



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0028520

(51)⁷ A01N 47/36; A01N 25/12; A01N 37/22 (13) B

(21) 1-2013-00721

(22) 14/02/2011

(86) PCT/IB2011/000272 14/02/2011

(87) WO 2012/042316 05/04/2012

(30) 2672/MUM/2010 27/09/2010 IN

(45) 25/06/2021 399

(43) 25/07/2013 304A

(73) UPL LIMITED (IN)

Uniphos House, Madhu Park, 11th Road, Khar (West), Mumbai 400 052 States of Maharashtra, India

(72) SHROFF, Jaidev, Rajnikant (GB); SHROFF, Vikram, Rajnikant (GB); SHIRSAT, Rajan, Ramakant (IN).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) CHẾ PHẨM HẠT ỔN ĐỊNH KHI LƯU TRỮ VÀ QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ CHẾ PHẨM HẠT NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl, pretilaclo và natri lignosulfonat trong đó natri lignosulfonat gần như không có đường khử, và quy trình điều chế chế phẩm này. Sáng chế còn đề cập đến chế phẩm hạt chứa hạt pyrazosulfuron etyl và pretilaclo tách riêng được trộn lẫn theo tỷ lệ định trước và quy trình khác để điều chế chúng.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới chế phẩm hạt chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập tới chế phẩm hạt diệt cỏ ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hỗn hợp diệt cỏ đã được sử dụng rộng rãi và được ghi nhận trong các tài liệu trong lĩnh vực nông nghiệp. Hỗn hợp diệt cỏ mang lại lợi thế đáng kể trong các ứng dụng cụ thể bao gồm kiểm soát cỏ dại cải thiện và kéo dài, tỷ lệ thuốc diệt cỏ giảm và chi phí sử dụng giảm, thời gian tiếp xúc ngắn cho kết quả cải thiện trong nước chảy, giới hạn sử dụng ít nghiêm ngặt hơn, độ chọn lọc được cải thiện, phổ cỏ dại được kiểm soát được cải thiện, chi phí giảm và vấn đề chất dư thừa giảm. Tuy nhiên, việc xác định tỷ lệ và hỗn hợp sử dụng thuốc diệt cỏ thích hợp là thiết yếu để đạt được sự kiểm soát cỏ dại có tính chất hiệp đồng.

Patent Ấn Độ số 210952, bộc lộ hợp phần diệt cỏ hiệp đồng chứa pyrazosulfuron etyl diệt cỏ chọn lọc kết hợp với ít nhất một thuốc diệt cỏ khác được chọn từ butaclo, pretilaclo và 2,4-D. Patent này bộc lộ một số chế phẩm có thể nhũ hóa (EC) chứa pyrazosulfuron etyl với hàm lượng là 3%, 1%, 1,4%, 2% và 50% tương ứng kết hợp với pretilaclo với hàm lượng là khoảng 35%, 40%, 40%, 50% và 50%. Ngoài ra, patent này còn bộc lộ rằng pyrazosulfuron etyl và pretilaclo mang lại sự kiểm soát cỏ dại có tính chất hiệp đồng đáng kể với tỷ lệ nằm trong khoảng từ 1:9 đến khoảng 1:59. Hơn nữa, patent này đề xuất chế phẩm của hợp phần hiệp đồng của pyrazosulfuron etyl kết hợp với pretilaclo trong chất lỏng được cô hoặc dưới dạng chế phẩm hạt. Tuy nhiên, chế phẩm hạt ổn định chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo không được lấy làm ví dụ trong patent này.

Trái lại, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng chế phẩm có thể nhũ hóa chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo thoái hoá lần lượt khoảng 85% hàm lượng

pyrazosulfuron etyl và 60% hàm lượng pretilaclo sau khi được lưu trữ ở nhiệt độ $54\pm 2^{\circ}\text{C}$ trong thời gian 14 ngày. Hơn nữa, chế phẩm hạt được phủ (CG) được điều chế bằng cách sử dụng hạt chất mang bentonit, attapulgit hoặc gôm như được bộc lộ trong bản mô tả này và chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo cũng thoái hoá lần lượt là 25-87% hàm lượng pyrazosulfuron etyl và 15-55% hàm lượng pretilaclo sau khi lưu trữ ở nhiệt độ $54\pm 2^{\circ}\text{C}$ trong thời gian 14 ngày khi được điều chế bằng cách sử dụng quy trình điều chế hạt được phủ thông thường. Do đó, mặc dù sự kết hợp của pyrazosulfuron etyl và pretilaclo có tính chất hiệp đồng, trên thị trường không có chế phẩm nào như vậy do tính chất nhạy cảm rõ ràng của pyrazosulfuron etyl đối với sự thoái hoá khi lưu trữ, mà được làm tăng thêm do sự có mặt của pretilaclo. Do vậy, trong lĩnh vực này vẫn cần có chế phẩm ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo.

Chế phẩm hạt mang lại lợi ích đáng kể so với chế phẩm lỏng như dễ xử lý, dễ sử dụng, sự tiếp xúc khi làm việc giảm, độc tính giảm, lượng bị bắn ra giảm và sự vất bỏ chất thải giảm và độ lệch trường ít hơn. Hơn nữa, các tác giả sáng chế đã quan sát thấy rằng pyrazosulfuron etyl và pretilaclo được giữ lại dễ bị thoái hoá hơn khi có mặt trong chế phẩm lỏng. Do vậy, trong lĩnh vực này cần có chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo.

Tuy nhiên, việc lựa chọn chất mang thích hợp cho chế phẩm hạt để giữ lại các tính chất mong muốn của hạt như khả năng giữ chất lỏng, không có hàm lượng bụi, độ bền chống mòn và tính trơ hoá học cao là điều người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này không dự đoán được.

Khả năng giữ chất lỏng được đo bằng lượng chất lỏng, tức là hoạt chất, mà có thể được hấp thụ bởi hạt mà không làm mất đáng kể khả năng chảy của hạt. Chất mang có khả năng giữ chất lỏng cao giúp cho người điều chế điều chế được chế phẩm cô hoặc cho phép người điều chế điều tiết được nhiều hơn một thuốc diệt loài gây hại tương thích trong cùng một hạt. Do vậy, trong lĩnh vực này cần có chế phẩm hạt chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo trong đó nguyên liệu chất mang có mặt trong hạt có khả năng giữ chất lỏng cao mà không làm tổn hại khả năng chảy của chế phẩm. Tốt hơn là, độ bền chống

mòn cao đảm bảo sự không tồn tại của bụi bên trong chế phẩm mà làm giảm sự tiếp xúc khi làm việc nhờ đó làm tăng mong muốn về chế phẩm.

Thách thức khác đối với người điều chế trong việc điều chế chế phẩm hạt là mức độ của tính tro hoá học của hạt đối với thuốc diệt loài gây hại. Hơn nữa, luôn luôn không dự đoán được một cách hợp lý để lựa chọn nguyên liệu chất mang mà đồng thời tro với cả hai thuốc diệt loài gây hại khác nhau có mặt trong hỗn hợp có tính chất hiệp đồng được ưu tiên. Đã quan sát thấy rằng ngay cả khi bề mặt chất mang phản ứng nhẹ với một trong số các hoạt chất của hỗn hợp, nó dẫn đến sự phá vỡ thuốc diệt loài gây hại khác do đó làm giảm hiệu quả của chế phẩm, dẫn đến việc kiểm soát cỏ dại kém hơn hoặc không kiểm soát được cỏ dại. Do vậy, việc lựa chọn chất mang thích hợp cho chế phẩm hạt thường là sự thỏa hiệp không mong muốn dựa trên sự cân nhắc có hiểu biết các tính chất của nguyên liệu chất mang đã biết.

Phương pháp đã biết khác để làm giảm khả năng phản ứng của nguyên liệu chất mang với thuốc diệt loài gây hại là kết hợp chất khử hoạt tính như glycol v.v., mà phong bế vị trí hoạt tính trên nguyên liệu chất mang nhờ đó ngăn ngừa sự tương tác của chúng với hoạt chất. Tuy nhiên, sự có mặt của chất khử hoạt tính có nhược điểm vì hai lý do cơ bản. Sự có mặt của chất khử hoạt tính làm tăng tải trọng của chất lỏng lên hạt do đó làm giảm khả năng chảy của chế phẩm. Lý do khác là sự có mặt của chất khử hoạt tính làm tăng đáng kể giá thành chế phẩm và vẫn không thể đảm bảo về độ ổn định của thuốc diệt loài gây hại như pyrazosulfuron etyl mà vẫn cảm nhận đối với sự thoái hoá, nhất là với sự có mặt của pretilaclo. Hơn nữa, pyrazosulfuron etyl đã cho thấy là dễ làm thoái hoá nguyên liệu chất mang thường được sử dụng có hoặc không có pretilaclo.

Do đó, trong lĩnh vực này cần lựa chọn chất ổn định mà có khả năng mang đồng thời các thuốc diệt cỏ pyrazosulfuron etyl và pretilaclo mà không làm tổn hại độ ổn định của các thuốc diệt cỏ này. Được ưu tiên là chất ổn định được chọn giữ lại tính chất ổn định của nó ngay cả khi có mặt chất mang có đủ khả năng giữ chất lỏng hoặc chất mang có khả năng giữ chất lỏng ở mức cao, hoạt tính bề mặt thấp, tình trạng không bụi và độ bền chống mòn.

