

(11) Patent numeris: **3306**

(51) Int.Cl.⁵: **A01N 25/12,**
A01N 25/14

(21) Paraiškos numeris: **IP428**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 03 18**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 10 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 06 26**

(60) SU duomenys: **PCT/US 91/01105, 1991 02 27 SU 5011245, 1992 01 31**

(31,32,33) Prioritetas: **491584, 1990 03 12, US**

(72) Išradėjas:
William Lawrence Geigle, US
Lionel Samuel Sandell, US
Robert David Wysong, US

(73) Patent savininkas:
E.I. Du Pont de Nemours and Company, 1007 Market Street, Wilmington, Delaware
19898, US

(74) Patentinis patikėtinis:
Lludmila Gerasimovič, 9, J. Basanavičiaus g. 16/5-41, 2009 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Gallnčios disperguotis ar tirpti vandenyje pesticidinės granulės ir jų kompozicija

(57) Referatas:

Nebrangios, greitai tirpstančios arba disperguojančios vandenyje granuliutos kompozicijos, turinčios ne mažiau 10% tuštumų ir susidedančios iš aglomeratų, turinčių savyje pesticidų dalelių, sujungtų tarpusavyje tvirtais vandenyje tirpstančios, kaitinimu aktyvuotos rišamosios medžiagos tilteliais, be to, šios vandenyje tirpios rišamosios medžiagos lydymosi temperatūra 40-120°C, skirtumas tarp suminkštėjimo ir sukietėjimo temperatūrų ne daugiau 5°C, hidrofilinis-lipofilinis balansas 14-19, ištirpimo laikas ne daugiau 50 minučių ir lydinio klampumas ne mažiau 200 cps. Kaitinimu aktyvuotų rišamųjų medžiagų tinkamais pavyzdžiais, kurie neapriboja šio išradimo apimtys, yra etileno oksido ir propileno oksido kopolimerai, polietoksilintas dinonitfenolas.

Apskritai, vandenyje disperguojančios ar tirpios granulių kompozicijos yra gaunamos tokiais būdais: (1) išpurškimas iš vandens (arba tirpiklio) tirpalų, vélesnis džiovinimas toks, kaip granuliacija išgarinimo inde arba pseudoskystame sluoksnyje, labai intensyvus maišymas, granuliacija, džiovinamas išpurškiant, arba aktyvios medžiagos (ar jos tirpalo) išpurškimas ant iš anksto suformuoto nešiklio, (2) suspaudimo būdai tokie, kaip, briketavimas, tabletavimas ir ekstruzija (išspaudimas).

Japonijos patentinė paraiška Nr. 53/30577 siūlo lėtai išsiskiriančias mineralines trąšas, turinčias karbamido, kurios gaunamos iš skystų agrocheminių junginių arba jų tirpalų organiniuose tirpikliuose, nejoninių polioksietileninių paviršiaus aktyvių medžiagų ir karbamido.

JAV patentas 4707287 nukreiptas apsaugoti tam tikrus fermentus nuo granuliuoto peroksirūgštaus balintojo ir siūlo pagerintą fermentinę kompoziciją, turinčią savyje šerdi iš fermentinės medžiagos ir organinį apvalkalą, susidedantį iš šarminės buferinės druskos. Šiame patente plačiai minimas terminas "alkilariletoksilatai" kaip potencialios vaškinės medžiagos, naudojamos granuliavimo agentais, tačiau šiame patente nėra nurodymų apie kokias nors konkrečias rišamasias medžiagas, aktyvuotas kaitinimu, susijusias su šiuo išradimu.

Šis išradimas susijęs su nebrangia greitai disperguojančia arba tirpia vandenyje pesticidine granuliuota kompozicija, kuri turi savyje aglomeratus, susidedančius pagrindinai iš pesticidų kietų dalelių, surištų viena su kita tvirtais tilteliais iš vandenyje tirpios rišamosios medžiagos, aktyvuotos kaitinimu (HAB). Ši granuliuota kompozicija turi savyje ne mažiau 10% porų

(geriau 20% ar daugiau) ir, skaičiuojant nuo bendro kompozicijos svorio, sudaro:

5 (1) nuo 5 iki 95% ir geriau 20-80% pesticido dalelių arba mišinio pesticidų dalelių, turinčių 1-50 mikronų arba didesnę dydį, jei pesticidas tirpus vandenyje; derinyje su, arba išlaikomi kartu, tvirtais tilteliais.

10 (2) 5-40% ir geriau 10-30% kaitinimu aktyvuotos vandenyje tirpios rišamosios medžiagos (HAB), turinčios vieną arba daugiau komponentų, kur minėta rišamoji medžiaga tenkina tokius penkis kriterijus:

15 (i) turi lydymosi temperatūrą 40-120°C ribose ir geriau 45-100°C;

(ii) turi hidrofilinį-lipofilinį balansą (HLB) nuo 14 iki 19, geriau 16-19;

20 (iii) ištirpsta silpnai maišomame vandenyje per 60 min. arba greičiau, geriau per 50 min. ar mažiau;

25 (iv) turi lydinio klampumą ne mažiau 200 centipauzų (cps); pirmenybė teikiama 1000 cps arba daugiau, ir geriausia 2000 cps arba daugiau; ir

30 (v) turi skirtumą tarp suminkštėjimo ir sukietėjimo temperatūrų ne daugiau 5°C ir geriau 3°C ar mažiau; ir gal būt;

(3) vieną arba daugiau priedų, išrinktų iš grupės, susidedančios iš

35 (i) susipynusių, fiziškai brinkstančių arba išskiriančių dujas dezintegratorių;

(ii) agentų, stabdančių susigulėjimą (sukepimą);

(iii) cheminių stabilizatorių;

(iv) co-rišliųjų medžiagų; ir

5

(v) paviršiaus aktyvių medžiagų (drėkinančių agentus ar dispergentus), tokiu būdu, kad minėta kompozicija vandenyje greitai sudaro aukštos kokybės dispersiją (arba tirpalą), patvari trinčiai (nedulki), chemiškai

10 stabili ir nesusiguli. Aglomeratai ir granulės yra 150-4000 mikronų dydžio ir pirmenybė teikiama 250-1500 mikronų dydžiui.

Daugiausiai įprastas pesticidų panaudojimas žemės ūkyje yra jų atskiedimas tirpikliais arba netirpiu skysčiu maišymo rezervuare, po to gauto tirpalo arba dispersijos išpurškimas. Dėl didėjančio nevandeninių tirpiklių brangimo, o taip pat dėl kai kurių jų toksiškumo, vis daugiau ir daugiau tampa populiarios

15 receptūros, į kurių sudėtį įeina disperguojamos ar vandenyje tirpios granulės. Tokiose receptūrose disperguojamos dalelės, susidariusios skiedžiant, turi būti ne didesnės kaip 50 mikronų maksimalaus dydžio, kad išvengti purkštuvo užkimšimo ir išankstinio nuosėdų

20 iškritimo, kas sąlygoja pesticido nelygų paskleidimą. Todėl būtina, kad visi produktą sudarantys komponentai greitai ir pilnai disperguotųsi arba tirptų skiedžiamame vandenyje.

Standartiniai paruošimo būdai disperguojamų arba vandenyje tirpių granulių apima (1) tirpiklio išpurškimą taip, kaip granuliacijos metodai išgarinimo vonioje arba pseudoskystame sluoksnyje, arba prisotinimą iš anksto suformuotų nešėjo granulių

30 aktyviu pesticidiniu agentu, arba (2) (suslėgimas) presavimas toks, kaip tabletavimas arba ekstruzija (išspaudimas). Granulės, gautos granuliuojant vonioje

arba pseudoskystame sluoksnyje yra tinkamos purškimui praskiedus vandeniū, tuo tarpu, kai prisotintas arba presuotas kompozicijas paprastai naudoja sausas ir mechaniskai, pavyzdžiui, naudojant kratytuvus.

5 Tirpiklio išpurškimo būdai gali duoti granules, kurios greitai disperguojasi vandenyje, bet šie būdai brangūs dėl džiovinimo stadijų ir reikalaujantys didelių patalpų, nes būtina naudoti griozdiškus įrenginius. Granulės, gautos presavimo metodu, lėtai sudaro vandens dispersiją. Be to, abiejų šių būdų įgyvendinimui

10 reikalingos specialios technologijos.

