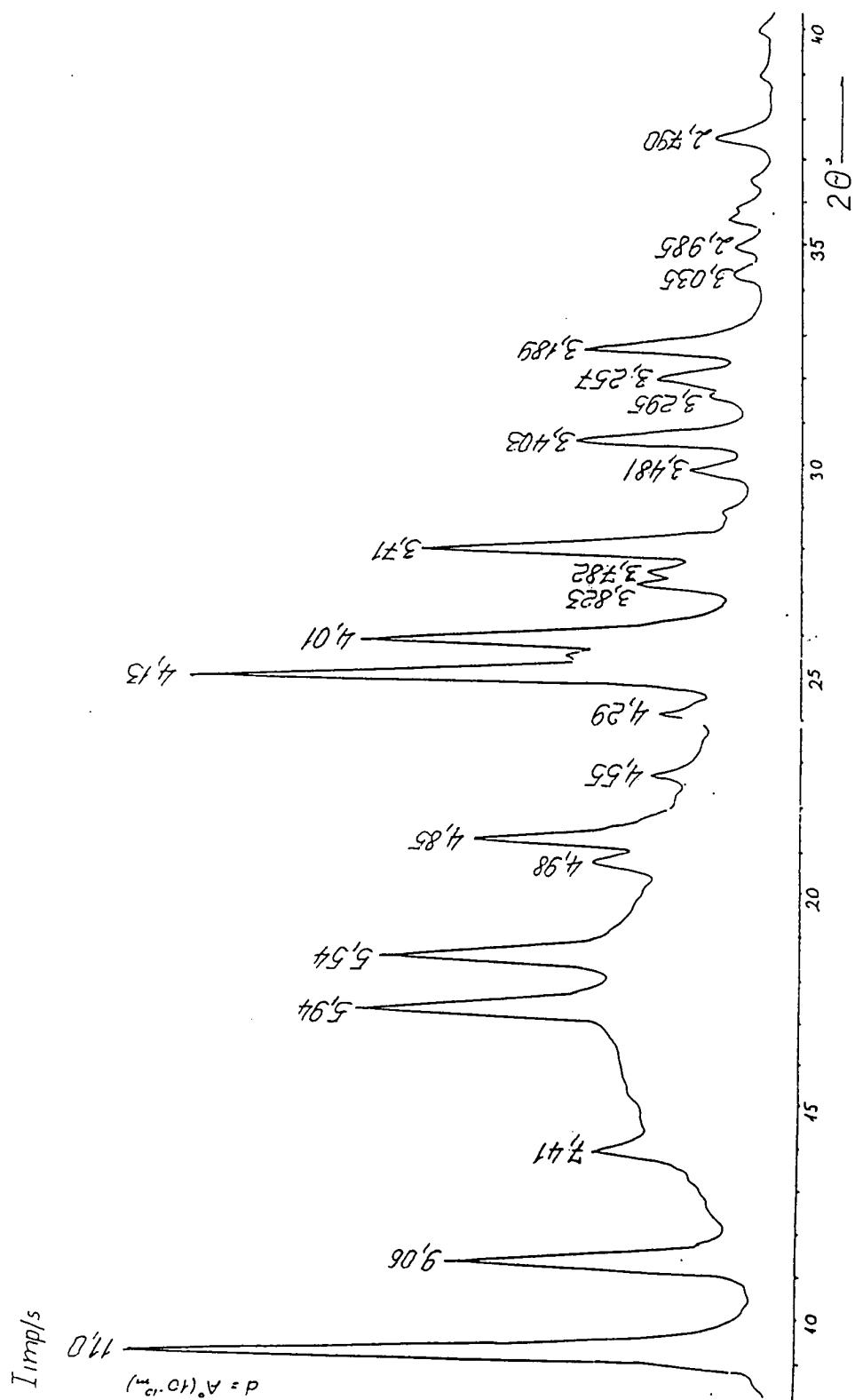


Fig. 1

