



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGNINGSSKRIFT

83018

C (11) Patenti i Finland
7.11.83 83018/110 01.07.1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

A 01N 25/08, C 05C 11/00, C 05G 3/02

(21) Patentihakemus - Patentansökning 843000

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 27.07.84

(24) Alkupäivä - Löpdag 27.07.84

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 29.01.85

(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 15.02.91

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

28.07.83 US 518281 P

(71) Hakija - Sökande

1. Melamine Chemicals, Inc, River Road, Highway 18, Donalsonville, La., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Allan, G.Graham, 18411 60th Place N.E., Seattle, Wash., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Biologisesti aktiivisia aineita jatkuvasti vapauttavat koostumukset
Kompositioner med fördröjd utlösning för biologiskt aktiva material**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 802789 (C 05C 11/00), FI C 72966 (C 05C 11/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Biologisesti aktiivisia aineita jatkuvasti vapauttavat koostumukset tarkoittavat raemaisia, biologisesti aktiivisia aineita hitaasti vapauttavia koostumuksia, joita levitetään maan pinnalle tai pinnan alle. Sopivia biologisesti aktiivisia aineita ovat herbisidit, insektisidit, fungisidit, nematosidit, pestisidit ja muut biosidit, kasvien kasvun säätelyaineet ja vastaavat. Biologisesti aktiivisen aineen partikkelit sekoitetaan hyvin huonosti liukenevan typpilähteen kuten esimerkiksi melamiinin partikkeleiden sekä sideaineen kanssa ja muokataan raemaiseen muotoon. Muoto suojaa biologisesti aktiivista ainetta auringonvalon ja hapen hajottavilta vaikutuksilta, veden liuottavalta vaikutukselta, tuulen ja auringon haihduttavilta vaikutuksilta sekä mikro-organismien aiheuttamalta mikrobiologiselta hajoamiselta.

Kompositioner med fördröjd utlösning för biologiskt aktiva material hänför sig till granulära kompositioner för långsam avgivning av biologiskt aktiva substanser för applicering på eller under markytan. Lämpliga biologiskt aktiva material innefattar herbicider, insekticider, fungicider, nematocider, pesticider och andra biocider, regleringsmedel för planttillväxt och liknande. Partiklar av det biologiskt aktiva materialet blandas intimt med partiklar av en svagt löslig kvävekälla, såsom t.ex. melamin och med ett bindemedel och överföres till granulär form. Formen skyddar det biologiskt aktiva materialet för den nedbrytande verkan av solljus och syre, vattnets urlakningsverkan, avdunstningsverkan genom vind och sol och av mikroorganismer igångsatt mikrobiologisk nedbrytning.

Biologisesti aktiivisia aineita jatkuvasti vapauttavat koostumukset - Kompositioner med fördröjd utlösning för biologiskt aktiva material

Tämä keksintö koskee maanviljelyksessä käytettäviä, biologisesti aktiivisia aineita sisältäviä koostumuksia, joilla saadaan aikaan biologisesti aktiivisten aineiden hidaskvapautuminen ja jatkuva vaikutus. Keksintö koskee erityisemmin viljelykasvien tuotannossa käytettävää raemaista tuotetta, joka on formuloitu vapauttamaan hitaasti biologisesti aktiivista ainetta kuten herbisidiä. Tämä raemainen tuote voidaan levittää maaperään tavanomaisilla laitteilla. Se formuloidaan siten, että siitä saadaan pääasiallisesti kasviravinteiden tyyppiä.

Parempia maanviljelyksessä käytettäviä kemikaaleja ja niitä sisältäviä formulaatioita kehitetään ja tarvitaan jatkuvasti. Lannoiteaineiden alueella on esimerkiksi ammoniumnitraatin, joka sisältää 34 % N:ää, käyttö ollut yleisesti vähenevää markkinaprosentteina vuodesta 1965 lähtien, vaikka se on yhä vielä toisella tilalla ammoniakkin jälkeen, joka sisältää 82 % N:ää. Syynä tähän on tyyppiä enemmän sisältävien aineiden, ammoniakkin, jossa on 82 % N:ää, ja urean, jossa on vastaavasti 46 % N:ää, lisääntyne käyttö. Urean käyttö on viime vuosina tapahtuneen kehityksen tulosta, ja sitä on osaltaan saattanut olla edesauttamassa halu vähentää laivauskustannuksia.