Dažnai pageidaujama naudoti mišinį dviejų ar daugiau pesticidų įvairios paskirties, pavyzdžiui, herbicido ir

15 insekticido mišinį tam, kad garantuoti įvairių piktžolių ir/arba nepageidaujančių organizmų platų kontrolės spektrą. Tačiau, kai kurie individualūs komponentai fiziškai ar chemiškai nesuderinami mišinyje, ypač ilgai sandėliuojant (saugant).

20 Pavyzdžiui, karbamatiniai insekticidai, paprastai, nestabilūs, esant šarminių komponentų ir turintys sulfonilkarbamidų herbicidai, kaip žinoma, nestabilūs, dalyvaujant rūgšties junginiams. Cheminis neatitikimas gali būti sąlygojamas priemaišos, esančios papildomame

25 pesticide, o ne paties bioaktyvaus komponento. Dėl šių priežasčių būtų pageidautina turėti receptinį produktą, tinkamą purškimui ir susidedantį iš dalelių ar granulių, kuriose potencialiai nesuderinami komponentai fiziškai izoliuoti.

30 Šiame išradimo aprašyme pateikta nebrangi greitai disperguojanti arba tirpių vandenyje granulių kompozicija, susidedanti iš aglomeratų, turinčių savyje pesticidų dalelių, surištų viena su kita tvirtais

35 tilteliais iš kaitinimu aktyvuotos rišamosios medžiagos (HAB). Šios granulės turi 10% ar daugiau tuštumų ir tinkamiausia nuo 150 iki 4000 mikronų dydį. Pesticidų

dalelių geriausias dydis yra nuo liki 50 mikronų, ypatingai, pesticidų blogai tirpstančių vandenyje, kas sąlygoja vandens dispersijos susidarymą, leidžia išvengti priešlaikinių nuosėdų susidarymo ir išvengti purkštuvu užsikimšimo maišant rezervuare arba naudojant lauke. Vandenyje tirpios pesticidų dalelės gali būti didesnių dydžių.

Granuliuotų kompozicijų vandenyje dispergavimo (tirpimo) laikas šiame išradime sudaro tris minutes ar trumpiau, šių kompozicijų vandeninės dispersijos turi geras savybes su sedimentacijos dydžiu ilgame vamzdyje 0,02 ml ar mažiau, granuliuotų kompozicijų atsparumas dilimui sudaro ne daugiau 33%, ir jos nesusiguli (nesiaglomeruoja) po 1000 valandų, esant 45°C temperatūrai ir 3,5kg/cm² slėgiui.

Šios granulės gali turėti savyje pesticidų dalelių mišinį, kurios paprastai chemiškai nesuderinamos (pavyzdžiui, paprastoje granulėje, gautoje išpurškiant vandeniu, taip, kaip atliekama granuliuojant išgarinimo inde arba pseudoskystame sluoksnyje), nes (1) pesticidų dalelės gali būti fiziškai viena nuo kitos atskirtos HAB tilteliais; ir (2) granuliuojant ir džiovinant nereikalingas vanduo.

Šių granulių pranašumas yra jų maža kaina ir galimybė į tą pačią granulę įvesti nesuderinamus pesticidus. Būdas, naudojamas šioms granulėms gauti paprastas ir nereikalauja specializuotos technologijos. Jam įgyvendinti naudojamas lengvai prieinamas kompaktiškas įrengimas. Šiam procesui nereikia nei didelių dulkių surinkimo sistemų, nei brangiai kainuojančios džiovimo stadijos, kuriai atlikti būtinas papildomas gamybinis plotas.

Šio išradimo kompozicijos gali būti paruoštos keliais būdais (arba perijodiniais arba nepertraukiamais), įskaitant būdus, kuriuose (1) pesticidų dalelės, HAB dalelės ir, galbūt, priedų dalelės vartomos/maišomos cilindre ir naudojamas išorinis pašildymas tol, kol granulės išaugs iki reikiamo dydžio, po to šildymas nutraukiamas ir granulėms leidžiama atvėsti vis dar tęsiant vartymą cilindre arba nusodinama atskirame rezervuare; arba kuriuose (2) pesticidų dalelės, HAB ir, galbūt, priedų dalelės intensyviai pjaustomos/maišomos, taip, kad šiluma, išsiskirianti nuo trinties, išlydo HAB, tuo pačiu veikdama granuliaciją, po to agreguotos dalelės atšaldomos; arba kuriuose (3) pesticidų dalelės ir, galbūt, priedų dalelės vartomos/maišomos cilindre ir išpurškiamos kartu su kaitinimu aktyvuota rišliaja medžiaga, kuri iš anksto pakaitinta ir kuri yra išlydytame būvyje; po to gauti aglomeratai atšaldomi.

Būdai (1) ir (3), įjungiantys atsargų apdorojimą/maišymą, gali būti įvykdyti, pavyzdžiui, pakaitintame pseudoskystame sluoksnyje, šildomame maišytuve (pavyzdžiui, maišytuvai su maišykle, turinčia spiralinius sparnus ar maišytuvai su menteline maišykle; zigzaginiai maišikliai, V-pavidalo maišikliai, Lodige[®], maišikliai, Nauta[®] maišikliai), arba šildomame išgarinimo inde, arba cilindriniame granuliatoriuje. Naudojant (3) būdą, gali nereikėti papildomo kaitinimo, išskyrus tą šilumą, kuri būtina, kad išlydyti HAB išpurškimui. Vėlesnis gautų aglomeratų atšaldymas atliekamas arba technologinėje kameroje arba jos išorėje. Būdas (2), apimantis intensyvų maišymą/pjovimą gali būti įvykdytas, pavyzdžiui, Schugi[®] arba turbulentinio tipo induose. Būde (1) pranašesniu metodu pradinio dalelių mišinio paruošimui prieš granuliaciją yra susmulkinimas aktyvaus pesticidinio komponento ir priedų, o po to jų sumaišymas (pavyzdžiui, apdorojant

cilindre) su HAB dalelėmis (pavyzdžiui, 500-1000 mikronų dydžio). Padidinti pesticidų atsiskyrimą ir, vadinasi, sumažinti jų nesuderinamumą (ypatingai tuo atveju, kada vienas aktyvus komponentas dalyvauja nežymiais kiekiais) galima, sudarant granules iš pirma paruošto pagrindinio aktyvaus komponento dalelių mišinio, HAB ir priedų, toliau įvedant aktyvų komponentą, kurio turi būti nežymus kiekis (ir, galbūt, priedas HAB), šis įvedimas atliekamas dar tada, kada granulės pakankamai įkaitintos, kad įvesti antro aktyvaus komponento daleles į HAB sluoksnį ant pirmiau susidariusių granulių paviršiaus.

Terminas "pesticidai" suprantamas kaip pavadinimas biologiškai aktyvių kompozicijų, turinčių cheminių medžiagų, kurios efektyvios naikinant kenkėjus, arba stabdant ar kontroliuojant jų augimą. Šie cheminiai preparatai yra paprastai žinomi kaip herbicidai, fungicidai, insekticidai, nematocidai, akaricidai, miticidai, virucidai, algicidai, baktericidai, augalų augimo reguliatoriai ir jų druskos, tinkamos naudoti žemės ūkyje. Pirmenybė teikiama tiems pesticidams, kurie turi lydymosi temperatūrą virš 80°C; vertesni yra pesticidai, kurie lydosi virš 100°C. Vertingiausias pesticidų dalelių dydis, naudojamas šiame išradime, yra nuo 1 iki 50 mikronų. Tinkamų pesticidų pavyzdžiai pateikiami žemiau 1 lentelėje.