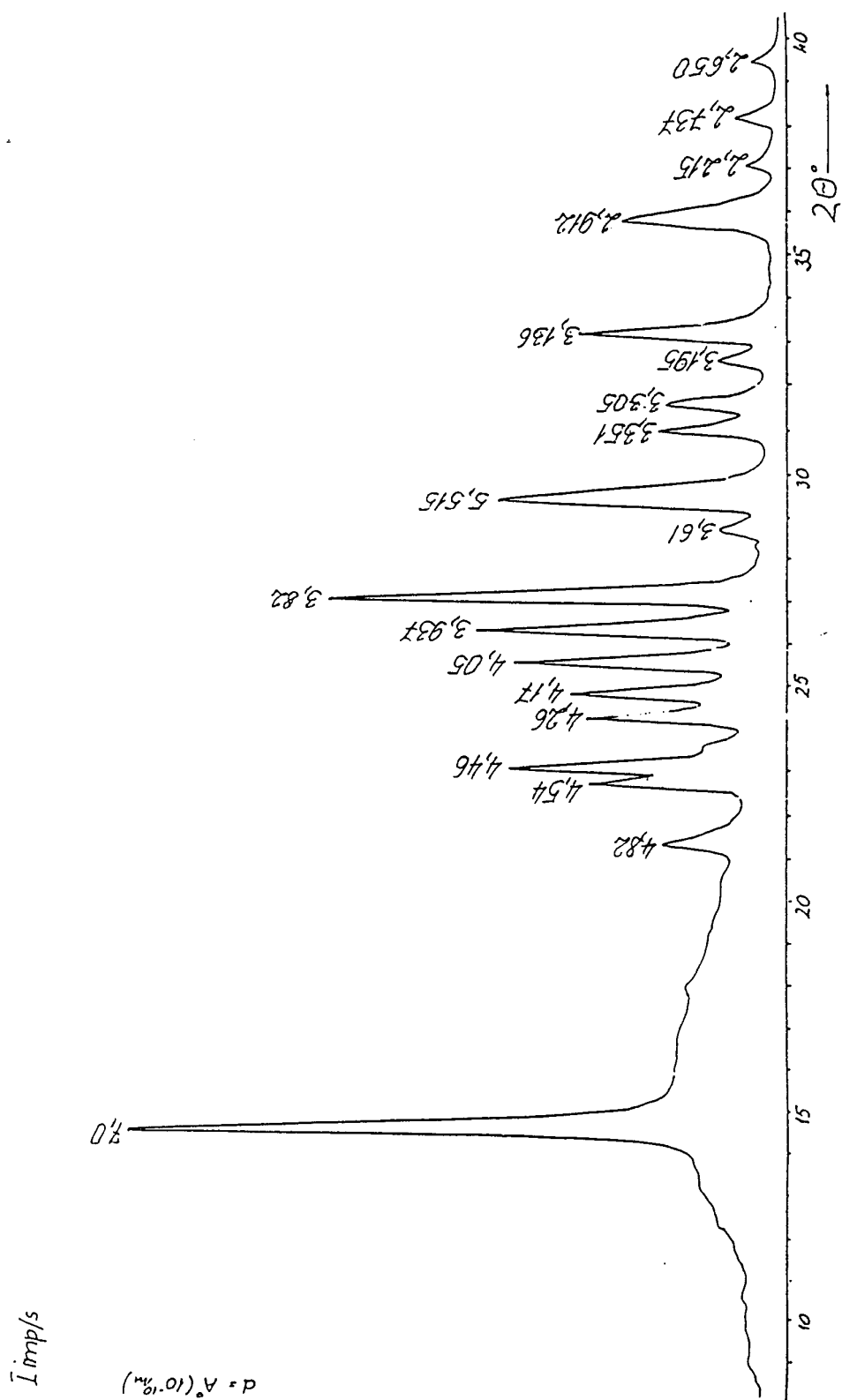


Fig. 2