Nämä edellä mainitut tyypilannoiteaineet ovat veteen helposti liukenevia. Ne ovat siksi alttiina uuttumiselle, ja niiden käyttäminen johtaa niiden sisältämän typen nopeaan vapautumiseen. Koska niitä on tällöin levitettävä useita kertoja kasvun ylläpitämiseksi tai levitettävä yhden kerran ottamalla huomioon suuremmat uuttumishäviöt, on tästä syystä suoritettu paljon, joka koskee hitaasti vapautuvia tyypilannoiteaineita koskevaa kehittäelytyötä. Tällaisissa aineissa menetetään tavallisesti jonkin verran typpipitoisuudesta typen saatavuuden kustannuksella.

Melamiinin ja sen hydrolyysituotteiden, ammeliinin, ammelidin ja syanuurihapon sekä lähisukuisen aineen disyandiamidin (syanoguanidiinin) on katsottu usein sopivan lannoiteainekoostumuksissa käytettäväksi potentiaalisiksi typpilähteiksi tai käytettäväksi typpilähteinä sellaisinaan. Melamiinin ja disyandiamidin typpipitoisuus on molemmissa yli 66 %, eli noin kaksi kolmannesta niiden painosta on typpeä. Jos melamiinia voitaisiin käyttää lannoiteaineena, saataisiin sillä ilmeisen selvästi runsaasti typpeä käytettyä painomäärää kohden.

Kaupallisesti valmistettua melamiinia on valitettavasti saatavilla vain hienojakoisena kiteisenä jauheena tai partikkelimaisen melamiinin vesilietteenä. Se valmistetaan tavallisesti erittäin hienojakoisten kiteiden muodossa, koska melamiinin nykyiset lopputuotemarkkinat, kuten esimerkiksi melamiini-formaldehydihartsien valmistus ja tulta pidättävien maaalien valmistus, vaativat pienikokoisia partikkeleita. Erään kaupallisesti saatavan kuivan melamiinituotteen tyypillinen seula-analyysi on seuraava United States Standard Sieve-seuloilla suoritettuna:

<u>Seula-analyysi</u>	<u>Seulalle jäänyt määrä, %</u>
40 mesh (~400 µm)	0-0,1
40-50 mesh (~400-290 µm)	0-0,1
50-60 mesh (290-250 µm)	0-0,3
60-80 mesh (250-177 µm)	0,5-5,0
80-100 mesh (177-149 µm)	1,0-5,0
100-200 mesh (149-74 µm)	13-30
200-325 mesh (74-44 µm)	13-30
Läpi 325 mesh 44 µm:n läpi	40-60

Toiset kaupallisesti saatavat melamiinituotteet saattavat olla jonkin verran karkeampia, mutta suurin osa partikkeleista on kooltaan alle 40 mesh (~400 µm). Tätä nykyä valmistettavan kaupallisen kuivan melamiinin käyttäminen sellaisenaan lannoiteaineena on epäkäytännöllistä pienten partikkelikokojen johdosta. Pienimmät partikkelit ovat erittäin pieniä ja jauhe-
maisⁱⁱ ja niiden kokoa on erittäin hankala mitata.

Tutkimukset melamiinin mahdollisesta käytöstä lannoitteiden tyypilähteenä ovat viime aikoihin asti johtaneet negatiivisiin, epämääräisiin ja ristiriitaisiin tuloksiin. Aikaisempien tutkimuksien antaman kokonaiskuvan perusteella ei kukaan alan ammattilainen käyttäisi tai edes yrittäisi käyttää melamiinia ja sen suoloja ja samansukuisia yhdisteitä ammeliinia, ammelidia ja syanuurihappoa lannoiteaineina. On olemassa liian monia muita aineita, jotka ovat helposti saatavilla, aikatestattuja, joiden tiedetään toimivan hyvin ja olevan vapaita toksisuudesta. Melamiinilla on lisäksi yleensä hyvin korkea hinta verrattuna kilpailukykyisimpiin tuotteisiin.

Jossain määrin samanlainen maanviljelyskemiallinen ongelma on biosidien, kasvien kasvun säätelyaineiden ja muiden biologisesti aktiivisten aineiden formulointi hitaasti tai hallitulla nopeudella vapautuviin muotoihin.