1 lentelė

Herbicidai

Junginio Nr.	Bendrai priimtas pavadinimas	Lydimosi tempera- tūra C	Cheminis pavadinimas
1.	acifluorfenas	142-160	5-[2-chloro-4-(trifluoro metil) fenoksi]-2- nitrobenzoinė rūgštis
2.	asulamas	142-144	metil[(4-aminofenil)- sulfonil] karbamatas
3.	atrazinas	175-177	6-chloro-N-etil-N'-(1- metiletil)-1,3,5- triazin-2,4-diaminas
4.	metilbensulfuronas	185-188	2-[[[(4,6-dimetoksi-2- pirimidinil) amino] - karbonil] amino] sulfonil] - metil] benzoinės rūgšties metilo esteris
5.	bentazonas	137-139	3-(1-metiletil)-(1H)-2,1,3- benzotiadiazin-4(3H)- on,2,2-dioksidas
6.	bromacilas	158-159	5-bromo-6-metil-3-(1- metilpropil)-2,4(1H,3H) pirimidindionas
7.	bromoksinilas	194-195	3,5-dibromo-4- hidroksibenzonitrilas
8.	chlorambenas	200-201	3-amino-2,5- dichlorobenzoinė rūgštis
9.	chlorimuronas etilo	>100	2-[[[(4-chloro-6- metoksi-2- pirimidinil) amino] karbonil] -amino] sulfonil] benzoinės rūgšties etilo esteris
10.	chloroksuronas	151-152	N'-[4-(4-chlorofenoksi)- fenil] N,N-dimetilkarbamidas

1 lentelės tęsinys

Junginio Nr.	Bendrai priimtas pavadinimas	Lydimosi tempera- tūra °C	Cheminis pavadinimas
11.	chlorsulfuronas	174-178	2-chloro-N-[[(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-amino] karbonil] benzol-sulfonamidas
12.	chlortoluronas	147-148	N'-(3-chloro-4-metilfenil)-N,N-dimetilkarbamidas
13.	klomazonas	aliejus	2-[(2-chlorofenil)metil]-4,4-dimetil-3-izoksazolidinonas
14.	cinazinas	166-167	2-[[4-chloro-6-(etilamino)-1,3,5-triazin-2-il] amino] -2-metilpropanonitrilas
15.	dazometas	104-105	tetrahidro-3,5-dimetil-2H-1,3,5-triadiazin-2-tionas
16.	desmedifanas	120	ethyl 3-[(fenilamino)-karbonil] oksil fenil] -karbamatas
17.	dikambas	114-116	3,6-dichloro-2-metoksibenzoinė rūgštis
18.	dichlorbenilas	139-145	2,6-dichlorobenzonitrilas
19.	dichlorpropas	117-118	(±)-2-(2,4-dichlorofenoksi)-propioninė rūgštis
20.	difenamidas	134-135	N,N-dimetil-α-fenilbenzol-acetamidas
21.	dipropetrynas	104-106	6-(etiltio)-N,N-bis(1-metil-etil)-1,3,5-triazin-2,4-diaminas
22.	diuronas	158-159	N-(3,4-dichlorofenil)-N,N-dimetilkarbamidas
23.	tiometuronas	>100	3-[[[(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino] -karbonilamino] sulfonil] -2-tiofenokarboksilinės rūgšties metilo esteris

1 lentelės tęsinys

Junginio Nr.	Bendrai priimtas pavadinimas	Lydymosi tempera- tūra °C	Cheminis pavadinimas
24.	-----	>100	2-[[[[(N-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazino-2-il)-N-metilamino] karbonil] - amino] sulfonil] benzoinės rūgšties metilo esteris
25.	fenakas	156	2,3,6-trichlorobenzoloacto rūgštis
26.	fenuronas	133-134	N,N-dimetil-N'-fenilkarbamidas
27.	fluometuronas	163-164	N,N-dimetil-N'-[3-(tri-fluoremetil)fenil]karbamidas
28.	fluridonas	151-154	1-metil-3-fenil-5-[3-(tri-fluorometil)fenil]-4(1H)-piridinonas
29.	fomesafenas	220-221	5-[2-chloro-4-(trifluorometil)fenoksi]-N-(metilsulfonil)-2-nitrobenzamidas
30.	glifosatas	200	N-(fosfonometil)glicinas
31.	heksazinonas	115-117	3-cykloheksil-6-(dimetil)-amino)-1-metil-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dionas
32.	imanametabenzas	>100	6-(4-izopropil-4-metil-5-okso-2-imidazolin-2-il)-m-toluilo rūgšties metilo esteris ir 6-(4-izopropil-4-metil-5-okso-2-imidazolin-2-il)-p-toluilo rūgšties metilo esteris
33.	imazachinas	219-222	2-[4,5-dihidro-4-metil-4(1-metiletil)-5-okso-1H-imidazol-2-il]-3-chinolin-karboksilinė rūgštis

1 lentelės tęsinys

Junginio Nr.	Bendrai priimtas pavadinimas	Lydimosi tempera- tūra °C	Cheminiis pavadinimas
34.	imazetapiras	172-175	(±)-2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-okso-1H-imidazol-2-il]-5-etil-3-pyridinkarboksilinė rūgštis
35.	ioksinilas	209	4-hidroksi-3,5-diiodobenzonitrilas
36.	izoproturonas	155-156	N-(4-izopropilfenil)-N'-N'-dimetilkarbamidas
37.	izouronas	119-120	N-5-(1,1-dimetiletil)-3-izoksazolil-N,N-dimetilkarbamidas
38.	izoksabenas	176-179	N-[3-(1-etil-1-metilpropil)-5-izaksazolil]-2,6-dimetoksibenzamidas
39.	karbutilatas	176-178	3-[[(dimetilamino) karbonil] -amino] feniletil)-(1,1-dimetiletil) karbamatas
40.	lenacilas	316-317	3-cikloheksil-6,7-dihidro-1H-ciklopentapirimidin-2,4-(3H,5H)dionas
41.	MCPA	100-115	(4-chloro-2-metilfenoksi)-acto rūgštis
42.	MCPB	100	4-(4-chloro-2-metilfenoksi)-sviesto rūgštis
43.	mefluididas	183-185	N-[2,4-dimetil-5-[[(trifluorometil) sulfonil] -amino] fenil] acetamidas
44.	metabenzthiazuronas	119-120	1,3-dimetil-3-(2-benzotiazolil) karbamidas
45.	metazolas	123-124	2-(3,4-dichlorofenil)-4-metil-1,2,4-oksadiazolidin-3,5-dionas

1 lentelės tęsinys

Junginio Nr.	Bendrai priimtas pavadinimas	Lydimosi tempera- tūra °C	Cheminis pavadinimas
46.	metribuzinas	125-126	4-amino-6-(1-1-dimetil- etil)-3-(metiltio)-1,2,4- triazin-5(4H)-onas
47.	metifometsulfuronas	163-166	2-[[[(4-metoksi-6-metil- 1,3,5-triazin-2-il) amino] - karbonil] amino] sulfonil] - benzoinės rūgšties metiloesteris
48.	monuronas	174-175	N'-(4-chlorofenil)-N,N- dimetilkarbamidas
49.	naftalamas	185	2-{ (1-naftalenilamino) - karbonil] benzoinė rūgštis
50.	neburonas	102-103	1-butil-3-(3,4-dichloro- fenil)-1-metilkarbamidas
51.	nitralinas	151-152	4-(metilsulfonil)-2,6- dinitro-N,N-dipropilani- linas
52.	norflurazonas	174-180	4-chloro-5-(metilamino)-2- [3-(trifluorometil) fenil] - 3(2H)-piridazinonas
53.	orizalinas	141-142	4-(dipropilamino)-3,5- dinitrobenzolsulfonamidas
54.	perfluidonas	142-144	1,1,1-trifluoro-N-{ 2- metil-4-(fenilsulfonil) fenil] -metansulfonamidas
55.	fenmedifamas	143-144	3-{ (metoksikarbonil) amino] - fenil(3-metilfenil)-karbamatas
56.	pikloramas	>215 (DE K)	4-amino-3,5,6-trichloro-2- piridinkarboksilinė rūgštis
57.	prometrinas	118-120	N,N'-bis(1-metiletil)-6- (metiltio)-1,3,5- triazin-2,4-diaminas

1 lentelės tęsinys

Jungi- nio Nr.	Bendrai priimtas pavadinimas	Lydimosi tempera- tūra °C	Cheminis pavadinimas
58.	pronamidas	155-156	3,5-dichloro-N-(1,1-dime- til-2-propinil)benzamidai
59.	propazinas	212-214	6-chloro-N,N'-bis(1-metil- etil)-1,3,5-triazin-2,4- diaminai
60.	pirazonas	205-206	5-amino-4-chloro-2- fenil-3(2H)piridazinonas
61.	siduronas	133-138	N-(2-metilcykloheksil)-N'- fenilkarbamidas
62.	simazinas	225-227	6-chloro-N,N'-dietil-1,3,5- triazin-2,4-diaminai
63.	metilsulfometuronas	182-189	2-[[[(4,6-dimetil-2- pirimidinil)amino] karbonil] -amino] benzoinės rūgšties metilo esteris
64.	tebuturonas	161-164	N-[5-(1,1-dimetiletil)- 1,3,4-tiadiazol-2-il-N,N'- dimetilkarbamidas
65.	terbacilas	175-177	5-chloro-3-(1,1-dimetil- etil)-6-metil-2,4(1H,3H)- pirimidindionas
66.	terbutilazinas	177-179	2-(tret-butilamino)-4- chlor-6-(etil-amino)-s- triazinas
67.	terbutrinas	104-105	N-(1,1-dimetiletil)-N'- etil-6-(metiltio)-1,3,5- triazin-2,4-diaminai
68.	triklopiras	148-150	[(3,5,6-trichlor-2- piridinil)oksi] acto rūgštis
69.	2,4-D	140	(2,4-dichlorfenoksi) acto rūgštis
70.	2,4-DB	119-120	4-(2,4-dichlorfenoksi)- sviesto rūgštis