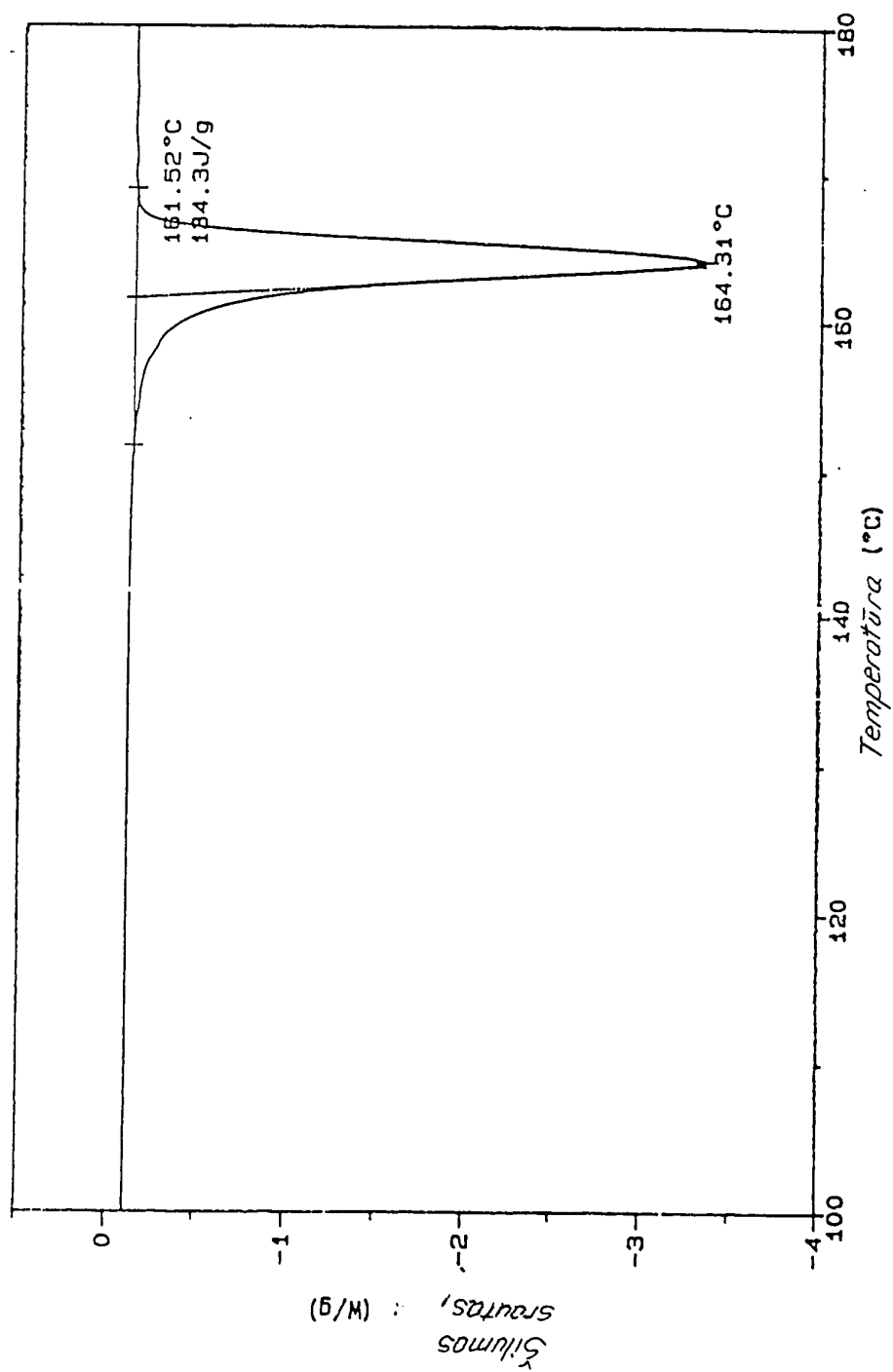


Fig. 3