Mingelgrin, U., Saltzman, S. và Yaron, B. (1977) báo cáo sự thoái hoá thuỷ phân gây ra do bề mặt của một số thuốc diệt loài gây hại đối với cao lanh, mà chủ yếu là nhôm silicat hydrat hoá. Sự thoái hoá thuỷ phân được cho là do phối tử nước kết hợp với các cation trao đổi được trên bề mặt cao lanh. Do vậy, việc lựa chọn hạt chất mang chọn lọc đối với cả pyrazosulfuron etyl và pretilaclo có độ ổn định khi lưu trữ mong muốn và không làm tổn hại thuộc tính mong muốn của chế phẩm như khả năng giữ chất lỏng, không có hàm lượng bụi, độ bền chống mòn và tính trơ hoá học cao là thách thức lớn đối với người điều chế. Tầm quan trọng của vấn đề chế phẩm được chứng thực bởi sự vắng mặt của chế phẩm bất kỳ trên thị trường chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo bất chấp sự tương quan hiệp đồng tồn tại giữa hai thuốc diệt cỏ này. Hơn nữa, cao lanh là nguyên liệu chất mang có sẵn và việc sử dụng nó trong chế phẩm là có lợi về mặt thương mại. Do vậy, trong lĩnh vực này vẫn cần có chế phẩm mà thể hiện sự thoái hoá giảm khi có mặt cao lanh.

CN 12876910 bộc lộ chế phẩm chứa pretilaclo và pyrazosulfuron etyl được chỉ định để kiểm soát cỏ dại trên cánh đồng lúa. Chế phẩm được bộc lộ là chế phẩm bột dạng hạt hoặc thấm ướt gồm, ngoài thuốc diệt cỏ hoạt tính, (i) chất liên kết được chọn từ rượu polyvinyl, polyetylen axetat, tinh bột và gôm Arabic; (ii) chất ổn định được chọn từ sulfat và phosphat; (iii) chất bổ trợ; và (iv) chất mang như cao lanh, đất sét, đất sét sứ, diatomit, cát và bentonit. Patent này không chỉ ra sự ưu tiên cụ thể bất kỳ đối với hạt chất mang được ưu tiên, mà mong muốn để tiến đến chế phẩm ổn định. Patent này nhận ra vấn đề độ ổn định của pyrazosulfuron etyl và đề xuất để khắc phục vấn đề bằng cách bổ sung chất ổn định. Tuy nhiên, mặc dù các tác giả sáng chế đã nỗ lực nhiều lần để điều chế chế phẩm hạt rắn một bình chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo theo hướng dẫn của patent này vẫn không thể thu được chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ. Đã thấy rằng trong chế phẩm một bình theo sự mô tả của patent Trung Quốc này, hàm lượng pyrazosulfuron etyl thoái hoá khoảng 83-87% trong quá trình lưu trữ ở nhiệt độ $54 \pm 2^{\circ}\text{C}$ trong thời gian 14 ngày.

Trong thử nghiệm khác, chế phẩm được sản xuất theo phần mô tả của patent Trung Quốc chứa 1,4% pyrazosulfuron etyl, 40% pretilaclo, 29,3% natri lignosulfonat và

29,3% amoni sulfat được thử nghiệm về độ ổn định của pyrazosulfuron etyl ở nhiệt độ cao 40°C và 54°C trong thời gian 14 ngày. CN'910 bộc lộ việc sử dụng sulfat làm chất ổn định. Do đó, mong đợi đạt được chế phẩm ổn định. Trái lại, đã thấy rằng không thể có được chế phẩm được làm ổn định theo sáng chế được bộc lộ trong bản mô tả đó, các kết quả được nêu trong bảng dưới đây:

Thành phần chế phẩm	% hàm lượng hoạt tính PSE vào ngày 0	% hàm lượng hoạt tính PSE sau 14 ngày ở 54°C	% hàm lượng thoái hoá PSE sau 14 ngày ở AHS, 54°C
1,4 % PSE, 40% pretilaclo, 29,3% amoni sulfat và 29,3% natri lignosulfonat	1,79	1,47	17,88 (sự thoái hoá cao)

Do vậy, trong lĩnh vực này vẫn cần giải quyết vấn đề về độ ổn định khi lưu trữ vốn có ở hỗn hợp đã biết chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo để tạo ra chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ. Trong lĩnh vực này vẫn cần chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo trong đó tính chất thoái hoá vốn có của cả pyrazosulfuron etyl và pretilaclo không bị làm tăng thêm do sự có mặt của thuốc diệt cỏ khác hoặc chất mang bất kỳ trong số các chất mang.

Cũng được ưu tiên là chế phẩm hạt mong muốn gần như không có chất lạ hoặc khối cứng sao cho chế phẩm có thể được sử dụng bằng cách phát tán trực tiếp để ngăn ngừa, xử lý, hạ bớt hoặc làm giảm độ nghiêm trọng và sự tác động của việc giảm năng suất do sự có mặt của cỏ dại trên cánh đồng.

Vấn đề khác làm trầm trọng thêm sự thoái hoá của pyrazosulfuron etyl trong chế phẩm mong muốn là tính không tương hợp lẫn nhau giữa pyrazosulfuron etyl, ổn định ở độ pH trung tính và pretilaclo, mà thường ổn định ở độ pH axit. Thông thường khó tạo chế phẩm đồng thời cho hai hoặc nhiều thuốc diệt loài gây hại mà ổn định ở các giá trị pH khác nhau. Do đó, điều mong muốn là đề xuất chế phẩm hạt chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo trong đó hai hoạt chất không tương hợp lẫn nhau không tiếp xúc với nhau

trong khoảng thời gian đáng kể. Ngoài ra, còn mong muốn là đề xuất quy trình điều chế chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo trong đó quy trình này không cho phép hai hoạt chất không tương hợp lẫn nhau tiếp xúc với nhau trong khoảng thời gian đáng kể nhờ đó tăng cường độ ổn định khi lưu trữ của chế phẩm.

Cũng mong muốn là đề xuất chế phẩm hạt chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo mà có khả năng giải phóng hoạt chất từ từ trong khoảng thời gian kéo dài sau khi sử dụng cho đất.

Do vậy, trong lĩnh vực này vẫn cần giải quyết các vấn đề nêu trên, cụ thể là vấn đề độ ổn định khi lưu trữ vốn có trong hỗn hợp đã biết chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo để tạo ra hạt được phủ hoặc chế phẩm hạt được phủ ổn định khi lưu trữ. Các mục đích này và các mục đích khác của sáng chế đạt được nhờ phần mô tả dưới đây.

Ưu điểm của sáng chế

Các phương án khác nhau theo sáng chế có thể, nhưng không nhất thiết, mang lại một hoặc nhiều ưu điểm và/hoặc mục đích sau đây:

Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất chế phẩm hạt chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo mà mang lại lợi ích đáng kể bao gồm sự kiểm soát cỏ dại được cải thiện và kéo dài, tỷ lệ thuốc diệt cỏ giảm và chi phí sử dụng giảm, thời gian tiếp xúc ngắn cho kết quả được cải thiện trong nước chảy, sự hạn chế sử dụng ít nghiêm ngặt hơn, độ chọn lọc được cải thiện, phổ cỏ dại được kiểm soát được cải thiện, chi phí giảm hoặc vấn đề chất dư thừa giảm.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo mà thể hiện độ nhạy của pyrazosulfuron etyl đối với sự thoái hoá giảm, đặc biệt là trong sự có mặt đồng thời của pretilaclo.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo mà mang lại lợi ích đáng kể so với chế phẩm lỏng như

an toàn khi sử dụng, dễ xử lý, dễ sử dụng, sự tiếp xúc khi làm việc giảm, độc tính giảm, lượng bị bắn ra giảm, sự vứt bỏ chất thải giảm hoặc độ lệch trường ít hơn.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl, pretilaclo và bao gồm chất mang có đủ khả năng giữ chất lỏng và có lợi, không có hàm lượng bụi, độ bền chống mòn hoặc tính trơ hoá học cao.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo sao cho chế phẩm này gần như không có chất khử hoạt tính.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo, trong đó chế phẩm hạt gần như không có chất lạ hoặc khối cứng.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo, trong đó hai hoạt chất không tương hợp lẫn nhau không tiếp xúc với nhau trong khoảng thời gian đáng kể.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo mà có khả năng sự giải phóng từ từ các hoạt chất trong khoảng thời gian kéo dài trên cánh đồng sau khi sử dụng cho đất.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất quy trình điều chế chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo, trong đó quy trình không cho phép hai hoạt chất không tương hợp lẫn nhau tiếp xúc với nhau trong khoảng thời gian đáng kể.

Mục đích khác nữa của sáng chế là đề xuất quy trình điều chế chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo, trong đó quy trình này gần như cải thiện độ ổn định khi lưu trữ của chế phẩm thu được.

Các ưu điểm này và các ưu điểm khác có thể được nhận ra từ phần sau đây của bản mô tả.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ bao gồm:

- (a) lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ;
- (b) lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ; và
- (c) lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định, tùy ý kết hợp với muối natri của polyme thơm được sulfonat hoá, natri lignosulfonat gần như không có đường khử.