Biosidien hitaasti vapautuvien formulaatioiden eräänä perustarkoituksena on pidentää perättäisten levitysten välistä aikaa ja säästää siten levitykseen liittyviä työkustannuksia. Toinen tärkeä tarkoitus on parantaa biosidin tehokkuutta saamalla aikaan jatkuva, mutta tehokas, alhaisella nopeudella tapahtuva ja tietyn ajan kestävä vapautuminen toisin kuin aikaisemmassa, tehottomassa menetelmässä, jossa biosidiä levitetään useita kertoja tiettyinä ajanjaksona, minkä seurauksena päästään lyhyitä aikoja kestäviin korkeisiin biosidipitoisuuksiin ja tehokkuuksiin ja pitkiä aikoja kestäviin alhaisiin tai olemattomiin pitoisuuksiin.

Pestisidien hallittu vapautuminen pidentää käsittelyjen välisiä ajanjaksoja ja pienentää tietyn ajan kestäväksi tarkoitetun vaikutuksen vaatimaa annosmäärää, mikä pienentää siten ympäristöön kohdistuvaa kertavaikutusta. Ekologiselta kannalta tarkastellen pestisidien hallittu vapautuminen pidentää siten pysymättömän aineen säilymisaikaa käsittelypaikalla.

Silloin, kun hitaasti kasvaville viljelykasveille, kuten esimerkiksi puille, käytetään pelkästään lannoiteainetta, voivat taimien kanssa kilpailevat rikkakasvit stimuloitua kasvamaan niin voimakkaasti, että ne vahingoittavat taimikkoa vakavasti. Kasvuun tarvittavasta vedestä, valosta ja ravinteista puiden kanssa kilpailevien rikkakasvien voimakas kasvu voi siten mitätöidä lannoituksen tuloksena odotetut myönteiset vaikutukset. Jos lannoiteaineita, kuten esimerkiksi ureaa ja/tai ammoniumsuoloja, käytetään riittävä määrä sikäli, että vaikutukset voidaan havaita merkityksellisen ajanjakson kuluessa, voi lannoituksen tehottomuuden lisäksi ilmetä myös suola-stressistä johtuvia toksisia vaikutuksia. Tämän välttäminen useilla, pienillä määrillä suoritettavilla levityksillä ei usein ole käytännöllistä, kun kyseessä on puiden kasvatus.

On olemassa muutamia patentteja ja julkaisuja, joissa esitetään, että melamiini ja ainakin jotkut sen hydrolyysituotteista ovat sopivia lannoiteaineiksi. Tavallista on, että näitä väittämiä eivät tue mittaustulokset tai kenttättestistä saatu aineisto. Tällaiset väittämät näyttävät pikemminkin olevan toiveajattelua edustavia ennustuksia, sillä kun kokeita on suoritettu, ovat johtopäätökset olleet usein negatiivisia. Vertaile siis patenteissa US 1 870 346, GB 605 829 ja DE 928 835 esitettyjä väittämiä. Teoksessa Hayase, 1967, "On the slowly available nitrogen fertilizers", osa 1, sivut 129, 302, 303; Bull. Nat. Inst. Agr. Sci. (Japan), Series B, n:o 18; japaninkielinen, varustettu englanninkielisellä tiivistelmällä, esitettyihin, testien perusteella saatuihin negatiivisiin näkökantoihin.

Hauck ja Stephenson julkaisivat vuonna 1964 artikkelin aikakausjulkaisussa *Agricultural and Food Chemistry* 12, 147-151, jossa esitettiin symmetristen triatsiinien muuttumisnopeus maaperässä kasveille käyttökelpoiseen muotoon. Tekijöiden melamiinin, hapon ja metalli-ionien muodostamiksi rakeiksi kutsumat muodot valmistettiin muodostamalla useista aineista kuivattuja tahtaita, jotka sitten murskattiin ja seulottiin.

Tällaisia aineita olivat esimerkiksi melamiinin ja fosforihapon, melamiinin ja typpihapon ja melamiinin ja ferriammoniumsulfatin muodostamat seokset. Tekijät päätyivät yleisesti ottaen negatiivisiin johtopäätöksiin.

ZA-patentissa 735 583 esitetään typpilannoitesuolakoostumuksia, jotka sisältävät kationinvaihtohartsin, johon on sitoutunut kemiallisesti typpiä kuten esimerkiksi melamiini. Patentissa esitetään myös, että tiettyjä hitaasti vapautuvia typpi-lähteitä, kuten esimerkiksi urea-formaldehydihartseja, on sekoitettu nopeasti vapautuvan typpilannoiteaineen, kuten esimerkiksi nitraatin kanssa, jotta saataisiin aikaan suurempi lannoituksen alkuvaikutus.