DSC

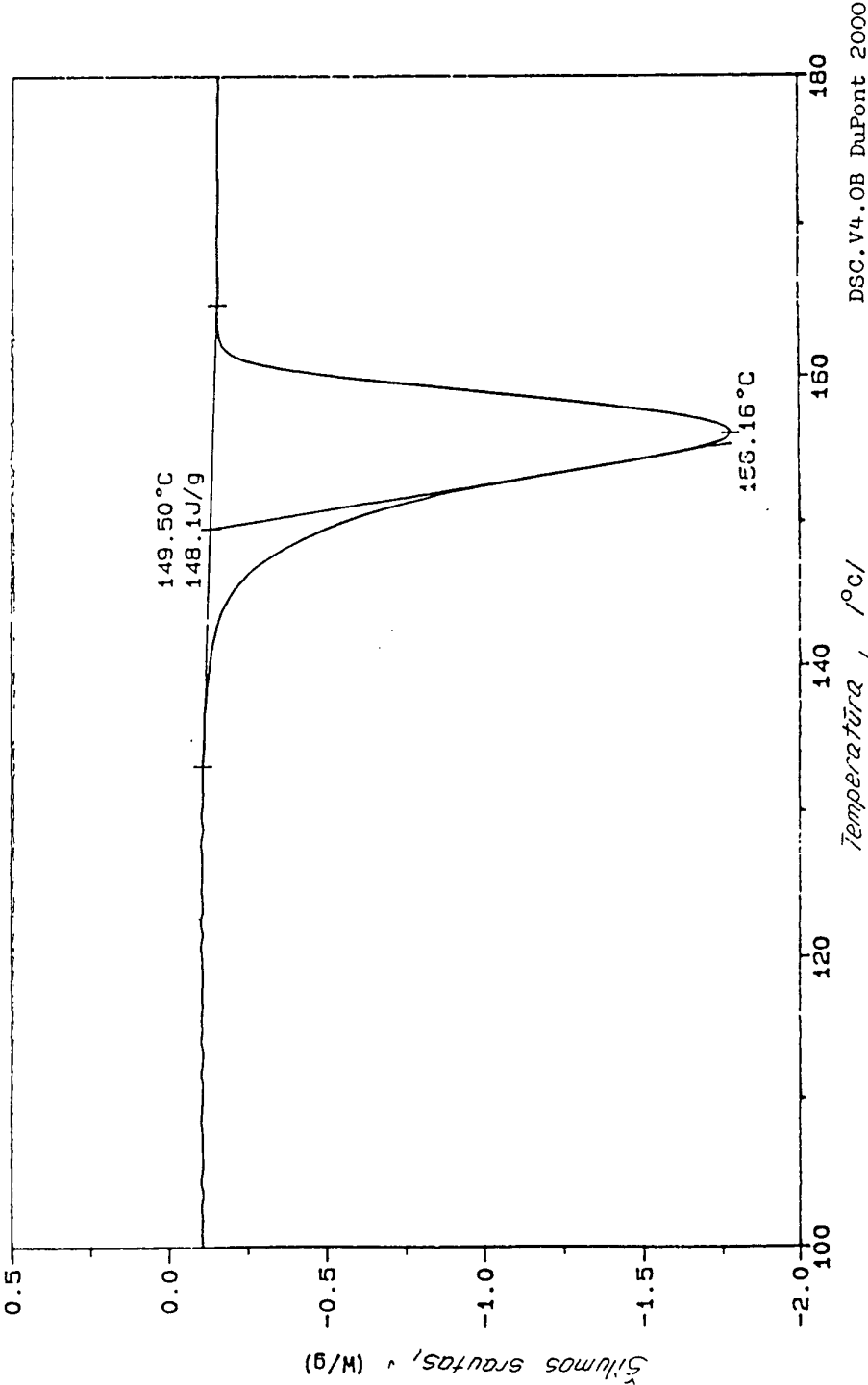


Fig. 4