Quy trình điều chế chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo, quy trình này bao gồm các bước:

- (a) hoà tan lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định trong lượng nước vừa đủ, natri lignosulfonat gần như không có đường khử và tùy ý có mặt trong sự kết hợp với muối natri của polyme ngưng tụ formaldehyt thơm được sulfonat hoá;
- (b) bổ sung từ từ lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ vào dung dịch thu được ở bước (a) và đồng nhất hoá đồng thời dung dịch thu được để tạo ra nhũ tương;
- (c) bổ sung lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ vào nhũ tương để thu được hỗn hợp thứ nhất; và
- (d) tạo hạt hỗn hợp thứ nhất để thu được chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ.

Chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ bao gồm:

- (a) lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ;
- (b) lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ; và
- (c) lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định, tùy ý kết hợp với muối natri của polyme thơm được sulfonat hoá, natri lignosulfonat gần như không có đường khử;

trong đó lượng pyrazosulfuron etyl, pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ và lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định được nhũ hoá; và nhũ tương được ép đùn hoặc

được phun cùng với chất mang được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng hoặc được phun lên hạt rỗng được cung cấp được chọn từ nhóm gồm bentonit, attapulgit, gôm, montmorillonit, đá bột, sepiolit, đất diatomit, đất sét, cát, dolomit và canxit.

Quy trình điều chế chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo, quy trình này bao gồm các bước:

- (a) hoà tan lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định trong lượng nước vừa đủ, natri lignosulfonat gần như không có đường khử và tùy ý có mặt trong sự kết hợp với muối natri của polyme ngưng tụ formaldehyt thơm được sulfonat hoá;
- (b) bổ sung từ từ lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ vào một phần của dung dịch thu được ở bước (a) và đồng nhất hoá đồng thời dung dịch thu được để tạo ra nhũ tương thứ nhất;
- (c) bổ sung từ từ lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ vào phần còn lại của dung dịch thu được ở bước (a) và đồng nhất hoá đồng thời dung dịch thu được để tạo ra nhũ tương thứ hai;
- (d) tạo hạt riêng rẽ nhũ tương thứ nhất và nhũ tương thứ hai để lần lượt thu được hạt thứ nhất và hạt thứ hai chứa pretilaclo và pyrazosulfuron etyl; và
- (e) trộn hạt thứ nhất và hạt thứ hai đồng nhất theo tỷ lệ định trước.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ bao gồm:

- (a) hạt thứ nhất, hạt thứ nhất này được điều chế bằng cách tạo hạt nhũ tương thứ nhất chứa lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ trong lượng nước vừa đủ với sự có mặt của lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định, natri lignosulfonat này gần như không có đường khử và tùy ý được kết hợp với muối natri của phần ngưng formaldehyt polyme thơm được sulfonat hoá;

(b) hạt thứ hai, hạt thứ hai này được điều chế bằng cách tạo hạt nhũ tương thứ hai chứa lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ trong lượng nước vừa đủ với sự có mặt của lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định, natri lignosulfonat này gần như không có đường khử và tùy ý được kết hợp với muối natri của phản ngưng formaldehyt polyme thơm được sulfonat hoá;

trong đó chế phẩm ổn định khi lưu trữ gồm hạt thứ nhất và hạt thứ hai được trộn lẫn theo tỷ lệ định trước.

Các dấu hiệu và các ưu điểm khác của sáng chế được đề xuất sẽ trở nên rõ ràng nhờ phần mô tả chi tiết dưới đây, mà được minh họa bằng cách ví dụ, các dấu hiệu được ưu tiên nhất của sáng chế được đề xuất không được hiểu là làm giới hạn phạm vi của sáng chế được mô tả ở đây.

Mô tả chi tiết sáng chế

Đã bất ngờ phát hiện ra rằng có thể làm ổn định pyrazosulfuron etyl, ngay cả với sự có mặt của pretilaclo, bằng cách tạo chế phẩm đồng thời cho hai thuốc diệt cỏ không tương hợp với sự có mặt của natri lignosulfonat, trong đó natri lignosulfonat gần như không có đường khử và tùy ý có mặt trong sự kết hợp với muối natri của polyme ngưng tụ formaldehyt thơm được sulfonat hoá.

Ưu điểm khác theo sáng chế là trong việc đề xuất quy trình được cải thiện để điều chế chế phẩm ổn định khi lưu trữ theo sáng chế. Theo khía cạnh này, đã phát hiện ra rằng sự cải tiến khác về độ ổn định của chế phẩm mong muốn chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo có thể đạt được bằng cách nhũ hoá cả hai thuốc diệt cỏ trước khi tạo hạt nhũ tương đã tạo thành trước. Cho đến nay, không thể làm ổn định pyrazosulfuron etyl, mà đã biết là miễn cảm rõ ràng đối với sự thoái hoá, và còn bị trầm trọng thêm do sự có mặt của pretilaclo.

Đã bất ngờ phát hiện ra rằng việc tăng cường độ ổn định của pyrazosulfuron etyl có thể đạt được bằng cách tạo chế phẩm pretilaclo và pyrazosulfuron etyl trong natri lignosulfonat mà gần như không có đường khử. Ngạc nhiên là, độ ổn định của cả

pyrazosulfuron etyl và pretilaclo đã được chứng minh là tương quan chặt với hàm lượng đường khử được tìm thấy ở natri lignosulfonat mà được sử dụng trong chế phẩm. Cũng đã bất ngờ phát hiện ra rằng việc tăng cường thêm về độ ổn định của chế phẩm theo sáng chế có thể đạt được bằng cách nhũ hoá pyrazosulfuron etyl và pretilaclo, cùng với nhau hoặc riêng biệt, trước khi được tạo hạt. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, người ta tin rằng sự tạo thành nhũ tương trước khi tạo hạt gây ra sự bao gói mixen của các thuốc diệt cỏ, mà ngăn ngừa pretilaclo khỏi sự tiếp xúc pyrazosulfuron etyl trong khoảng thời gian đáng kể nhờ đó dẫn đến sự cải tiến đáng kể về độ ổn định của chế phẩm.

Do đó, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ cùng với lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt natri lignosulfonat, trong đó chất hoạt động bề mặt natri lignosulfonat gần như không có đường khử. Tốt hơn là, theo phương án này, pyrazosulfuron etyl và pretilaclo được nhũ hoá với sự có mặt của natri lignosulfonat trước khi được tạo hạt.

Do đó, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ bao gồm:

- (a) lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ;
- (b) lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ;
- (c) lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định, tùy ý kết hợp với muối natri của polyme thơm được sulfonat hoá, natri lignosulfonat này gần như không có đường khử.

Theo phương án ưu tiên của khía cạnh này của sáng chế, lượng pyrazosulfuron etyl, pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ và lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định được nhũ hoá; và nhũ tương được ép đùn hoặc được phun cùng với chất mang được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng hoặc được phun lên hạt rồi được cung cấp được chọn từ nhóm gồm bentonit, attapulgit, gôm, montmorillonit, đá bọt, sepiolit, đất diatomit, đất sét, cát, dolomit và canxit.

Theo phương án này, nhũ tương đã tạo thành trước gồm pretilaclo và pyrazosulfuron etyl có thể (i) được trộn lẫn với chất mang tro được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan và hỗn hợp của chúng và điều chế bột nhão từ đó, bột nhão được ép đùn và được làm khô để tạo ra hạt đích; hoặc (ii) phun lên hạt rỗng được chọn từ nhóm gồm bentonit, attapulgit, gôm, montmorillonit, đá bọt, sepiolit, đất diatomit, đất sét, cát, dolomit và canxit và làm khô để tạo ra hạt đích. Đã phát hiện ra rằng bất kể quy trình nào được sử dụng để tạo hạt nhũ tương đã tạo thành trước, dù bằng cách ép đùn hoặc bằng cách phun, hạt thu được luôn thể hiện độ ổn định được tăng cường của pyrazosulfuron etyl khi dung dịch để tạo hạt là nhũ tương chứa pyrazosulfuron etyl hoặc pretilaclo hoặc cả hai.

Theo phương án khác nữa, nhũ tương đã tạo thành trước chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo theo cách khác có thể được trộn lẫn với chất mang tro được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan và hỗn hợp của chúng và được làm khô bằng cách phun trong thiết bị sấy phun hoặc thiết bị sấy phun tầng sôi (FBD) để tạo ra chế phẩm hạt đích.

Theo phương án khác, nhũ tương đã tạo thành trước chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo có thể được phun lên hạt rỗng được điều chế từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan và hỗn hợp của chúng bằng cách sử dụng các phương pháp thông thường. Sau đó, hạt được phun có thể được làm khô trong thiết bị sấy tầng sôi để tạo ra chế phẩm hạt đích.

Do vậy, theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình điều chế chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo, quy trình này bao gồm các bước:

- (a) hoà tan lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định trong lượng nước vừa đủ, natri lignosulfonat này gần như không có đường khử và tùy ý có mặt trong sự kết hợp với muối natri của polyme ngưng tụ formaldehyt thom được sulfonat hoá;
- (b) bổ sung từ từ lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ vào dung dịch thu được ở bước (a) và đồng nhất hoá đồng thời dung dịch thu được để tạo ra nhũ tương;

(c) bổ sung lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ vào nhũ tương để thu được hỗn hợp thứ nhất; và

(d) tạo hạt hỗn hợp thứ nhất để thu được chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ.