1 lentelės tęsinys

Junginio Nr.	Bendrai priimtas pavadinimas	Lydimosi tempera- tūra °C	Cheminis pavadinimas
71.	triasulfuronas	>100	(3-(6-metoksi-4-metil-1,3,5-triazin-2-il)-1-[2-(2-chloretoksi)fenilsulfonyl]karbamidas
72.	priimisulfuronas	>100	[2-/3-(4,6-bis(difluorometoksipirimidin-2-il-ureidosulfonyl)benzoinės rūgšties metiloesteris]
73.	---	>100	[2-/3-(4,6-bis(difluorometoksi)-pirimidin-2-il)-ureidosulfonyl)-benzoinės rūgšties metiloesteris]
74.	NC-311	170-172	[5-pirazolsulfonamid, N-{(4-metoksi-6-metil-pirimidin-2-il)-aminokarbonil]-4-metoksikarbonil-1-metil-]
75.	---	160-162	N-[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil) amino] karbonil]-3-(etilsulfonyl)-2-piridinsulfonamidas
76.	----	152-159	2-[[[(4,6-dimetoksi-2-pirimidinil) amino] karbonil]-amino] sulfonyl]-N,N-dimetil-3-piridinkarboksamidas
77.	---	204-206	Metil2-[[[[[4-etoksi-6-(metilamino)-1,3,5-triazin-2-il] amino] karbonil] amino] -sulfonylbenzoatas

1 lentelės tęsinys

Jungi- nio Nr.	Bendrai priimtas pavadinimas	Lydimosi tempera- tūra °C	Cheminiis pavadinimas
FUNGICIDAI			
78.	karbendazimas	302-307	metil2-benzimidazol- karbamatas
79.	tiuramas	146	tetrametiltiuramo disulfidas
80.	dodinas	136	n-dodecilchinidino acetatas
81.	chloronebas	133-135	1,4-dichloro-2,5- dimetoksibenzolas
82.	cimoksanilas	160-161	2-ciano-N-etilkarba-moil- 2-metoksimin-acetamidas
83.	kaptanas	178	N-trichlormetiltio- tetrahydroftalamidas
84.	folpetas	177	N-trichlormetiltio- ftalimidas
85.	metiltiofanatas	195	dimetil 4,4'-(o-feni-len)- bis(3-tioallo-fanatas)
86.	tiabendazolas	304-305	2-(tiazol-4-il) benzimidazolas
87.	chlorotalonilas	240-241	tetrachlorizoftalonitrilas
88.	dichloranas	195	2,6-dichloro-4-nitroanilinas
89.	kaptafolas	160-161	cis-N{ 1,1,2,2-tetrachloro- etil)tio} cikloheks-4- en-1,2-dikarbioksimidas
90.	iprodionas	133-136	3-(3,5-dichlorofenil)-N- (1-metiletil)-2,4-dioxo-1- imidazolino karboksamidas
91.	vinklozolinis	108	3-(3,5-dichlorofenil)-5- etenil-5-metil-2,4- oksazolidindionas

1 lentelės tęsinys

Junginio Nr.	Bendrai priimtas pavadinimas	Lydimosi tempera- tūra °C	Cheminis pavadinimas
92.	kasugamicinas	202-204	kasugamicinas
93.	triadimenolas	121-127	beta-(4-chlorofenoksi)- α -(1,1-dimetiletil)-1-H-1,2,4-triazol-1-etanolas
94.	flutriafolas	130	ta -(2-fluorofenil)- α -(4-fluorofenil)-1H-1,2,4-triazol-1-etanolas
95.	fluzilazolas	52-53	1-[[bis(4-fluorofenil)-metil-silil)metil]-1H-1,2,4-triazolas
96,	heksakonazolas	111	($\pm$)- α -butil- α -(2,4-dichlorofenil)-1H-1,2,4-triazol-1-etanolas
97.	fenarimolas	117-119	α -(2-chlorofenil)- α -(4-chlorofenil)-5-pyridinmetanolas

BAKTERICIDAI

98.	oksitetraciklino dihidratas	181-182 (skai- dosi) (DEC)	oksitetraciklino dihidratas
-----	--------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------

5

AKARICIDAI

99.	heksatiazoksas	108-109	trans-5-(4-chlorofenil)-N-cikloheksil-4-metil-2-okso-3-tiazolidinkarboksamidas
-----	----------------	---------	--

1 lentelės tęsinys

Junginio Nr.	Bendrai priimtas pavadinimas	Lydymosi temperatūra °C	Cheminis pavadinimas
100.	oksitiochinoksas	169-170	6-metil-1,3-ditiolo- [2,3-B] chinonolin-2-on
101.	dienochloras	122-123	bis(pentachloro-2,4- ciklopentadien-1-il)
102.	ciheksatinas	245	tricikloheksiltin hidroksidas

INSEKTICIDAI

103.	karbofuranas	150-152	metilkarbamino rūgšties esteris su 2,3-dihidro-2,2- dimetil-7-benzafuranolu
104.	karbarilas	142	metilkarbamino rūgšties esteris su α -naftolu
105.	tiodikarbas	173-174	dimetil N,N'-tiobis-(N- metilimmo)karboniloksi]] - bis[etanimidotioatas]
106.	deltametrinas	98-101	α -ciano-3-fenoksibenzil- cis-3-(2,2-dibromvinil)- 2,2-dimetilciklopropano karboksilatas

5

10

15

Terminas "kaitinimu aktyvuota rišamoji medžiaga" liečia bet kurią paviršiaus aktyvią medžiagą, talpinančią vieną ar daugiau komponentų, kurie greitai tirpsta vandenyje, turi arti lydymosi temperatūros pakankamą prilipimui klampumą ir tokiu būdu, pakaitinus, sugeba veikti kaip rišamoji medžiaga. Esant šiek tiek padidintai temperatūrai, ši rišamoji medžiaga minkštėja ir lydosi, dėl to tampa pakankamai lipni, kad surišėtų pesticidų daleles į granules. Labiausiai tinkamas rišamosios medžiagos kiekis, naudojamas šiame išradime yra 10-30%, skaičiuojant nuo kompozicijos bendro

svorio. Labiausiai tinkamas rišamųjų medžiagų lydymosi temperatūrų diapazonas šiame išradime yra nuo 45°C iki 100°C. Tinkamų rišamųjų medžiagų, aktyvuotų kaitinimu, pavyzdžiai, kurie šio išradimo neketinami riboti, yra etileno oksido / propileno oksido kopolimerai ir polietoksilintas dinonilfenolas.

HAB gali sudaryti vienas komponentas arba keletas komponentų, kurie, sumaišyti kietame būvyje, bendrai išlydomi ir bendrai ištirpinami. Tinkamomis vienkompone-
 10 nentėmis HAB yra etileno oksido / propileno oksido kopolimerai ir polietoksiliuotas dinonilfenolas. Ypač tinkamomis vienkompone-
 15 nentėmis HAB yra kopolimerų blokas iš etileno oksido / propileno oksido, kuriame 80% yra etileno oksido ir 20% propileno oksido, ir polietoksiliuotas dinonilfenolas su 150 vienetų etileno oksido. Tinkamai kopolimerai turi HLB apie 19 ir lydymosi temperatūrą nuo 45 iki 61°C. Tinkami dinonilfenolo dariniai turi HLB apie 19 ir lydymosi
 20 temperatūrą nuo 48 iki 63°C.

HAB privalo patenkinti tokius penkis kriterijus: (1) turėti lydymosi temperatūrą nuo 40 iki 120°C; (2) būti vandenyje tirpia ir turėti hidrofilinį / lipofilinį
 25 balansą (HLB) nuo 14 iki 19; (3) tirpti silpnai maišomame vandenyje per 50 ar mažiau minučių; (4) turėti lydinio klampumą ne mažiau 200 cps; ir (5) turėti skirtumą tarp suminkštėjimo temperatūros ir sukietėjimo temperatūros 5°C ar mažiau.