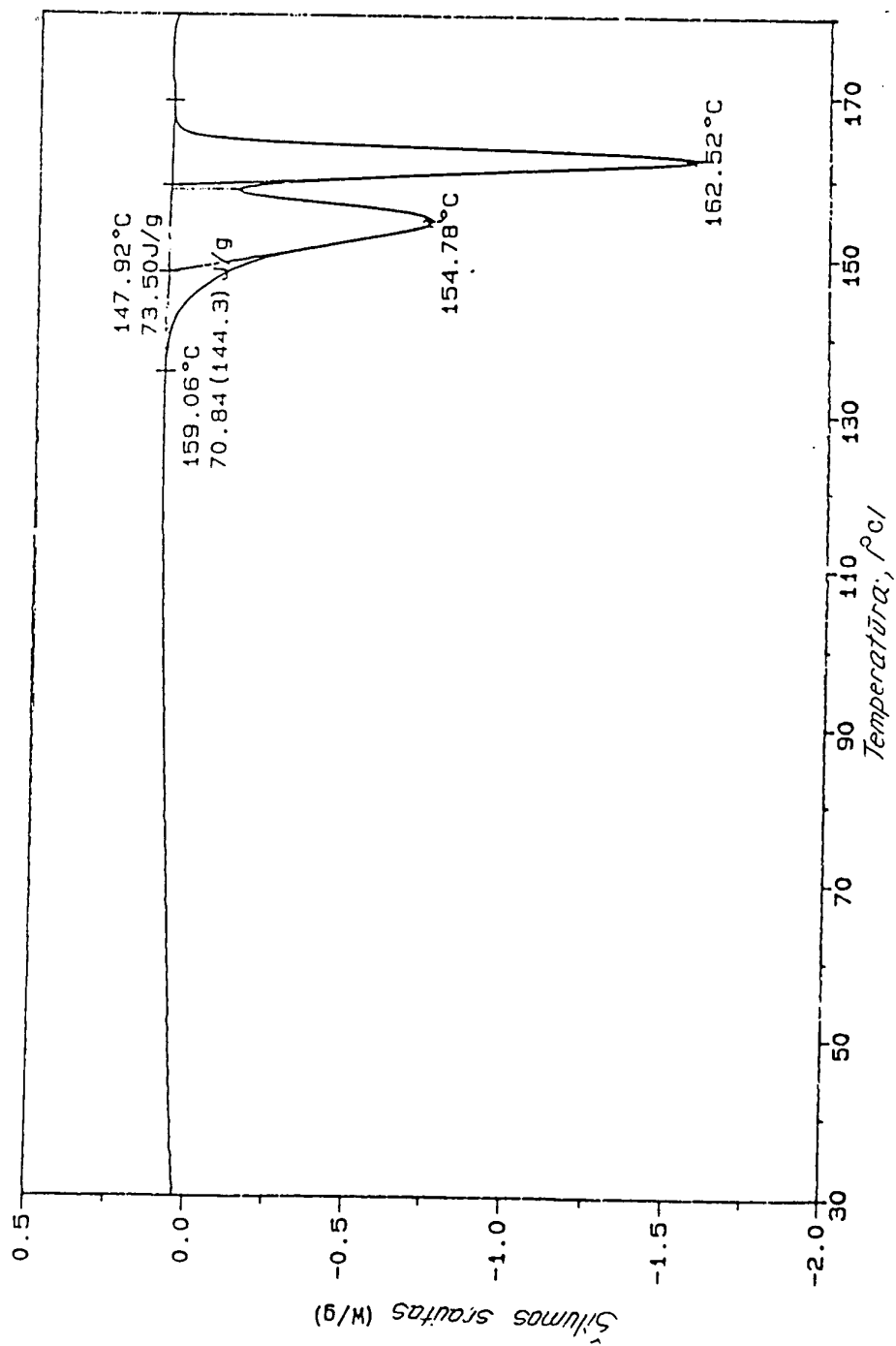


Fig. 5