Theo một phương án của khía cạnh này theo sáng chế, bước tạo hạt hỗn hợp thứ nhất (nhũ tương) không làm giới hạn cụ thể sáng chế.

Theo phương án ưu tiên, việc tạo hạt nhũ tương này có thể được tiến hành bằng cách sử dụng quy trình được chọn từ:

- (a) trộn lẫn nhũ tương đã tạo thành trước với chất mang trợ được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng và điều chế bột nhão từ đó, ép đùn bột nhão được điều chế và làm khô sản phẩm được ép đùn;
- (b) phun nhũ tương đã tạo thành trước lên hạt rỗng được chọn từ nhóm gồm bentonit, attapulgit, gôm, montmorillonit, đá bọt, sepiolit, đất diatomit, đất sét, cát, dolomit và canxit và làm khô hạt; và
- (c) trộn lẫn nhũ tương đã tạo thành trước với chất mang trợ được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng và làm khô bằng cách phun trong thiết bị sấy phun hoặc thiết bị sấy phun tầng sôi (FBD) để tạo ra chế phẩm hạt đích.

Thuật ngữ “lượng hữu hiệu để diệt cỏ” của pyrazosulfuron etyl hoặc pretilaclo là hàm lượng của pyrazosulfuron etyl và/hoặc pretilaclo mà khi được sử dụng ở hàm lượng đó sẽ mang lại sự kiểm soát cỏ dại theo yêu cầu. Hàm lượng cụ thể phụ thuộc vào nhiều yếu tố bao gồm, ví dụ, mùa, cỏ dại cần được kiểm soát và các điều kiện môi trường. Việc lựa chọn hàm lượng thích hợp của pyrazosulfuron etyl và/hoặc pretilaclo cần được áp dụng, tuy nhiên, vẫn thuộc chuyên môn của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này và không làm giới hạn cụ thể sáng chế.

Theo một phương án của sáng chế, lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ nằm trong khoảng từ khoảng 0,01% đến khoảng 5% theo tổng khối lượng chế phẩm. Tốt

hơn nữa nếu chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ theo sáng chế chứa khoảng 0,05% đến khoảng 4,0% khối lượng pyrazosulfuron etyl.

Theo phương án khác, lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ nằm trong khoảng từ khoảng 1% đến khoảng 50% theo tổng khối lượng chế phẩm. Tốt hơn nữa nếu, chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ theo sáng chế chứa khoảng 2% đến khoảng 45% khối lượng pretilaclo. Theo phương án được ưu tiên khác, lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ là khoảng 0,15% hoặc khoảng 1,4% hoặc khoảng 1,5% theo tổng khối lượng chế phẩm.

Theo phương án được ưu tiên khác, lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ tương đương với khoảng 6% khối lượng chế phẩm hoặc khoảng 40% khối lượng chế phẩm.

Theo phương án được ưu tiên khác, chế phẩm hạt theo sáng chế chứa khoảng 0,15% pyrazosulfuron etyl cùng với khoảng 6% pretilaclo hoặc khoảng 1,4% pyrazosulfuron etyl cùng với khoảng 40% pretilaclo theo tổng khối lượng chế phẩm.

Chế phẩm hạt theo sáng chế còn chứa lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định. Thuật ngữ “lượng hữu hiệu để làm ổn định” được sử dụng khi đề cập đến lượng natri lignosulfonat trong chế phẩm hạt theo sáng chế nghĩa là lượng sao cho không nhiều hơn 7% khối lượng pyrazosulfuron etyl trong chế phẩm hạt bị thoái hoá khi tiếp xúc với nhiệt độ 54°C. Cần lưu ý rằng phép đo độ ổn định theo sáng chế chủ yếu hướng đến phép đo độ ổn định của pyrazosulfuron etyl thay vì pretilaclo do (i) lượng hữu hiệu của pretilaclo chứa trong chế phẩm theo sáng chế là lớn hơn; và (ii) độ nhạy của pyrazosulfuron etyl đối với sự thoái hoá tốt hơn. Tuy nhiên, cần hiểu rằng độ ổn định của pretilaclo không phải là mối quan tâm của người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Sáng chế đạt được độ ổn định có thể chấp nhận được đối với pretilaclo ngoài việc đạt được độ ổn định lớn hơn đối với pyrazosulfuron etyl.

Theo một phương án, lượng natri lignosulfonat có mặt trong chế phẩm hạt theo sáng chế thay đổi trong khoảng từ 0,5% đến lượng vừa đủ (QS) % theo tổng khối lượng chế phẩm. Theo phương án khác, lượng natri lignosulfonat trong chế phẩm hạt theo sáng chế thay đổi từ khoảng 1% đến khoảng 95% theo tổng khối lượng chế phẩm.

Đã bất ngờ phát hiện ra rằng độ ổn định thoái hoá của pyrazosulfuron etyl trong chế phẩm hạt theo sáng chế có liên quan phức tạp với lượng đường khử có mặt trong hàm lượng của natri lignosulfonat. Natri lignosulfonat có sẵn trên thị trường chứa lượng monome đường khử còn lại, mà thường được tạo ra từ gỗ xenluloza trong quá trình nghiền ướt. Đường khử thường được tìm thấy ở natri lignosulfonat bao gồm manosa, xyloza, galactosa, glucoza, arabinoza và rhamnoza.

Đã bất ngờ phát hiện ra rằng sự thoái hoá của hàm lượng pyrazosulfuron etyl trong chế phẩm hạt theo sáng chế có thể được kiểm soát trong khoảng 10% khi natri lignosulfonat gần như không có đường khử. Thuật ngữ “gần như không có” được sử dụng khi đề cập đến lượng đường khử trong natri lignosulfonat nghĩa là lượng đường khử không nhiều hơn 7%, tốt hơn là không nhiều hơn 3% - 5% tổng khối lượng lignosulfonat được sử dụng trong chế phẩm hạt theo sáng chế. Theo một phương án, lượng đường khử trong natri lignosulfonat nghĩa là lượng đường khử mà nằm trong khoảng từ 0,01% đến không nhiều hơn 1% tổng hàm lượng lignosulfonat trong chế phẩm theo sáng chế.

Lignosulfonat có hàm lượng đường và phân tử lượng thay đổi có sẵn trong lĩnh vực. Một số lignosulfonat hiện có sẵn cùng với các khoảng phân tử lượng của chúng được nêu trong bảng dưới đây:

Số thứ tự	Lignosulfonat	Hàm lượng đường (%)	Phân tử lượng (D)
1	Borresperse NA	1,0	30000-40000
2	Borresperse 3A	7,0	35000-45000
3	Ultrazine NA	1,0	50000-60000
4	Ufoxane 3A	1,0	60000-70000
5	Vanisperse CB	0,01 - 0,1	5000-10000
6	Marasperse AG	0,01 - 0,1	15000-25000
7	Norlig A	17,9	10000-20000

Cần hiểu rằng các tên thương mại được ưu tiên được liệt kê trên đây chỉ nhằm mục đích làm ví dụ và mức độ bất kỳ của natri lignosulfonat có hàm lượng đường khử nhỏ

hơn 7%, tốt hơn là nhỏ hơn 3% - 5% và tốt hơn nữa là nhỏ hơn 1% có thể được sử dụng một cách thuận lợi theo các phương án của sáng chế, bất kể nguồn gốc sản xuất của nó.

Theo phương án ưu tiên, lignosulfonat gần như không có đường khử, tốt hơn là được chọn sao cho khoảng phân tử lượng được ưu tiên nằm trong khoảng từ khoảng 5000 D đến khoảng 50000 D. Tốt hơn là, mức độ siêu lọc của lignosulfonat được chọn mà gần như không có hàm lượng đường và có phân tử lượng trung bình được ưu tiên.

Theo một phương án, tốt hơn là lignosulfonat được sử dụng trong hỗn hợp với thành phần phân tán gồm muối natri của polyme ngưng tụ formaldehyt thơm được sulfonat hoá. Thành phần phân tán được ưu tiên gồm phần ngưng formaldehyt natri naphtalen sulfonat. Tỷ lệ trộn của lignosulfonat và thành phần phân tán không làm giới hạn cụ thể sáng chế và có thể được chọn dễ dàng bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này. Tỷ lệ trộn được ưu tiên nằm trong khoảng từ 1:10 đến 10:1, tốt hơn là 1:1.

Chế phẩm hạt theo sáng chế chứa chất mang được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng theo tỷ lệ bất kỳ. Chất mang có thể có mặt với hàm lượng nằm trong khoảng từ 0% đến lượng vừa đủ (q.s.) theo tổng khối lượng chế phẩm so với tổng 100% khối lượng chế phẩm. Tốt hơn là, chất mang có thể được trộn lẫn theo tỷ lệ thích hợp bất kỳ với lignosulfonat trước khi được chứa trong chế phẩm theo sáng chế. Tỷ lệ trộn được ưu tiên của lignosulfonat, bao gồm thành phần phân tán, với chất mang là 1:1.