Samanaikaisesti, kun tutkittiin melamiinin ja sen hydrolyysituotteiden käyttämistä lannoitteiden typenlähteinä lannoitteen typen hitaan, pitkäkestoisen vapautumisen aikaansaamiseksi, työskenneltiin toisaalla biologisesti aktiivisten aineiden hallitusti vapautuvien muotojen kehittämiseksi. Aikaisemmin oli saatu aikaan biosidien haluttu hallittu vapautuminen sitomalla biosidit polymeerimatriisiin esim. sulkeamalla pallosien sisään, jolloin esim. tuholaistentorjunta-ainetta ympäröi sen sisään sulkeva polymeerikalvo, jonka läpi se voi kulkea diffundoitumalla, suodattumalla tai hajottuaan; dispergoimalla pestisidi elastomeeriin tai muoviin, josta pestisidi vapautuu uuttumalla tai diffundoitumalla; sitomalla pestisidi kemiallisesti polymeeriin siten, että sidottu pestisidi vapautuu hitaasti polymeerisestä rungosta tuholaisten vaivaaman ympäristön olosuhteissa. Aikaisemmissa yrityksissä ei kuitenkaan päästä kaikkeen tavoiteltuun yhden tai useamman asian suhteen. Ne ovat yleensä myös kalliita menetelmiä, ja jotkut esitetyistä polymeerisistä aineista eivät joko ole luonnossa biologisesti hajoavia tai hajoavat niin hitaasti, että tämä on hyödytön ominaisuus.

US-patentissa 3 074 845 on esitetty biologisesti aktiivisten koostumusten, kuten esimerkiksi insektisidien, fungisidien,

herbisidien, nematosidien ja muiden biosidien sekä kasvien kasvunsäätelyaineiden kesto vaikutus. Biologisesti aktiivinen aine formuloidaan inertin kantaja-aineen ja amino-aldehydihartsin kanssa. Formulaatio valmistetaan imeyttämällä inertti kantaja-aine ensiksi biologisesti aktiivisella aineella, päällystämällä imeytetty kantaja-aine amino-aldehydihartsilla ja polymeroimalla sitten in situ. Sopivia hartseja ovat ureaformaldehydi-, melamiini-formaldehydi- ja urea-melamiini-formaldehydihartsit.

US-patentissa 3 223 513 on esitetty samanlaisia kesto vaikutteisia koostumuksia, joissa biologisesti aktiivinen aine sekoitetaan monomeeristen amido- ja monomeeristen aldehydireagenssien kanssa, jonka jälkeen reagoivat aineet polymeroidaan amino-aldehydihartsin valmistamiseksi in situ. Kun biologisesti aktiivinen aine ja hartsin muodostavat reagenssit sekoitetaan yhteen, saadaan aktiivinen aine sulkeutumaan hartsin sisään, ja saadun tuotteen fysikaalinen muoto on rakenteeltaan seulamainen tai sienimäinen ja sisältää polymeerin välitiloissa aktiivisen aineen molekyylejä.

BE-patentissa 885 166 on esitetty hienojakoisten partikkeleiden yksinkertainen fysikaalinen seos, jotka partikkelit muodostuvat (1) melamiinista, joka on uudelleen kiteytetty tiettyjen fytotoksisien epäpuhtauksien poistamiseksi, ja (2) 2,4-diklorofenoksi-etikkahapon (2,4-D) hallitusti vapautuvasta muodosta. 2,4-D:n edullinen hallitusti vapautuva muoto on valmistettu sekoittamalla hyvin yhteen tai sulattamalla yhteen yhtä suuret painosuorat sulfaattiprosessin ligniiniä ja 2,4-D:a ja ekstrudoimalla tuloksena saatu seos halutun kokoiseksi pilleri- tai hiutalemuodoksi.