30 HAB, turinčios labai žemą lydymosi temperatūrą, naudojimas gali paskatinti granulių susigulėjimą (aglomeraciją), tuo tarpu panaudojant HAB, turinčią labai aukštą lydymosi temperatūrą, gali prireikti pakankamai aukštos
 35 temperatūros, prie kurios, vykstant granuliacijai, gali įvykti pesticidų ar kitų komponentų skilimas.

Paviršinis aktyvumas, nustatytas kritine HLB riba, yra būtinas, kad aprūpinti HAB gerais ryšiais su pesticidų dalelėmis ir greitai sudrėkinti tiltelius tirpinimo pradžioje, kada granulės patalpinamos į vandenį.

5 Medžiagos, turinčios per žemas HLB reikšmes, nepilnai tirpsta vandenyje.

Tirpimo vandenyje greitis yra labai svarbus parametras, nes ir kiti veiksniai ne tik HLB turi įtakos tirpumui, pavyzdžiui, hidratuoto HAB klampumas ir tendencija sudaryti į gėlius panašų sluoksnį, kada kontaktuoja su silpnai maišomu arba nemaišomu vandeniu.

10

Būtina naudoti HAB, turinčią apibrėžtą lydinio klampumą ir minimalų skirtumą tarp suminkštėjimo ir sukietėjimo temperatūrų, tokiu būdu, HAB bus pakankamai lipni, kad, arti jos lydymosi temperatūros, turėtų poveikį į pesticido dalelių aglomeraciją.

15

Granulėse, turinčiose HAB, galima naudoti priedus, daugelis kurių įprastai naudojami paprastose granulėse. Tokių priedų pavyzdžiai: (1)

20

(1) dezintegratoriai, kurie vandenyje persipina, fiziškai išsiplečia arba išskiria dujas, tuo prisidedami prie granulių suardymo. Tinkami dezintegratoriai, kurių pavyzdžiais neapsiribojama, turi savyje kryžminiai sukibusius polivinilpirolidoną, mikrokristalino celiuliozę, kryžminiai sukibusius natrio karboksilmetil celiuliozę, poliakrilato ir metakrilato druskas, ir natrio ar kalio bikarbonatų ar karbonatų junginius su rūgštimis tokiomis, kaip citrinos ar fumarinė rūgštys; šie dezintegratoriai naudojami pavieniui arba junginiuose, kuriuose jų kiekis siekia

25

30

35 30%, skaičiuojant nuo bendro kompozicijos svorio;

- (2) agentai, stabdantys granulių susigulėjimą (aglomeraciją) ir gumulėlių iš jų susidarymą, kada laikoma apšildomuose sandėliuose. Tinkamų agentų, stabdančių susigulėjimą ir kuriais neapsiriboja šis išradimas, pavyzdžiais yra natrio ar amonio fosfatas, natrio karbonatas ar bikarbonatas, natrio acetatas, natrio metasilikatas, magnio ar cinko sulfatas, magnio hidroksidas (gali būti visi hidratai), ir natrio alkilsulfosukcinatas;
- (3) cheminiai stabilizatoriai, neleidžiantys suskilti aktyviems komponentams juos sandėliuojant. Tinkamų cheminių stabilizatorių pavyzdžiais, kuriais neapsiriboja šis išradimas, yra žemės šarminių arba tranzitinių metalų, tokių kaip magnis, cinkas, aliuminis ir geležis sulfatai (gali būti ir kaip hidratai), kurių panaudojama 1-9%, skaičiuojant nuo bendro kompozicijos svorio;
- (4) rišamosios medžiagos, leidžiančios pasiekti optimalių savybių, tokių kaip granuliacijos efektyvumo padidinimas ir atsparumo susigulėjimui pagerinimas. Bendrų rišamųjų medžiagų, tokių kaip polietileno glikoliai, polietileno oksidas, polietoksilintos riebiosios rūgštys arba alkoholiai, hidratuoti neorganiniai junginiai, kaip natrio silikatas, sorbitas arba karbamidas gali būti naudojama iki 50%;
- (5) paviršiaus aktyvios medžiagos naudojamos pagreitinti granulių sudrėkinimą ir pagerinti dispersijos kokybę, jas maišant su vandeniu. Dažnai naudingiausi yra disperguojantys agentai nes pati HAB turi drėkinamųjų savybių.
- Tinkamų disperguojančių agentų pavyzdžiai turi savyje sulfoninto naftaleno (arba metilnaftalino) natrio arba amonio druskų - formaldehido kondensatus, ligninosulfo-

natų natrio, kalcio arba amonio druskas (nebūtinai polietoksilintų); dialkilą; diolalkinus; natrio tauratus; ir maleino anhidrido natrio arba amonio druskų kopolimerus.

5

Galimybė naudoti siūlomas medžiagas, kaip HAB, gali būti nustatyta šiais tyrimais:

10 (1) lydymosi temperatūra nustatoma DSC (diferencialine skanuojančia kalorimetrija), esant įkaitinimo greičiui $5^{\circ}\text{C}/\text{minutę}$. Lydymosi pradžia turi būti ne žemiau 40°C ;

15 (2) hidrofilinis-lipofilinis balansas visame galimame diapazone nuo 1 iki 20 nustatomas metodu, aprašytu McCutheon "Detergents and Emulsifiers", 1971 kasmetinis leidinys, 223 puslapiai;

(3) tirpimo vandenyje greitis nustatomas pagal tokią metodiką:

20

(a) tiriamos medžiagos pavyzdys (0,15 g) talpinamas į stiklinio graduoto 2,8 cm vidinio diametro cilindro dugną,

25 (b) šis cilindras yra patalpinamas ant garų vonios (papildomai iš išorės kaitinamas cilindro dugnas karšta oro srove) tol, kol pavyzdys pilnai išsilydys,

30 (c) cilindras statomas ant horizontalaus paviršiaus ir, šaldant iki 25°C , leidžiama pavyzdžiui sukietėti, gaunant ant dugno tolygų sluoksnį,

35 (d) į cilindrą pripilama vandens (100 ml, 25°C) ir jis maišomas 110 aps/min greičiu su stačiakampe metaline ar plastmasine menteline maišykle (mentelės storis 1,5 mm, plotis 18 mm, aukštis 16,8 mm) taip, kad mentelės

pagrindas būtų 48 cm aukščiau sukietėjusio pavyzdžio paviršiaus, ir

(e) pažymimas pavyzdžio pilno ištirpimo laikas;

5

(4) klampumą minkštėjimo temperatūroje apskaičiuoja naudojant Arrhenius priklausomybės grafiką (L_n klampumo nuo $1/T$).

10

Grafikas sudaromas eksperimentiškai nustatant klampumą prie skirtingų temperatūrų ir naudojant rotacinį viskozimetą, dirbanti $1,16 \text{ sek}^{-1}$ poslinkio greičiu. Klampumo matavimus atlieka ne mažiau 30°C temperatūrų diapazone, kurio minimali temperatūra yra 1°C ribose nuo minkštėjimo temperatūros, išmatuotos DSC.

15

Kitas reikalavimas numatomas HAB lydiniais yra tas, kad suminkštėjimo temperatūros pradžia ant kaitinimo kreivės turi skirtis nuo sukietėjimo pradžios ant tolimesnės atšaldymo kreivės 5°C ar mažiau. Šis parametras nustatomas naudojant diferenciniai skenuojantį kolorimetą (pavyzdžiui, Du Pont Instruments 1090 Thermal Analyser su moduliu 910 DSC modelio). Tam paprastai naudoja nuo 1 iki 3 mg pavyzdį, kuris patalpinamas į hermetiškai uždarytą, padengtą aliuminiu, kiuvetę. Ant kaitinimo kreivės, kuris atliekamas $5^\circ\text{C}/\text{min}$ greičiu, fiksuojamas endoterminis efektas, o ant šaldymo kreivės, kuris atliekamas $1^\circ\text{C}/\text{min}$ greičiu, fiksuojamas egzoterminis efektas. Paprastai pavyzdį kaitina nuo 25°C iki $100\text{--}120^\circ\text{C}$ temperatūros, o po to leidžia jam vėl atvėsti iki 25°C . Tenka pažymėti, kad ši HAB gali būti charakterizuojama plačia lydymosi sritimi (paprastai $12\text{--}16^\circ\text{C}$ nuo suminkštėjimo iki pilno išlydymo).