Theo phương án được ưu tiên, chất hoạt động bề mặt natri lignosulfonat được ưu tiên có thể được kết hợp với titan đioxit là tá dược duy nhất để tạo ra chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ theo sáng chế. Theo phương án này, natri lignosulfonat có thể có mặt ở lượng khoảng 40%, khoảng 50% hoặc khoảng 60% tổng hàm lượng tá dược của chế phẩm trong khi phần còn lại có thể là titan đioxit.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Thử nghiệm so sánh

Chế phẩm lấy làm ví dụ được điều chế theo các thành phần chung sau đây và được đánh giá về độ ổn định AHS ở nhiệt độ 54°C trong thời gian 7 và 14 ngày.

Thành phần chung

Số thứ tự	Thành phần	Hàm lượng (g)
1	Pretilaclo kỹ thuật	6,5
2	Pyrazosulfuron etyl kỹ thuật	0,2
3	Natri lignosulfonat	8,0
4	Chất mang	85,3
Tổng		100,0

Điều kiện xử lý

Nước được sử dụng để điều chế bột nhão:	22,5 g
Máy ép đùn:	Fuji Paudal/ Dome
Đường kính lỗ:	1,0 mm
Thiết bị làm khô:	FBD
Nhiệt độ làm khô:	65-75°C

Hòa tan 8 gam natri lignosulfonat trong 22,5 g nước, mà 6,5 gam pretilaclo được bổ sung vào đó. Khuấy mạnh hỗn hợp để thu được nhũ tương mà 0,20 gam pyrazosulfuron etyl được bổ sung vào đó. Phun nhũ tương thu được lên chất mang trơ, lên hạt rỗng (bentonit hoặc attapulgit) hoặc được trộn với chất mang trơ như hoạt thạch, cao lanh và/hoặc bột silic oxit và/hoặc bột tan và/hoặc titan đioxit và hỗn hợp pha trộn thu được được ép đùn hoặc được phun để thu được hạt. Làm khô hạt thu được để loại bỏ hàm lượng nước dư để thu được chế phẩm hạt.

Các ví dụ sau đây minh họa các phương án của sáng chế là các phương án đã biết tốt nhất. Tuy nhiên, các phương án khác có thể được thực hiện mà cũng thuộc phạm vi của sáng chế. Tất cả các chế phẩm hoá nông, trong phạm vi của sáng chế và được lấy làm ví dụ dưới đây có các tính chất ổn định khi lưu trữ vượt trội.

Kết quả về độ ổn định của chế phẩm được lấy làm ví dụ được điều chế theo công thức chung nêu trên là:

Mẫu số /Ví dụ số	Chất hoạt động bề mặt/Chất mang	Hàm lượng pyrazosulfuron etyl		Sự thoái hoá (%)	Hàm lượng pretilaclo		Sự thoái hoá (%)
		Amb	AHS		Amb	AHS	
1	Ultrazine NA Bột tan	0,1821	0,1802	1,04	6,06	5,97	1,48
2	Ufoxane 3A Bột tan	0,1945	0,1898	2,45	6,12	5,63	8,00
3	Borresperse NA Bột tan	0,1846	0,1840	0,35	6,25	5,95	4,8
4	Canxi lignosulfonat Bột tan	0,1859	0,1629	12,39	6,05	5,95	1,65
5	Amoni lignosulfonat Bột tan	0,1910	0,1495	21,75	không được phân tích do sự thoái hoá mạnh của pyrazosulfuron etyl		
6	Chất hoạt động bề mặt (0%) Bột tan QS	0,1953	0,1737	11,05	5,24	4,97	5,15
7	Ultrazin NA Cao lanh	0,2043	0,1948	4,65	5,80	5,63	2,93
8	Chất hoạt động bề mặt (0%) Cao lanh (QS)	0,2066	0,0333	83,88	6,00	5,84	2,66
9	Chất hoạt động bề mặt (0%) Cao lanh (QS)	0,2058	0,0502	75,607	6,25	6,08	2,72
10	Vanisperse CB Bột tan	0,1922	0,1886	1,87	4,00	3,98	0,5
11	Vanisperse CB Bột tan	0,1961	0,1927	1,73	6,93	6,41	7,5
12	Borresperse 3A	0,221	0,201	9,04	6,02	5,68	5,64
13	Norlig SA	0,4340	0,4016	7,05	6,22	6,14	1,29

Ví dụ so sánh 14

Pyrazosulfuron etyl và pretilaclo được tạo hạt riêng rẽ trong magie silicat chỉ bằng cách sử dụng quy trình được mô tả trong ví dụ về thành phần chung trên đây, mà không có chất hoạt động bề mặt bất kỳ được hòa tan vào nước lúc đầu. Độ ổn định của hạt riêng lẻ và trong hỗn hợp được đánh giá trong magie silicat (90-95% thành phần trong bột tan).

Hợp phần

A. Tạo hạt PSE:

Mẫu số	Thành phần	Hàm lượng (g)
1	Pyrazosulfuron etyl kỹ thuật	0,2
2	Magie silicat	QS

B. Tạo hạt pretilaclo:

Mẫu số	Thành phần	Hàm lượng (g)
1	Pretilaclo kỹ thuật	6,5
2	Magie silicat	QS

C. Tạo hạt PSE + pretilaclo:

Mẫu số	Thành phần	Hàm lượng (g)
1	Pyrazosulfuron etyl kỹ thuật	0,2
2	Pretilaclo kỹ thuật	6,5
3	Magie silicat	QS

Điều kiện xử lý

Máy ép đùn:	Fuji Paudal/ Dome
Đường kính lỗ:	1,0 mm
Thiết bị làm khô:	FBD
Nhiệt độ để làm khô:	65-75°C

Kết quả

Mẫu số	Mê	Hàm lượng PSE		Sự thoái hoá (%)	Hàm lượng pretilaclo		Sự thoái hoá (%)
		Amb	14 ngày AHS		Amb	14 ngày AHS	
1	A PSE	0,084	0,057	32,5	*		
2	B Pretila	Không có (không được bổ sung trong quá trình điều chế)					
3	C Kết hợp	0,102	0,068	33,33	*		

Ở đây, “*” biểu thị sự thoái hoá đối với pretilaclo không được đo do quan sát thấy sự thoái hoá mạnh của pyrazosulfuron etyl. Do đó, có thể kết luận rằng pyrazosulfuron etyl không ổn định trong magie silicat nhưng ngạc nhiên là nó ổn định trong bột tan. Đã biết rằng 90-95% thành phần trong bột tan chứa magie silicat. Do đó, đáng ngạc nhiên là pyrazosulfuron etyl ổn định trong bột tan nhưng thể hiện sự thoái hoá mạnh trong magie silicat.

Ví dụ 15

Chế phẩm sau đây được điều chế bằng cách sử dụng cùng quy trình như đối với các ví dụ trên đây.

Mẫu số	Thành phần	Tỷ lệ phần trăm (%)
1	Pyrazosulfuron etyl kỹ thuật	1,50
2	Pretilaclo kỹ thuật	43,00
3	Ultrazin NA	27,75
4	TiO ₂	27,75

Dữ liệu về sự thoái hoá: Chế phẩm thu được được phát hiện là ổn định trong cả hai hàm lượng pyrazosulfuron etyl và hàm lượng pretilaclo.

Ví dụ 16 (6,15G)

Chế phẩm sau đây được điều chế bằng cách sử dụng cùng quy trình như đối với các ví dụ trên đây.

Mẫu số	Thành phần	Tỷ lệ phần trăm (%)
1	Pyrazosulfuron etyl kỹ thuật	00,15
2	Pretilaclo kỹ thuật	6,00
3	Natri lignosulfonat	8,00
4	Hoạt thạch	42,93
5	Cao lanh	42,92

Dữ liệu về sự thoái hoá: Chế phẩm thu được được bắt ngờ phát hiện là ổn định trong cả hai hàm lượng pyrazosulfuron etyl và hàm lượng pretilaclo.

Do đó có thể kết luận rằng việc làm ổn định pyrazosulfuron etyl đòi hỏi lượng natri lignosulfonat hữu hiệu của mà gần như không có đường khử kết hợp với chất mang được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng. Chế phẩm thu được được phát hiện là ổn định khi được điều chế từ nhũ tương đã tạo thành trước, mà được tạo hạt bằng cách sử dụng kỹ thuật tạo hạt bất kỳ được thảo luận ở trên.

Theo một phương án, chế phẩm hạt theo sáng chế này còn chứa chất an toàn với lượng nằm trong khoảng từ khoảng 0,01% đến khoảng 15%.

Tốt hơn nữa là, lượng chất an toàn thay đổi trong khoảng từ khoảng 0,01% đến khoảng 25% theo tổng khối lượng thành phần có hoạt tính diệt cỏ của chế phẩm theo sáng chế. Theo một phương án, chất an toàn là fenclorim mặc dù các chất an toàn khác không bị loại trừ.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo trong đó hai hoạt chất không tương hợp lẫn nhau không tiếp xúc với nhau trong khoảng thời gian đáng kể. Theo khía cạnh này, chế phẩm gồm hạt thứ nhất và hạt thứ hai chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo được trộn lẫn theo tỷ lệ định trước.