Äskettäin on esitetty US-patentissa 4 283 387 hallitusti vapautuvia biologisesti aktiivisia koostumuksia, jotka ovat samanlaisia kuin edellä mainitussa US-patentissa 3 223 513 esitetyt koostumukset. US-patentissa 4 283 387 seos, joka koostuu

karbinolia sisältävästä orgaanisesta polymeeristä, polymeerin ristositovista reagensseista sekä biologisesti aktiivisesta aineesta, hydrolysoidaan biologisesti aktiivisen aineen vapautumista sääteleväksi polymeeriseksi verkkorakenteeksi.

US-patentissa 3 172 752 on esitetty erilainen menetelmä. Eräässä suoritusmuodossa sekoitetaan herbisidi, fungisidi tai insektisidi aktiivilietteen kanssa. Seos adsorboidaan sitten laajennetun perliitin partikkeleiden huokosiin, joista muutamat ovat kapillaarisia. Partikkelien päälle ruiskutetaan sen jälkeen urea-formaldehydiliuosta, joka muodostaa kovettuaan ja kuivuttuaan hyvin hitaasti liukenevan kerroksen kunkin partikkelin päälle.

Tämän keksinnön erään suoritusmuodon mukaisesti valmistetaan raemaisia koostumuksia, jotka toimivat biologisesti aktiivisen aineen (BAM = biologisesti aktiivinen materiaali) hitaasti vapautuvana lähteenä maanpinnan päällä tai alla. Rakeet voidaan valmistaa tunnetuilla menetelmillä, ja ne voivat olla agglomeraattien tai helmien muotoisia. Joihinkin tarkoituksiin voivat suuret lohkarit olla haluttuja. Keksinnön oleelliset tunnusmerkit on esitetty oheisissa patenttivaatimuksissa.

Keksinnön perusajatuksena on se, että biologisesti aktiivinen aine (BAM), joka on sekoitettu hyvin typpilähteen, kuten melamiinin, partikkeleiden kanssa yhteen ja valmistettu esim. raemaiseen muotoon, on suojattu auringonvalon ja hapen hajottavilta vaikutuksilta, veden liuottavalta vaikutukselta, tuulen ja auringon höyrystäviltä vaikutuksilta sekä myös mikro-organismien aikaansaamalta mikrobiologiselta hajoamiselta, jolloin sen käytettävissä oleva vaikutusaika pitenee. Melamiinin asemesta voidaan käyttää muita, aiemmin jo mainittuja huonosti liukenevia typpilähteitä, kuten esim. bentsoguanamiinia, disyandiamidia, ammeliinia, ammelidia, syanuurihappoa, niiden seoksia, niiden sekä melamiinin fysiologisesti hyväksyttäviä epäorgaanisia ja orgaanisia suoloja sekä näiden seoksia. Melamiini ja sen suolat ovat edullisia typpilähdeaineita.

Tämän keksinnön mukaiset raemaiset koostumukset sisältävät BAM:a, edullisesti partikkelimaisen kiinteän aineen muodossa, sideainetta ja hitaasti vapautuvaa lannoitetyypilähdettä, jolle on ominaista huono liukoisuus pH:ssa 7 20°C:een veteen sekä hidas muuttuminen maaperässä muotoon, joka on maaperässä kasvavien kasvien kasvulle käyttökelpoinen. Hitaasti vapautuva tyypilähde valitaan ryhmästä, johon kuuluvat melamiini sekä muut samansukuiset, edellä jo mainitut aineet. Voidaan käyttää mitä tahansa sellaista BAM:aa, joka ei haittaa tyypilähteen liukenemistä eikä siihen kasveille ravintoarvoa omaavan tyypin muodon muodostumiseen osallistuvia mikro-organismeja.

Sideaineella, joka pitää biologisesti aktiivisen aineen partikkelit ja tyypilähteen partikkelit yhdessä, on raemaisessa muodossa edullisesti ravintoarvoa kasveille. Sideaine voi olla edullisessa suoritusmuodossa helposti liukeneva lannoiteaine, joka toimii tyypilähteenä. Jos sideaine on veteen liukenematon tai vain vähän tai huonosti liukeneva aine, voi se kuitenkin itse olla toinen hitaasti vapautuva tyypilähde tai sillä ei mahdollisesti ole ravintoarvoa.

Raemaisten tuotteiden täytyy olla sopivia lujuudeltaan, kooltaan ja painoltaan mekaanisesti maaperälle tai maahan levitettäviksi. Raemaiset tuotteet valmistetaan edullisesti agglomeraattien, helmien tai hiutaleiden muotoon.