25

30

35

Šio išradimo granulės turi ne mažiau 10% tuštumų ir geriau ne mažiau 20%. Viršutinė tuštumų kiekio riba

- apribojama granulės trapumu (dideliu dilumu). Poringumo nustatymas atliekamas piknometriniais matavimais pradinių iš anksto sumaišytų miltelių ir galutinių HAB granulių, naudojant parafino aliejų. Gali būti panaudojama helio porometrija. Tuštumos svarbios vandens patekimo į granules pagreitinimui, ir tokiu būdu, padedama granulių suirimiui (dispergavimui) sumaišymo rezervuare.
- 10 Granulių dispergavimo vandenyje laikas turi būti ne daugiau 3 minučių, geriau ne daugiau 2 minučių. Granulių suirimo (dispergavimo) laikas nustatomas patalpinant granulių porciją (0,5 g, nuo 250 iki 1410 mikronų) į 100 ml talpos graduotą cilindą (aukštis po užkimšimo kamščiu 22,5 cm, vidinis diametras 28 mm), turinti 90 ml 25°C temperatūros destiliuoto vandens, po to cilindras pritvirtinamas centre, užkemšamas ir sukamas apie centrą 8 aps/min greičiu tol, kol pavyzdys pilnai disperguojasi vandenyje.
- 20 Pageidaujama savybė taip pat yra geros kokybės dispersijos sudarymas, ir ši savybė nustatoma bandyme iš sedimentacijos ilgame vamzdyje (JAV patentas Nr.3 920 442 9 skiltis, nuo 1 iki 39 eilutės). Priimtinos reikšmės atitinka 0,02 ml, geriau 0,01 ml kietos medžiagos po 5 minučių nusėdinimo.
- 30 Granulės turi charakterizuotis žemais dilimo parametrais, kurie gali būti nustatyti bandymuose (JAV pat. Nr. 3 920 442 9 skiltis, nuo 5 iki 48 eilutės). Šis bandymas modifikuotas, kad būtų galima analizuoti pramonėje pagamintas granules, pavyzdžiui, nuo 250 iki 1410 mikronų dydžio. Priimtinas dilimo dydis yra mažiau 40%, ir dar geriau mažiau 30%.
- 35 Granulės taip pat turi būti atsparios susigulėjimui (aglomeracijai). Ši savybė nustatoma, panaudojant

stiklinio cilindro dugnu (vidinis diametras 46,5 mm, 75 mm aukštis, 51 mm plotis) diską iš nerūdijančio plieno (0,9 mm storio, 51 mm diametro), po to granulių pavyzdys (20 g) patalpinamas į cilindrinę konstrukciją ir išlyginamas, o kitas diskas iš nerūdijančio plieno (0,9 mm storio, 44,5 mm diametro) dedamas ant granulių viršaus.

Ant viršutinio disko uždedamas 400 g svoris (45 mm diametro ar mažesnis), o visa konstrukcija patalpinama į krosnį, kurioje laikoma 100 valandų 45⁰C temperatūroje (geriau 55⁰C), po to konstrukcija išimama iš krosnies, nuimamas svoris ir pavyzdys atvėsinaamas iki kambario temperatūros. Po to atskiriamas apatinis diskas ir, jei pavyzdys išsipila iš cilindro, tai jis labai atsparus susigulėjimui (aglomeracijai), o jei pavyzdys lieka cilindre, tai sukepus masė pašalinama, pastatoma ant horizontalaus paviršiaus ir, panaudojant penetrometrą su vienabriauniu skustuvu, išmatuojama minimali jėga, kuri būtina sukepusios masės suskaidymui.

Priimtinomis sukepusiomis masėmis yra tokios, kurios reikalauja mažiau negu 100 g, dar geriau mažiau negu 5 g jėgos.

Žemiau pateikiami pavyzdžiai šio išradimo iliustracijai, o ne jo apribojimui.

Ingredientų, naudojamų pavyzdžiuose, apibrėžimas

	Pavadinimas	Identiškumas
	Macol [®] 150 (Mazer chemikals)	Polietilintas dinonilfenolas (150 vienetų etileno oksido)
5		Lydinio savybės: -lydymosi temperatūra - suminkštėjimo temperatūra 48 ⁰ C; lydymosi pabaiga 63 ⁰ C.
10		-skirtumas tarp suminkštėjimo ir sukietėjimo temperatūrų - 2 ⁰ C -lydinio klampumas suminkštėjimo temperatūroje - apie 1900 cps.
15		Tirpimo laikas: 19 minučių HLB: 19
	Pluronic [®] F 108 (BASF)	etileno oksido / propileno oksido blokkopolimeras, turintis 80% etileno oksido ir 20% propileno oksido
20		Lydinio savybės: -lydymosi temperatūra - suminkštėjimo temperatūra - 45 ⁰ C; lydymosi pabaiga 61 ⁰ C
25		-skirtumas tarp suminkštėjimo ir sukietėjimo temperatūrų - 0 ⁰ C -lydinio klampumas suminkštėjimo temperatūroje - apie 26500 cps.
30		

Pavadinimas	Identiškumas
5	Tirpimo laikas: 50 minučių HLB: 16 Hodag® E 100 100 molinis nonilfenolo etoksilatas (Hodag chemical Corp)
10	Lydinio savybės: -lydymosi temperatūra - suminkštėjimo temperatūra 40⁰C; lydymosi pabaiga 64⁰C
15	-skirtumas tarp suminkštėjimo ir sukietėjimo temperatūrų - 0⁰C -lydinio klampumas suminkštėjimo temperatūroje - 1100 cps
20	Tirpimo laikas: 20 minučių HLB: 19 Inocol® OP-40 40 molinis oktifenolio etoksilatas (BASF)
25	Lydinio savybės: -lydymosi temperatūra - suminkštėjimo temperatūra - 40⁰C; lydymosi pabaiga - 55⁰C
30	-skirtumas tarp suminkštėjimo ir sukietėjimo temperatūrų - 3⁰C -klampumas suminkštėjimo temperatūroje apie 700 cps

	Pavadinimas	Identiškumas
		Tirpimo laikas: 18 minučių
		HLB: 18
5	Poliplasdone [®] XL-10 (GAF)	kryžminiai sukibęs polivinilo pirolidonas
	Avicel [®] PH-105 (FMC)	mikrokristalinė celiuliozė
	AC-DJ-SOL [®] (FMC)	kryžminiai sukibusi natrio karboksimetilo celiuliozė
	Morwet [®] D 425 (Desoto)	natrio naftalinsulfonato ir formalolehido kondensatas
	Morwet [®] EFW (Desoto)	natrio alkilnaftalinsulfonatas
10	Lignosol [®] TSF (Reed)	amonio lignosulfonatas
	Monawet [®] MB 100 (Mona)	natrio dibutilsulfosukcinatas
	Aerosol [®] A 196 (Amer.Cy.)	natrio dicikloheksilsulfosukcinatas (+ 15% natrio benzoato)
	Explotab [®] (Edward Mendell Co.)	natrio krakmolo glikonatas
	Triton [®] AG-120 (R ir H)	polietoksiliuotas nonilfenolas absorbuotas ant silicio oksido
	Triton [®] X-120 (R ir H)	polietoksiliuotas nonilfenolas absorbuotas MgCO ₃

1 pavyzdys

Visi žemiau pateikti ingredientai, (išskyrus Macol[®]) sumaišomi, o po to sumalami aukšto intensyvumo rotaciniame poslinkio malūne. Gautas mišinys sumaišomas su Macol[®] DNP 150 (<840 mikronų) ir sudaromas pradinis mišinys granuliacijai. Šio mišinio 150 g porcija patalpinama į pseudoskystą sluoksnį ir granulės kaitinamos karštu oru. Kai granulių temperatūra pasiekia 70⁰C (apytikriai per 12 minučių), kaitinimas nutraukiamas ir leidžiama granulėms atvėsti, laikant jas nepašildytu oru pseudoskystame sluoksnyje. Gaunama nuo 250 iki 1410 mikronų dydžio sferinių granulių, kurių išeiga 70%. Žemiau pateikiama pradinio mišinio sudėtis ir gautų granulių savybės.