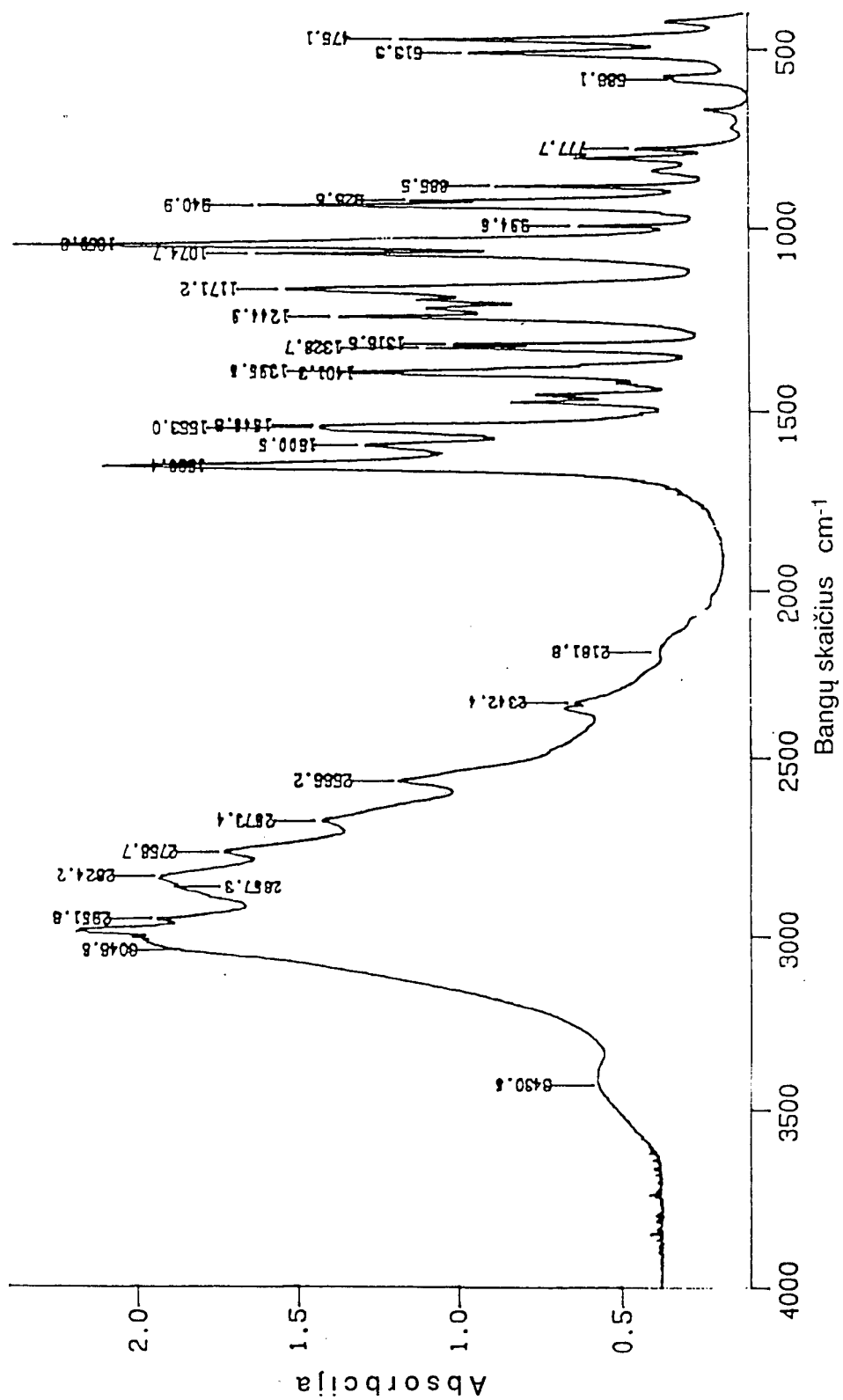


Fig. 6