Theo khía cạnh này, sáng chế đề xuất chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ bao gồm:

- (a) hạt thứ nhất, hạt thứ nhất này được điều chế bằng cách tạo hạt nhũ tương thứ nhất chứa lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ trong lượng nước vừa đủ với sự có mặt của lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định, natri lignosulfonat này gần như không có đường khử và tùy ý được kết hợp với muối natri của phần ngưng formaldehyt polyme thơm được sulfonat hoá; và
- (b) hạt thứ hai, hạt thứ hai này được điều chế bằng cách tạo hạt nhũ tương thứ hai chứa lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ trong lượng nước vừa đủ với sự có mặt của lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định, natri lignosulfonat này gần như không có đường khử và tùy ý được kết hợp với muối natri của phần ngưng formaldehyt polyme thơm được sulfonat hoá.

Theo một phương án, hạt pyrazosulfuron etyl và pretilaclo chứa lượng hữu hiệu để diệt cỏ của các hoạt chất mà được nhũ hoá trong lượng nước vừa đủ với sự có mặt của lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định, natri lignosulfonat này gần như không có đường khử và tùy ý được kết hợp với muối natri của phần ngưng formaldehyt polyme thơm được sulfonat hoá.

Hai nhũ tương, chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo, sau đó có thể được ép đùn đồng thời hoặc được phun với chất mang được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng hoặc được phun lên hạt rỗng được cung cấp được chọn từ nhóm gồm bentonit, attapulgit, gôm, montmorillonit, đá bọt, sepiolit, đất diatomit, đất sét, cát, dolomit và canxit.

Sau đó, hạt thứ nhất và hạt thứ hai được trộn lẫn theo tỷ lệ định trước.

Thuật ngữ “lượng hữu hiệu để diệt cỏ” liên quan tới pyrazosulfuron etyl và pretilaclo, “lượng hữu hiệu để làm ổn định” liên quan tới thành phần natri lignosulfonat và “gần như không có” liên quan tới đường khử theo khía cạnh này của sáng chế được xác định là giống như đối với các khía cạnh trên đây trong bản mô tả này.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất quy trình điều chế chế phẩm hạt lần lượt chứa các hạt pyrazosulfuron etyl và pretilaclo riêng rẽ. Theo khía cạnh này, quy trình này bao gồm các bước:

- (a) hoà tan lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định trong lượng nước vừa đủ, natri lignosulfonat này gần như không có đường khử và tùy ý có mặt trong sự kết hợp với muối natri của polyme ngưng tụ formalđehyt thơm được sulfonat hoá;
- (b) bổ sung từ từ lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ vào một phần của dung dịch thu được ở bước (a) và đồng nhất hoá đồng thời dung dịch thu được để tạo ra nhũ tương thứ nhất;
- (c) bổ sung từ từ lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ vào phần còn lại của dung dịch thu được ở bước (a) và đồng nhất hoá đồng thời dung dịch thu được để tạo ra nhũ tương thứ hai;
- (d) tạo hạt riêng rẽ nhũ tương thứ nhất và nhũ tương thứ hai để lần lượt thu được hạt thứ nhất và hạt thứ hai chứa pretilaclo và pyrazosulfuron etyl; và
- (e) trộn hạt thứ nhất và hạt thứ hai đồng nhất theo tỷ lệ định trước.

Theo một phương án, bước bổ sung lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ vào một phần của dung dịch thu được ở bước (a) gồm việc đồng nhất hoá đồng thời dung dịch thu được đến khi thu được nhũ tương thứ nhất. Tương tự, lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ được bổ sung từ từ vào phần còn lại của dung dịch thu được ở bước (a) và dung dịch thu được được làm đồng nhất đồng thời đến khi thu được nhũ tương thứ hai.

Theo khía cạnh này, nhũ tương thứ nhất và nhũ tương thứ hai được tạo hạt riêng rẽ bằng cách sử dụng quy trình được mô tả ở trên bằng cách phun khô, tốt hơn là trong thiết bị sấy phun/thiết bị sấy tầng sôi hoặc ép đùn bột nhão được điều chế từ đó, tốt hơn là qua máy ép đùn.

Tốt hơn là, theo khía cạnh hoặc phương án bất kỳ được mô tả ở trên, việc tạo hạt nhũ tương theo sáng chế này có thể được tiến hành bằng cách sử dụng quy trình bất kỳ trong số các quy trình được chọn từ:

- (a) trộn lẫn nhũ tương đã tạo thành trước với chất mang tro được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng và điều chế bột nhão từ đó, ép đùn bột nhão được điều chế và làm khô sản phẩm được ép đùn;
- (b) phun nhũ tương đã tạo thành trước lên hạt rỗng được chọn từ nhóm gồm bentonit, attapulgit, gôm, montmorillonit, đá bột, sepiolit, đất diatomit, đất sét, cát, dolomit và canxit và làm khô hạt; và
- (c) trộn lẫn nhũ tương đã tạo thành trước với chất mang tro được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng và làm khô bằng cách phun trong thiết bị sấy phun hoặc thiết bị sấy phun tầng sôi (FBD) để tạo ra chế phẩm hạt đích.

Do đó, sáng chế đã bất ngờ phát hiện ra rằng hàm lượng pyrazosulfuron etyl có thể còn được làm ổn định bằng cách điều chế sản phẩm hạt bằng cách phun khô hoặc ép đùn nhũ tương chứa các thuốc diệt cỏ này với sự có mặt của natri lignosulfonat mà gần như không có đường khử. Trái lại, khi hỗn hợp khô chứa các thuốc diệt cỏ này kết hợp với natri lignosulfonat (chứa lượng đáng kể đường khử) và chất mang như được mô tả trong bản mô tả này được nhào trộn thành bột nhão, mà không tạo thành nhũ tương, và bột nhão thu được được ép đùn và được làm khô để thu được chế phẩm hạt, hạt thu được thể hiện sự thoái hoá mạnh của hàm lượng pyrazosulfuron etyl. Cũng bất ngờ phát hiện ra rằng khi chế phẩm có thể nhũ hóa theo bản mô tả của Patent Ấn Độ số 210952 được sử dụng để điều chế bột nhão, sản phẩm được tạo hạt thu được cũng thể hiện sự thoái hoá mạnh của hàm lượng pyrazosulfuron etyl.

Thuật ngữ “lượng hữu hiệu để diệt cỏ” liên quan tới pyrazosulfuron etyl và pretilaclo, “lượng hữu hiệu để làm ổn định” liên quan tới thành phần natri lignosulfonat và “gần như không có” liên quan tới đường khử trong khía cạnh này của sáng chế được xác định là giống như các khía cạnh đã nêu ở trên.

Theo một phương án của hai khía cạnh trên đây theo sáng chế, hạt thứ nhất và hạt thứ hai được trộn đồng nhất theo tỷ lệ khoảng 1-5:1-10. Tốt hơn nữa là, tỷ lệ định trước được trộn theo tỷ lệ nằm trong khoảng từ khoảng 1:1 đến khoảng 2:8.

Theo khía cạnh hoặc phương án bất kỳ được mô tả ở trên, tỷ lệ của lượng pyrazosulfuron etyl với pretilaclo trong chế phẩm theo sáng chế thay đổi trong khoảng từ khoảng 0,01:5 đến khoảng 5:60. Tốt hơn nữa là, tỷ lệ của pyrazosulfuron etyl với pretilaclo thay đổi trong khoảng từ khoảng 1:9 đến khoảng 1:59.

Đã phát hiện ra rằng chế phẩm hạt tách riêng theo sáng chế này cho phép tạo chế phẩm đồng thời cho hai hoặc nhiều chất hoá nông không tương hợp lẫn nhau mà không cho phép các chất hoá nông tiếp xúc với nhau trong khoảng thời gian đáng kể. Do đó, độ ổn định hoá học và vật lý của các chất hoá nông không tương hợp lẫn nhau về cơ bản được tăng cường trong chế phẩm theo sáng chế.

Ví dụ 17, 18:

Pyrazosulfuron etyl và pretilaclo được tạo hạt riêng rẽ bằng cách sử dụng quy trình được mô tả ở trên. Độ ổn định của hạt riêng lẻ và độ ổn định của chúng trong chế phẩm được đánh giá.

Thành phần của hạt thứ nhất

Mẫu số	Thành phần	Hàm lượng (g)
1	Pyrazosulfuron etyl kỹ thuật	0,4
2	Ultrazine NA	8,0
3	Bột tan	QS

Thành phần của hạt thứ hai

Mẫu số	Thành phần	Hàm lượng (g)
1	Pretilaclo kỹ thuật	13
2	Ultrazine NA	8,0
3	Bột tan	QS

Hạt pyrazosulfuron etyl (0,3%) và hạt pretilaclo (12%) riêng lẻ sau khi hoàn thành việc xử lý, được trộn đồng nhất theo tỷ lệ 1:1 để thu được chế phẩm chứa pyrazosulfuron etyl (0,15 %) + pretilaclo (6,0%) ở dạng hạt.