Pirminio mišinio sudėtis Svorio procentai

Chlorsulfuronas	75,0
Macol [®] DNP 150	10,0
Bevandenis MgSO ₄	6,0
Polyplasdone [®] XL-10 + priemaišos	9,0

Granulių savybės (nuo 250 iki 1410 mikronų)

Dilumo %	21,0%
Dispergavimo vandenyje laikas, kai 25 ⁰ C	75,0 sek
Dispergavimo vandenyje laikas, kai 0 ⁰ C	102,0 sek
Dispergavimo laikas 28 - 0 - 0 skystose trašose, kai 25 ⁰ C	214,0 sek
Susigulėjimas, kai 55 ⁰ C	0,0 g
Sedimentacija ilgame vamzdyje	pėdsakai
Sedimentacija ilgame vamzdyje (1 savaitė / 55 ⁰ C)	0,003
Bandymo rezultatai (chlorsulfurono %)	

kontrolinis	72,9%
po 1 savaitės / 55°C	70,0%

2 pavyzdys

- 5 Pakartotas 1 pavyzdys, išskyrus tai, kad naudotas pirminis mišinys be rišliosios medžiagos ir maltas mušamajame malūne.

Pirminio mišinio sudėtis	2 pavyzdys
Chlorsulfuronas techn (%)	77
Macol® DNP 150 (%)	10
MgSO ₄ ·7H ₂ O (%)	3
ZuSO ₄ ·7H ₂ O (%)	3
Polyplasdone® XL-10 (%)	7
Avicel® PH-105 (%)	-
AC-DI-SOL® (%)	-
Pirminio mišinio parkrovimas (g)	1934
Konversija (%)	73
Dilumas (%)	29
Sedimentacija ilgame vamzdyje	0,002
Sedimentacija ilgame vamzdyje (1 savaitė/55°C)	0,002
Dispergavimas vandenyje 25°C temperatūroje (sek)	83
Dispergavimas vandenyje 0°C temperatūroje (sek)	107
Dispergavimas skystose trąšose 28-0-0, kai 25°C (sek)	250
Susigulėjimas, kai 55°C (g-jėga)	0

3 pavyzdys

Apytikriai 73,84 g 2,4-D natrio druskos ir 1,16 g 2[[N-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-N-metilamino] karbonil] amino] sulfonil] benzoinės rūgšties metilo esterio natrio druskos sumaišoma kartu kaip 1 pavyzdyje. Po to ši madžiaga sumaišoma su 25 g Macol[®] DNP-150 (<840 mikronų). Šis mišinys patalpinamas į laboratorinį dvigubą konusinį maišytuvą ir kaitinamas sroviniu šildymo aparatu iki 77⁰C, dėl to įvyksta granuliacija. Kaitinimas nutraukiamas, o granulėms leidžiama atvėsti iki 50⁰C, po to jos išimamos iš maišytuvo. Gaunama apytikriai 97,3 g nuo 250 iki 1410 mikronų dydžio granulių, išeiga 88,3%. Šių granulių fizinės savybės: sedimentacija ilgame vamzdyje (registracija per 5 minutes) 0 ml, dilumas-33,7%, dispergavimo laikas 25⁰C vandenyje-2,17 minučių, tūrio tankis -0,50 g/ml. Šias granules subrandinus, jos pasižymi patikimu cheminiu stabilumu, tuo pačiu nepraranda anksčiau paminėtų fizinių savybių.

4 pavyzdys

Apytikriai 72,86 g 2,4-D natrio druskos ir 1,14 g 2-[[N-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-N-metilamino] karbonil] amino] sulfonil] benzoinės rūgšties metilo esterio natrio druskos ir 1 g NaHCO₃ sumalama kartu kaip 1 pavyzdyje. Po to šis mišinys sumaišomas su 25 g Macol[®] DNP -150 (<840 mikronų). Po to, granulių gavimui pakartojama 3 pavyzdžio metodika. Apytikriai gaunama 93,4 g 250-1410 mikronų dydžio granulių, išeiga 90,9%. Pagamintų granulių fizinės savybės: sedimentacija ilgame vamzdyje (registracija per 5 minutes) - pėdsakai, tūrio tankis - 0,5 g/ml, dilimas - 37,5 %, dispergavimo 25⁰C vandenyje laikas - 2,18 minučių. Šių granulių savybės, išlaikius jas 45⁰C temperatūroje 3 savaites, buvo tokios: sedimentacija ilgame vamzdyje

(registracija per 5 minutes) - pėdsakai, tūrio tankis - 0,5 g/ml, dilumas - 36,8 %, dispergavimo 25°C temperatūros vandenyje laikas - 2,19 minučių. Kaip ir 3 pavyzdyje šios granulės ir subrandintos išlaikė gerą cheminį stabilumą.

5 pavyzdys

Apytikriai 1480 g metabenzilazurono, 9,80 g amonio chlorsulfurono (technikinio), 5,16 g Sellogen® HR, 6,88 g Petro® D 425,12,90 g diamonio hidrofosfato, 137,26 g kaolino molio, 40 g MgSO₄ ir 48 g Polyplasdone® XL-10 sumalama ACM tipo malūne, esant žaliavos padavimo greičiui 90 g/min, rotoriaus greičiui - 11000 aps/min, rūšiuotuvo greičiui 6000 aps/min ir oro srovės greičiui 1,4 m³/min. Apie 1643 g sumaltos medžiagos išimama iš malūno. Trys po 600 g partijos granuliuojamos 2,2 ltr. talpos laboratoriniame V - pavidalo maišytuve, sujungiant 522 g sumaltos medžiagos ir 78 g, mažesnio negu 500 mikronų dydžio. Pluronic® F 108. Šis mišinys maišomas ir kaitinamas, kaip 3 pavyzdyje, iki 70°C, ir tada įvyksta granuliacija. Kaitinimas nutraukiamas ir granulės, prieš išimant iš maišytuvo, atšaldomos iki 45°C. Apytikriai 1787 g 250-1410 mikronų dydžio granulių išimama iš maišytuvo, išeiga 88,7%. Šių granulių fizinės savybės buvo: sedimentacija ilgame vamzdyje (registracija per 5 minutes) - 0,015 ml, dispergavimo 25°C temperatūros vandenyje laikas - 1,70 minutės, tūrio tankis - 0,5 g/ml, dilumas - 11,9%. Ši medžiaga išlaikė bandymą dėl jos susigulėjimo (aglomeracijos) 45°C ir 55°C temperatūroje.

6 pavyzdys

Sumalama mušamajame malūne tokios sudėties mišinys: 86,9% 2,4-D natrio druska, tech. (grynumas 83%, skaičiuojant kaip rūgštį),

1,3% 2-[[N-(4-metoksi-6-metil-1,3,5-triazino-2-il)-N-metilamino] karbonyl]-amino] sulfonil] benzoinės rūgšties metilo esterio natrio druska (grynumas 92%,
5 skaičiuojant kaip laisvą sulfonilkarbamidą),

5,9% Morwet® D 425 ir

5,9% Morwet® EFW.

10

Gautas pradinis mišinys nepertraukiamai paduodamas sukant (62 g/min) į 35,6 cm diametro (56° kampas su horizontale) diskinių aglomeratorių, besisukanti 30 aps/min greičiu. Molten Macol® DNP-150 (95°C)
15 nepertraukiamai išpurškiamas (23 g/minutę) ant pradinio mišinio, esančio aglomeratoriuje, panaudojant oru išpurškiamą purkštuvą, kuris išoriškai maišomas. Macol® kiekis sudarė 25-30% nuo bendro gautų granulių svorio. Gautų nuo 1410 iki 1680 mikronų dydžio granulių išeiga
20 sudarė 61%. Šių granulių dilimas 39%, sedimentacija ilgame vamzdyje 0 ml, dispergavimo laikas 25°C temperatūros vandenyje 150 sekundžių.

7 pavyzdys

25

Gautas pradinis mišinys, aprašytas 1 pavyzdyje, nepertraukiamai paduodamas į 2 litrų talpos (10 cm aukščio, 12 cm diametro) cilindrą iš nerūdijančio plieno, kuris sukamas 34 aps/min greičiu 30° su horizontale kampu.
30 Šis mišinys laikomas cilindre 70-77°C, kaitinant išorinę cilindro sienelę infraraudonąja lempa.

Apytikriai 89% granulių, paimamų iš cilindro, buvo nuo 250 iki 1410 mikronų dydžio. Šios granulės pasižymėjo
35 tokiomis savybėmis: sedimentacija ilgame vamzdyje 0,01 ml, dilumas 40%, dispergavimo 25°C temperatūros vandenyje laikas 64 sekundės.