Keksintö on siten edullisessa suoritusmuodossaan biologisesti aktiivisen aineen lähteenä käytettävä kiinteä raemainen koostumus, josta biologisesti aktiivinen aine vapautuu hitaasti maaperään, kun koostumus on siihen levitetty. Tämä koostumus koostuu seuraavien aineiden seoksesta: (a) biologisesti aktiivisen aineen; (b) lannoitetyypin partikkelimaisen lähteen, jolle on ominaista 10 meshin tai tätä pienempi partikkelikoko, edullisesti 40 mesh tai pienempi, huono liukoisuus veteen pH:ssa 7, 20°C:ssa, ja joka on valittu melamiinista ja muista huonosti liukenevista, edellä mainituista tyypipitoisista aineista koostuvasta ryhmästä; ja (c) sideaineen, joka pitää seoksen

kiinteässä muodossa. Voidaan käyttää myös inerttiä täyteainetta.

Kiinteät rakeet, joiksi koostumus on muovattu, suojaavat BAM:ta ja samalla antavat BAM:n vapautua hitaasti, jolloin se aika, jona se on tehokas, on huomattavasti pienempi kuin jos se levitettäisiin maaperään suoraan, yksinään.

Rakeet voivat olla kooltaan 1 mm:stä 10 mm:iin, jolloin ne on helppo levittää, kun käytetään raemaisten lannoitteiden levityksessä tavanomaisesti käytettyä mekaanista laitetyyppiä, tai yhtä suuria kuin nuolusuolakivet, kun niitä käytetään samanlaiseen tarkoitukseen eli kun karjalle annetaan lääkettä tai muuta biologisesti aktiivista ainetta.

Erityisemmässä edullisessa suoritusmuodossa raemainen kesto-vaikutteinen koostumus koostuu seuraavien aineiden seoksesta: (a) BAM:sta, jolla on herbisidisiä ominaisuuksia; (b) partikkelimaisesta melamiinista, jonka partikkelikoko on valtaosaltaan alle noin 400 mikrometriä; ja (c) ureasideaineesta, joka pitää BAM:n ja melamiinipartikkelit raemaisessa muodossa. Tämä koostumuksen suoritusmuoto sisältää: herbisidiä alle tai noin 18 paino-%:sta noin 30 paino-%:iin ja tavallisemmin korkeintaan 7,5 paino-%:a; partikkelimaista melamiinia noin 10 paino-%:sta noin 95 paino-%:iin ja tavallisemmin 40 paino-%:sta 80 paino-%:iin; ja ureasideainetta noin 15 paino-%:sta noin 90 paino-%:iin ja tavallisemmin 20 paino-%:sta 60 paino-%:iin.

Toisessa erityisemmässä edullisessa suoritusmuodossa raemainen kesto-vaikutteinen koostumus koostuu seuraavien aineiden seoksesta: (a) partikkelimaisesta herbisidisestä aineesta, jota on korkeintaan 10 paino-%:a, mutta edullisesti vain korkeintaan 7,5 paino-%:a seoksen koostumuksesta; (b) partikkelimaisesta melamiinista, jonka partikkelikoko on valtaosaltaan alle 400 mikrometriä ja jota on koostumuksessa 10 paino-% - 99 paino-% ja tavallisemmin noin 80 paino-% - 95 paino-%; ja

(c) sideainehartsista, joka pitää mainitun seoksen raemaisessa muodossa ja jota on tavallisesti noin 1 paino-%:sta 10 paino-%:iin, edullisesti 2 paino-%:sta 10 paino-%:iin tai edullisemmin 4 paino-%:sta 6 paino-%:iin koostumuksen painosta.

Termillä "raemainen" tarkoitetaan tässä sekä agglomeraatteja että helmiä. Agglomeraatit valmistetaan sitomalla hienojakoiset partikkelit mekaanisesti yhteen sideaineen avulla. Sideainetta käytetään usein vesiliuoksenaan, joka kuivuttuaan saa aikaan sitomisen. Ureaa ja samanlaisia sideaineita voi myös lämpökäsitellä paremman lujuuden saamiseksi. Haluttujen kokojen saamiseksi voidaan käyttää seulontaa ja kierrätystä. Helmet voidaan valmistaa sekoittamalla hienojakoiset partikkelit sulaan sideaineeseen ja jäädyttämällä sitten seospisarat. Termiä "raemainen" käytetään useimmiten muodoltaan pyöreistä agglomeraateista ja helmistä puhuttaessa, mutta se sisältää myös muun muotoiset tuotteet, kuten esimerkiksi hiutalemaiset ja lastumaiset.