Điều kiện xử lý

Nước dùng để điều chế bột nhão: 30 g
 Máy ép đùn: Fuji Paudal Dome hoặc máy ép đùn hướng tâm
 Đường kính lỗ: 1,0mm
 Làm khô: FBD
 Nhiệt độ để làm khô: 65-75°C

Kết quả

Mẫu số	Thí nghiệm số	Thành phần chế phẩm	Hàm lượng PSE		Sự thoái hoá PSE (%)	Pretilaclo		Sự thoái hoá Pretilaclo (%)
			Amb	AHS 14 ngày		Amb	AHS 14 ngày	
1	17	PSE	0,3876	0,3891	0,0	--	--	--
2	18	PSE	0,3965	0,3852	2,84	--	--	--
3	17	Pretilaclo	--	--	--	12,4	12,08	2,58
4	18	Pretilaclo	--	--	--	12,20	12,06	1,15
5	17	Chế phẩm 1:1	0,1963	0,1956	0,35	6,18	5,48	11,32
6	18	Chế phẩm 1:1	0,1778	0,1756	1,24	5,06	6,60	0,0

Do đó, có thể kết luận rằng pyrazosulfuron etyl có thể được làm ổn định bằng cách trộn các hạt pyrazosulfuron etyl và pretilaclo riêng lẻ. Sự thay đổi nhẹ về tỷ lệ phần trăm thoái hoá của pretilaclo được quan sát, mà do được trộn đồng nhất không hoàn toàn các hạt pyrazosulfuron etyl và pretilaclo riêng lẻ.

Chế phẩm theo sáng chế, được mô tả theo khía cạnh hoặc phương án bất kỳ ở trên, được phát hiện là có hoạt tính diệt cỏ tốt hơn và nhất là đối với việc kiểm soát cỏ dại

kháng thuốc. Các chế phẩm này rất hữu hiệu để bảo vệ cây trồng đang sinh trưởng bao gồm bông, lúa, cây cỏ lúa, mía, cây cải dầu, cây rậm lá, cây thuốc lá, cà chua, khoai tây, cây hoa, cây nho, cây trồng mùa vụ và cây ăn quả.

Đặc biệt, chế phẩm theo sáng chế được phát hiện là có tác dụng hiệp đồng chống lại nhiều loại cỏ dại bao gồm, nhưng không giới hạn ở, *Echinochloa crusgalli*, *Digitaria sanguinalis*, *Setaria spp.*, *Commelina benghalensis*, *Fimbristylis miliacea*, *Cyperus iria*, *Eleusine indica*, *Panicum spp.*, *Cyperus difformis*, *Cyperus rotunds*, *Alternanthera sessile*, *Caesulia axillaris*, *Cynotis cucullata*, *Ludwigia parviflora*, *Marsilea quadrifoliata*, *Monochoria vaginalis*, *Echinochloa colonum*, *Eclipta alba* và *Sphenoclea zeylamica*.

Theo phương án ưu tiên, hợp phần chứa khoảng 0,15% pyrazosulfuron etyl cùng với khoảng 6,00% pretilaclo được tạo hạt dưới dạng chế phẩm “khô có thể chảy được, DF” được dự định để dùng trực tiếp cho đất và hợp phần khác chứa khoảng 1,4% pyrazosulfuron etyl cùng với khoảng 40% pretilaclo được tạo hạt dưới dạng chế phẩm “dạng hạt dễ phân tán trong nước, WDG” được dự định để dùng cho lá được điều chế theo sáng chế.

Mô tả các phương án được ưu tiên của sáng chế

Ví dụ 19: Pyrazosulfuron etyl (PSE) + Pretilaclo (0,15% + 6%) G

Phần A

Thành phần	Khối lượng (theo gam)
Pretilaclo kỹ thuật	6,39
Pyrazosulfuron etyl kỹ thuật	0,16
Natri lignosulfonat	8,00
Nước (hỗ trợ xử lý)	20

Phần B

Chất trợ: Nguyên liệu dạng bột được chọn từ hoạt thạch, bột tan, cao lanh, titan đioxit hoặc hỗn hợp của chúng được lấy ở lượng 85,45 g (để tạo thành 100,0 g)

Quy trình sản xuất:

Bổ sung 8,0 g natri lignosulfonat vào 20 g nước và trộn cho đến khi tất cả chất hoạt động bề mặt đi vào dung dịch. 6,39 g pretilaclo kỹ thuật được bổ sung từ từ trong khi đồng nhất hoá để tạo ra nhũ tương. Nhũ tương được trộn liên tục và 0,16 g pyrazosulfuron etyl kỹ thuật được bổ sung vào để tạo ra hỗn hợp. Nguyên liệu trợ được nạp vào trong máy trộn và được trộn thích hợp. Phần có hoạt tính diệt cỏ được bổ sung vào phần trợ và bột nhão được điều chế. Bột nhão được ép đùn bằng cách sử dụng máy ép đùn rô hoặc hướng tâm hoặc vòm hoặc vít hoặc hình nón hoặc quanh trục và làm khô hạt thu được và đánh giá.

Số thứ tự	Mẻ chất hoạt động bề mặt	Hàm lượng PSE		% Sự thoái hoá của hàm lượng PSE	Hàm lượng Pretilaclo		% Sự thoái hoá của hàm lượng Pretilaclo
		Amb	14 Ngày AHS		Amb	14 Ngày AHS	
1	PSE	0,244	0,238	2,46	6,15	5,94	3,41
2	Pretila	0,173	0,167	3,47	6,17	6,02	2,43

Ví dụ 20: PSE + Pretilaclo (0,15% + 6%) G

Thành phần

Thành phần	Lượng (theo gam)
Pretilaclo	6,00
Pyrazosulfuron etyl	0,15
Chất hoạt động bề mặt (natri lignosulfonat)	4,0 hoặc 8,0
Nước	16,0
Nguyên liệu trợ (Bentonit)	Q.S.

Quy trình

Hàm lượng natri lignosulfonat được yêu cầu (4,0 hoặc 8,0 gam) được bổ sung vào nước và được trộn cho đến khi tất cả chất hoạt động bề mặt đi vào dung dịch. Bổ sung từ từ 6,0 g hàm lượng pretilaclo trong khi đồng nhất hoá để tạo ra nhũ tương. Sau đó, 0,15 g hàm lượng pyrazosulfuron etyl được bổ sung trong khi đồng nhất hoá liên tục để tạo ra hỗn hợp ổn định đồng nhất. Hạt chất mang được nạp vào thiết bị trộn và bắt đầu trộn. Hỗn hợp đồng nhất được phun lên hạt chất mang (bentonit) một cách đồng đều và được làm khô. Chế phẩm thu được được đánh giá.

Mê	PSE AI		% Sự thoái hoá của hàm lượng PSE	Pretilaclo AI		% Sự thoái hoá của hàm lượng Pretilaclo
	Amb	14 D AHS		Amb	14 D AHS	
1 (4%)	0,159	0,153	3,77	4,96	4,46	10,08
2 (8%)	0,194	0,193	0,51	6,05	5,52	8,76

Ví dụ 21: PSE + Pretilaclo (1,40% + 40,0%) WDG/WG/DF/G

Thành phần	Lượng (theo gam)
Pretilaclo	40,00
Pyrazosulfuron etyl	1,40
Ultrazine NA	27,38
Nước	100
Nguyên liệu trợ (ví dụ: cao lanh, bột tan, titan đioxit hoặc hỗn hợp của chúng)	Q.S. (tối đa 31,22) để tạo thành 100,00 g

27,38 g Ultrazine Na® được bổ sung vào nước và được trộn cho đến khi tất cả hàm lượng chất hoạt động bề mặt được hòa tan trong nước. 40,0 g pretilaclo được bổ sung từ từ trong khi đồng nhất hoá để tạo ra nhũ tương. Việc đồng nhất hoá được tiếp tục trong khi 1,40 g pyrazosulfuron etyl được bổ sung vào để tạo ra hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, lên đến 31,22 gam nguyên liệu trợ được bổ sung vào trong hỗn hợp đồng nhất và hỗn hợp được khuấy mạnh. Hỗn hợp được phun đồng đều trong thiết bị xử lý tầng sôi để tạo ra chế phẩm hạt chứa hàm lượng hơi ẩm nhỏ hơn 5%.

Mê	PSE AI		% Sự thoái hoá của hàm lượng PSE	Pretilaclo AI		% Sự thoái hoá của hàm lượng pretilaclo
	Amb	14 D AHS		Amb	14 D AHS	
1	1,576	1,542	2,157	38,57	38,29	0,725
2	1,866	1,862	0,214	37,65	36,47	3,131
3	1,712	1,671	2,394	38,43	37,49	2,43
4	1,597	1,592	0,313	41,18	40,96	0,53

Chế phẩm so sánh được điều chế trong đó hàm lượng chất hoạt động bề mặt natri lignosulfonat được thay bằng (i) muối canxi của alkyl benzen sulfonat, và (ii) CO-40 etoxylat. Các chế phẩm này thể hiện sự thoái hoá mạnh của hàm lượng pyrazosulfuron etyl lần lượt là 70,59% và 56,25% sau 14 ngày thử nghiệm AHS.