8 pavyzdys

Pradinis mišinys, turintis 20 g 2,4-D natrio druskos
 5 (84% grynumo), 0,5 g 2-[[N-(4metoksi-6-metil-1,3,5-
 triazin-2-il)-N-metilamino] karbonil] amino] sulfonil]
 benzoinės rūgšties metilo esterio natrio druskos (91%
 grynumo), ir 3,6 g Macol[®] DNP-150 malamas 2 minutes,
 kaip nurodyta 1 pavyzdyje. Dulkių pavidalo masė
 10 sijojama ir atskiriamos nuo 149 iki 840 mikronų dydžio
 (išeiga 61%) ir nuo 74 iki 840 mikronų dydžio granulės.
 74-840 mikronų dydžio granulių sedimentacija ilgame
 vamzdyje buvo 0 ml, dispergavimo laikas 25°C
 temperatūros vandenyje - 90 sekundžių, ir dilumas -
 15 40%. Po 1 savaitės laikymo 55°C temperatūroje abiejų
 aktyvių komponentų susiskaldymas sudarė 0%, o po
 2 savaičių sulfonilkarbamido suskilo 3%.

9 pavyzdys

20 Apytikriai 100 g pirimidino mišinio buvo gauta
 sumaišant tokius ingredientus:

Chlorsulfuronas techninis	78,5 g
Macol [®] DNP-150	12,0 g
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2,0 g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2,0 g
Ac-Di-Sol [®]	2,75 g
Avicel [®] PH-105	2,75 g

25 Šis mišinys sumalamas, kaip nurodyta 1 pavyzdyje iki
 miltelių, po to patalpinamas į granulatoriaus pseudo-
 skystą sluoksnį ir skystinamas karštu oru. Šis
 sluoksnis palaipsniui šildomas iki 70°C (9-10 minučių).
 Granulės susidaro, kai rišamoji medžiaga suminkštėja.
 30 Po to šildymas nutraukiamas ir granulėms leidžiama
 atvėsti, laikant jas pseudoskystame sluoksnyje. Po

atšaldymo granuliuotas produktas buvo persijotas. Apytikriai gaunama 76 g nuo 250 iki 1410 mikronų dydžio granulių. Žemiau pateikiamos gautų granulių savybės:

Dispergavimo laikas 25°C temperatūros vandenyje	81 sek.
Susigulėjimas (1 diena / 55°C / 3,5 kg/cm ²)	nėra
Aktyvaus komponento kiekis pavyzdyje, išlaikius minus 6°C temperatūroje 1 savaitę	74,4%
Aktyvaus komponento kiekis pavyzdyje, išlaikius 55°C temperatūroje 1 savaitę	75,8%
Sedimentacija ilgame vamzdyje (prieš ir po subrandinimo)	0,005 ml
Dilumas	12%

5

10 pavyzdys

Gaunamas 100 g mišinys, sumaišius tokius ingredientus:

Chlorsulfuronas technikinis	77,0 g
Hodag® E-100	10,0 g
Bevandenis natrio karbonatas	2,0 g
Polyplasdone® XL-10	2,0 g
Natrio acetato trihidratas	2,75 g

10

Šis mišinys sumalamas ir granuliuojamas kaip aprašyta 9 pavyzdyje. Apytikriai buvo gauta 60 g nuo 250 iki 1410 mikronų dydžio granulių. Dispergavimo laikas 25°C temperatūros vandenyje vidutiniškai 91 sekundė. Šios granulės nesusigulėjo, išlaikius jas 4 dienas 55°C temperatūroje.

15

11 pavyzdys

20

Gaunamas 100 g mišinys, sumaišius tokius ingredientus:

Chlorsulfuronas techninis	77,0 g
Iconol® OP-40	10,0 g
Bevandenį natrio karbonatas	6,0 g
Polyplasdone® XL-10	7,0 g
Natrio acetato trihidratas	2,75 g

5 Šis mišinys sumalamas ir granuliuojamas kaip aprašyta 9 pavyzdyje. Apytikriai buvo gauta 57 g nuo 250 iki 1410 mikronų dydžio granulių. Dispergavimo laikas 25°C temperatūros vandenyje 69 sekundės. Granulės nesusigulėjo išlaikius jas 4 dienas 55°C temperatūroje. Dilumas sudarė 34%.

10 12 pavyzdys

Gaunamas 100 g mišinys, sumaišius tokius ingredientus:

2-[[(4-etoksi-6-metilamino-1,3,5-triazin-2-il)aminokarbonil] amino-sulfonil] benzoinės rūgšties metilo esteris	77,0 g
Hodag® E 100	10,0 g
Bevandenį MgSO ₄	6,0 g
Polyplasdone® XL-10	7,0 g

15 Šis mišinys sumalamas ir granuliuojamas kaip aprašyta 9 pavyzdyje. Apytikriai 59 g nuo 250 iki 1410 mikronų dydžio granulių buvo gauta. Dispergavimo laikas 25°C temperatūros vandenyje - 90 sekundžių. Šios granulės nesusigulėjo po 4 dienų laikymo 55°C temperatūroje.

20 Dilumas buvo 28%, o sedimentacija ilgame vamzdyje - 0,005 ml. Šios granulės pasižymėjo puikiu cheminiu stabilumu.

13 pavyzdys

Granuliacija atliekama pagal metodiką, aprašytą
5 pavyzdyje, naudojant mišinį, turintį tokius
5 ingredientus:

Metabenzthiazuronas	1460 g
Chlorsulfuronas tech.	10 g
Pluronic F 108	240 g
MgSO ₄	10 g
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	90 g
Morwet® D-425	50 g
Avicel® PH-105	140 g

Gautų granulių (nuo 250 iki 1410 mikronų dydžio, išeiga
83%) savybės tokios: sedimentacija ilgame vamzdyje -
10 0,015 ml, susigulėjimas 45°C temperatūroje - 100 g,
dispergavimo laikas 25°C temperatūros vandenyje -
90 sekundžių, dilumas - 10%.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Granuliuota pesticidinė kompozicija, susidedanti, skaičiuojant nuo bendro kompozicijos svorio, iš nuo
5 5 iki 95% pesticidų dalelių kombinacijoje su 5-40%
tirpios vandenyje, kaitinimu aktyvuojamos rišamosios
medžiagos, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad rišamoji
medžiaga turi lydymosi temperatūrų intervalą 40-120°C,
mažesnę, nei 5°C skirtumą tarp minkštėjimo taško ir
10 sukietėjimo pradžios, hidrofilių/lipofilių balansą
apie 14-19, tirpimo laiką ne daugiau 50 minučių ir
lydalo klampumą mažiausiai 200 cps.
2. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n -
15 t i tuo, kad turi bent vieną priedą, atrinktą iš
grupės, susidedančios iš
 - (i) persipinančių, fiziškai brinkstančių arba
išskiriančių dujas dezintegratorių;
20
 - (ii) stabdančių aglomeraciją (sukepimą) agentų;
 - (iii) cheminių stabilizatorių; ir
 - 25 (iv) paviršiaus aktyvių agentų (drėkintojų arba
dispersantų) ir jų mišinių.
3. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n -
30 t i tuo, kad ji susideda, skaičiuojant nuo bendro
svorio, iš 20-80% pesticidų dalelių, ir 10-30%
kaitinimu aktyvuojamos rišamosios medžiagos.
4. Kompozicija pagal bet kurią iš prieš tai pateiktų
35 punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad turi
kaitinimu aktyviamą rišančią medžiagą, kurios
minkštėjimo taškas ir sukietėjimo pradžia skiriasi
mažiau nei 3°C.

5. Kompozicija pagal bet kuri iš prieš tai pateiktų punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad turi kaitinimu aktyvuojamą rišančią medžiagą, kurios lydomosi temperatūrų intervalas yra 45-100°C.
5
6. Kompozicija pagal bet kuri iš prieš tai pateiktų punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad turi kaitinimu aktyvuojamą rišančią medžiagą, kurios hidrofilinis-lipofilinis balansas yra intervale 16-19.
10
7. Kompozicija pagal bet kuri iš prieš tai pateiktų punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad susideda iš vandenyje disperguojamų arba vandenyje tirpių pesticidinių granulių, turinčių mažiausiai apie 10% tuštumų ir kurios yra aglomeratai 150-4000 mikronų dydžio.
15
8. Kompozicija pagal bet kuri iš prieš tai pateiktų punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad susideda iš vandenyje disperguojamų arba vandenyje tirpių pesticidinių granulių, turinčių mažiausiai apie 20% tuštumų.
20
9. Kompozicija pagal bet kuri iš prieš tai pateiktų punktų, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad turi kaitinimu aktyvuojamą rišančią medžiagą, atrinktą iš klasės, susidedančios iš polietoksilinto dinonilfenolio, etileno oksido/propileno oksido kopolimero ir jų mišinių.
25