Termiä "huonosti liukeneva veteen" käytetään aineista, joita liukenee 20°C:een veteen, pH:ssa 7, korkeintaan 5 grammaa per 100 grammaa tai vähemmän; eli aineesta, jonka muodostamat liuokset ovat pitoisuudeltaan 5 % tai vähemmän.

Termiä "veteen heikosti liukeneva" käytetään aineista, joita liukenee 20°C:een veteen, pH:ssa 7, korkeintaan 1 gramma per 100 grammaa tai vähemmän; eli aineesta, jonka muodostamat liuokset ovat pitoisuudeltaan 1 % tai vähemmän.

Termiä "helposti veteen liukeneva" käytetään aineista, joita liukenee 20°C:een veteen, pH:ssa 7, vähintään 20 grammaa per 100 grammaa tai enemmän; eli aineesta, jonka muodostamat liuokset ovat pitoisuudeltaan 20 % tai enemmän.

Samantapaisten termien on ymmärrettävä merkitsevän samaa asiaa. Esimerkiksi ilmaisuna "huonosti vesiliukoinen" käytetään

aineista, jotka ovat "huonosti liukenevia veteen", kuten edellä on määritelty.

Useiden, tämän keksinnön yhteydessä käyttökelpoisten aineiden liukoisuudet veteen 20°C:ssa, pH:ssa 7, ovat, saatavilla olevan tiedon perusteella, grammoina per 100 grammaa vettä:

Taulukko I

<u>Aine</u>	<u>Liukoisuus (g/100 g)</u>
Melamiini	0,50
Bentsoguanamiini	0,06 (22°C)
Disyandiamidi	2,26 (13°C:ssa)
Ammeliini	0,008
Ammelidi	alle 0,008
Syanuurihappo	0,27
Melamiininitraatti	0,85
Ammoniumnitraatti	192
Ammoniumsulfaatti	75,4
Diammoniumfosfaatti	131 (15°C:ssa)
Kaliumvetysulfaatti	51,4
Kaliumsulfaatti	11,1
Urea	119,3 (25°C:ssa)

Termillä "lämpökäsittelyminen" tarkoitetaan lämmitys-jäähdytysmenetelmää, jota käytetään sellaisten raemaisten agglomeraattien murskauslujuuden parantamiseksi, joissa sideaine on urea tai samanlainen aine, joka voidaan kuumentamalla saada tahmeaksi tai sulaksi ja sen jälkeen jäähdyttämällä kovettuneeksi. Kun sideaineena on esimerkiksi urea, kuumennetaan rakeet urean sulamispisteen yläpuolelle, tavallisesti alueella noin 135°C:sta noin 150°C:een olevaan lämpötilaan, jossa se saa olla lyhyen, mutta riittävän ajan urean pehmenemiseksi, mutta ei liian kauan raemaisen muodon huononemisen välttämiseksi. Tämän jälkeen suoritetaan jäähdytys huoneen lämpötilaan, jolloin saadaan tuloksena erittäin kova rae.

Partikkelikoosta puhuttaessa käytetään termiä "halkaisija", jolla tarkoitetaan, kuten yleensäkin, partikkelin suurinta ulottuvaisuutta, vaikka partikkeli ei olisikaan pyöreä muoltaan.

Kuviossa 1 on esitetty graafisesti tulokset, jotka saatiin, kun maaperään levitettiin useita eri tavoin formuloituja herbisidisiä koostumuksia niiden vastaavien tehojen arvioimiseksi rikkakasvien kontrolloimisessa; kuviossa on vaakakselilla levityspäivämäärän jälkeinen aika viikkoina ja pystyakselilla prosentteina se maan pinta-ala, joka on rikkakasvien kasvusta aiheutuvan lehtikasvun peitossa, kun maanpintaa on tarkasteltu ylhäältä päin.

Kuviossa 2 on esitetty graafisesti Douglas-kuusen taimien kasvussa havaitut lisäykset, jotka on mitattu samojen, useiden eri tavalla formuloitujen herbisidisten koostumusten leviytystä seuraavina viikkoina.