Hơn nữa, việc phủ hạt bentonit (không có mặt chất hoạt động bề mặt, tức là không tạo thành nhũ tương đã tạo thành trước) bằng chất bao đã biết như gồm nhựa thông, axit stearic, PVP-K30 bất ngờ dẫn đến sự thoái hoá mạnh của hàm lượng pyrazosulfuron etyl. Ban đầu người ta tin rằng việc phủ hạt để tránh sự tiếp xúc giữa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo có thể dẫn đến việc làm ổn định hàm lượng pyrazosulfuron. Quả thực đã bất ngờ phát hiện ra rằng việc làm ổn định có thể chỉ đạt được bằng cách sử dụng natri lignosulfonat mà gần như không có đường khử. Cũng bất ngờ phát hiện ra rằng độ ổn định có thể còn được tăng thêm bằng cách nhũ hoá thuốc diệt cỏ trong nước với sự có mặt của natri lignosulfonat có hàm lượng đường khử nhỏ hơn khoảng 7%, tốt hơn là nhỏ hơn 3% - 5%, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 1%. Quả thực đã bất ngờ phát hiện ra rằng việc phủ hạt để tránh sự tiếp xúc giữa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo không dẫn đến sự tăng cường đáng kể bất kỳ về độ ổn định trong khi nhũ hoá thuốc diệt cỏ trước khi tạo hạt dẫn đến sự tăng cường bất ngờ của độ ổn định khi lưu trữ. Cũng đáng ngạc nhiên là, đã phát hiện ra rằng hạt được tạo thành bởi các thành phần giống như trong các ví dụ 18-20 mà không được tạo hạt từ nhũ tương đã tạo thành trước thể hiện sự thoái hoá của hàm lượng pyrazosulfuron etyl bằng khoảng 77,19%.

Ví dụ 22-28: Sử dụng quy trình được mô tả ở trên, bảy chế phẩm sau đây được điều chế và được thử nghiệm về độ ổn định của pyrazosulfuron etyl. Thông thường đã biết rằng pyrazosulfuron etyl thoái hoá nhanh khi được bào chế và lưu trữ ở nhiệt độ cao. Chế phẩm dưới đây được thử nghiệm về độ ổn định của pyrazosulfuron etyl ở nhiệt độ cao là 40°C và 54°C trong thời gian 14 ngày.

Chế phẩm:

Ví dụ số	% Pyrazosulfuron etyl	% Pretilaclo	% Tá dược
22	1,4	40	Natri lignosulfonat (58,6%)
23	1,4	40	Natri lignosulfonat (58,6%)
24	1,4	40	Natri lignosulfonat (58,6%)
25	1,4	40	Natri lignosulfonat (29,3%) + cao lạnh 29,3%
26	1,4	40	Natri lignosulfonat (29,3%) + bột tan 29,3%
27	1,4	40	Natri lignosulfonat (29,3%) + TiO ₂ 29,3%
28	1,4	40	Natri lignosulfonat (29,3%) + amoni sulfat (29,3%)

Thử nghiệm độ ổn định

Ví dụ số	PSE % (ban đầu)	% PSE AHS 40°C	% thoái hoá AHS 40°C	% PSE AHS 54°C	% thoái hoá AHS 54°C
22	1,51	1,55	-3	1,46	3
23	1,69	1,70	-1	1,65	2
24	1,73	1,73	0	1,69	2
25	1,62	1,63	0	1,60	1
26	1,92	1,96	-2	1,99	-4
27	1,65	1,66	-1	1,64	1
28	1,79	1,77	2	1,47	18

Do đó, đã thấy rằng chỉ riêng natri lignosulfonat, hoặc kết hợp với cao lạnh, bột tan hoặc titan đioxit làm ổn định chế phẩm hạt theo sáng chế trong đó natri lignosulfonat

gần như không có đường khử. Sự có mặt của amoni sulfat thay vì cao lanh, bột tan hoặc titan đioxit về cơ bản làm thoái hoá hàm lượng pyrazosulfuron etyl. Do vậy, chế phẩm theo sáng chế được phát hiện là có thời hạn sử dụng và độ ổn định lớn hơn. Hơn nữa, các chế phẩm này không chứa dung môi và do đó thân thiện với môi trường.

Sáng chế được mô tả trên đây có tham chiếu đến các ví dụ cụ thể. Cần lưu ý rằng (các) ví dụ trên đây chỉ nhằm mục đích minh họa chứ không làm giới hạn sáng chế, và người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này có thể thiết kế nhiều phương án thay thế mà không nằm ngoài phạm vi của các yêu cầu bảo hộ kèm theo. Ngoài các ví dụ thực hiện được đề xuất ở trên hoặc ở vị trí khác được chỉ ra, tất cả các số thể hiện hàm lượng của các thành phần hoặc các điều kiện phản ứng cần được hiểu là được thay đổi trong tất cả các trường hợp với thuật ngữ "khoảng".

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ bao gồm:
 - a. lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ;
 - b. lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ; và
 - c. lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định, tùy ý kết hợp với muối natri của polyme ngưng tụ formaldehyt thơm được sulfonat hoá, natri lignosulfonat này gần như không có đường khử; bao gồm không quá 7% đường khử; trong đó lượng pyrazosulfuron etyl, pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ và lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định được nhũ hoá, sau đó nhũ tương này được tạo hạt.
2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ nằm trong khoảng từ 0,01% đến 5% theo tổng khối lượng chế phẩm.
3. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ nằm trong khoảng từ 1% đến 50% theo tổng khối lượng chế phẩm.
4. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên chứa 0,15% pyrazosulfuron etyl cùng với 6% pretilaclo hoặc 1,4% pyrazosulfuron etyl cùng với 40% pretilaclo theo tổng khối lượng chế phẩm.
5. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định được chọn sao cho không nhiều hơn 7% khối lượng pyrazosulfuron etyl trong chế phẩm hạt bị thoái hoá khi tiếp xúc với nhiệt độ 54°C trong thời gian 14 ngày.
6. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định nằm trong khoảng từ 1% đến 95% tổng khối lượng chế phẩm.
7. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó natri lignosulfonat có phân tử lượng nằm trong khoảng từ 5000 D đến 50000 D.

8. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó muối natri của polyme ngưng tụ formaldehyt thơm được sulfonat hoá là phần ngưng formaldehyt natri naphtalen sulfonat.

9. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chế phẩm này có chứa natri lignosulfonat và phần ngưng formaldehyt natri naphtalen sulfonat được trộn lẫn theo tỷ lệ 1:1.

10. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên có chứa chất mang được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng.

11. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên có chứa chất an toàn với lượng nằm trong khoảng từ 0,01% đến 25%.

12. Chế phẩm theo điểm 11, trong đó chất an toàn là fenclorim.

13. Quy trình điều chế chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo theo điểm 1, quy trình này bao gồm các bước:

- a. hoà tan lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định trong lượng nước vừa đủ, natri lignosulfonat này gần như không có đường khử và tùy ý có mặt trong sự kết hợp với muối natri của polyme ngưng tụ formaldehyt thơm được sulfonat hoá;
- b. bổ sung từ từ lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ vào dung dịch thu được ở bước (a) và đồng nhất hoá đồng thời dung dịch thu được để tạo ra nhũ tương;
- c. bổ sung lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ vào nhũ tương để thu được hỗn hợp thứ nhất; và
- d. tạo hạt hỗn hợp thứ nhất để thu được chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ, trong đó bước tạo hạt này bao gồm việc trộn lẫn hỗn hợp thứ nhất nêu trên với chất mang trơ được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng và điều chế bột nhão từ đó, ép đùn bột nhão điều chế được và làm khô sản phẩm ép đùn, hoặc trộn lẫn hỗn hợp thứ nhất với chất mang trơ được chọn từ hoạt

thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng và làm khô bằng cách phun trong thiết bị sấy phun.

14. Quy trình điều chế chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ chứa pyrazosulfuron etyl và pretilaclo theo điểm 1, quy trình này bao gồm các bước:

- a. hoà tan lượng natri lignosulfonat hữu hiệu để làm ổn định trong lượng nước vừa đủ, natri lignosulfonat này gần như không có đường khử và tùy ý có mặt trong sự kết hợp với muối natri của polyme ngưng tụ formaldehyt thơm được sulfonat hoá;
- b. bổ sung từ từ lượng pretilaclo hữu hiệu để diệt cỏ vào một phần dung dịch thu được ở bước (a) và đồng nhất hoá đồng thời dung dịch thu được để tạo ra nhũ tương thứ nhất;
- c. bổ sung từ từ lượng pyrazosulfuron etyl hữu hiệu để diệt cỏ vào phần còn lại của dung dịch thu được ở bước (a) và đồng nhất hoá đồng thời dung dịch thu được để tạo ra nhũ tương thứ hai;
- d. tạo hạt riêng rẽ nhũ tương thứ nhất và nhũ tương thứ hai để lần lượt thu được các hạt thứ nhất và thứ hai chứa pretilachlor và pyrazosulfuron etyl, trong đó bước tạo hạt này bao gồm việc trộn lẫn nhũ tương với chất mang trợ được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng và điều chế bột nhão từ đó, ép đùn bột nhão điều chế được và làm khô sản phẩm ép đùn, hoặc trộn lẫn nhũ tương với chất mang trợ được chọn từ hoạt thạch, cao lanh, bột tan, titan đioxit và hỗn hợp của chúng và làm khô bằng cách phun trong thiết bị sấy phun và
- e. trộn hạt thứ nhất và hạt thứ hai đồng nhất theo tỷ lệ định trước.

15. Quy trình theo điểm 13 hoặc điểm 14, trong đó thiết bị sấy phun là thiết bị sấy phun tầng sôi.

16. Chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ thu được bằng quy trình theo điểm 14, trong đó hạt thứ nhất và hạt thứ hai được trộn đồng nhất theo tỷ lệ 1-5:1-10.

17. Chế phẩm hạt ổn định khi lưu trữ theo điểm 16, trong đó hạt thứ nhất và hạt thứ hai được trộn theo tỷ lệ 1:1.