Kuviossa 3 on esitetty pylväsdiagrammi, jossa on esitetty eroavaisuudet kasvaneiden rikkakasvien peittämän maan pinta-alan prosenttiosuuksissa 24 viikkoa jälkeen mainituilla, samoilla, useilla herbisidikoostumuksilla suoritettuna käsittelypäivämäärän.

Kuviossa 4 on pylväsdiagrammi, jossa on esitetty eroavaisuudet Douglas-kuusen taimien kasvussa havaituissa lisäyksissä 24 viikkoa jälkeen mainituilla, samoilla, useilla herbisidikoostumuksilla suoritettuna käsittelyyn.

Tämän keksinnön mukaisessa suoritusmuodossa, jossa koostumus on valmistettu raemaiseen muotoon, ovat raemaisten tuotteiden valmistusmenetelmät samanlaisia kuin ne, jotka on esitetty FI-patenttihakemuksessa 823273, jota on muunneltu kuitenkin sikäli, että rakeisiin voidaan sisällyttää biologisesti aktiivinen aine, joka tavallisesti on biosidi ja edullisesti herbi-

sidi, edullisimmin sellainen, jolla on valikoivaa toksisuutta rikkakasvien suhteen.

Typpilähde on valittu ryhmästä, johon kuuluvat melamiini, bentsoguanamiini, disyandiamidi, ammeliini, ammelidi, syanuurihappo, niiden seokset, niiden epäorgaaniset suolat, niiden orgaaniset suolat sekä niiden seokset. Nämä suolat ovat edullisesti valitut ryhmästä, johon kuuluvat hydrokloridi, hydrojodidi, metafosfaatti, nitraatti, ortofosfaatti, ortofosfaattidihydraatti, polyfosfaatti, kaliumdivetyfosfaatti, bisulfaatti ja sulfiitti sekä myös syanuraatti-, kloroasetatti- ja formaattisuolat, sekä näiden seokset. Kaikille näille aineille on ominaista huono tai heikko liukoisuus veteen pH:ssa 7, 20°C:ssa sekä hidas muuttuminen maaperässä sellaiseen muotoon, jonka tyyppi on käyttökelpoinen maassa kasvaville kasveille.

Nämä typpilähdeaineet, tavallisina kaupallisesti saatavilla olevina tai valmistettuina, ovat hyvin hienojakoisten partikkeleiden muodossa. Melamiinin tapauksessa esimerkiksi kaupallisesti saatava tuote on kiteisinä partikkeleina, joiden koko on pienempi kuin 10 mesh, U.S. Standard Sieve-koko, eli ne ovat pienempiä kuin 2 mm, ja joista lähes kaikki ovat pienempiä kuin noin 40 mesh eli noin 400 mikrometriä ja tätä pienempiä. Erään kaupallisen tuotteen melamiini on hyvin hienoa, jauhemaista, kevyttä ainetta, jonka seula-analyysi on esitetty edellä. Tämän keksinnön tarkoitukseen voidaan käyttää jopa äärimmäisen hienojakoisia melamiinipartikkeleita, ja siksi ei ole määriteltä partikkelikoon alarajaa. Tämä sama asia pätee myös aineille, joita voidaan käyttää melamiinin asemesta. Jopa hyvin hienot partikkelit sopivat käytettäväksi tämän keksinnön mukaisesti.

Tämän keksinnön mukaisesti käytettäväksi sopiva biologisesti aktiivinen alue (BAM) sisältää herbisidit.

Tavallisempia, käytettäväksi tarkoitettuja herbisidejä on esitetty seuraavassa luettelossa:

Herbisidit

Epäorgaaniset yhdisteet

Amidit

Arseeniyhdisteet

Karbamaatit

Tiokarbamaatit

Dinitroaniliinit

Karboksylihapojohdannaiset

Organofosforiyhdisteet

Kvaternääriset ja muut orgaaniset yhdisteet

Substituoidut ureat

Triatsiinijohdannaiset

Fenoksiyhdisteet

Fluoratut yhdisteet

Seuraavien erityisten aineiden uskotaan olevan sopivia keksinnön mukaiseen ajoitettuun vapautumisjärjestelmään.

Käytettäväksi aiotut herbisidit

Aatreksi

Asetaatti

Alakloori

Aldikarb

Aldriini

Alletriini

Allidokloori

Allyylialkoholi

Alkyyli dimetyylioktyylipiperidiniumbromidi

Ametryyni

Aminokarb

Aminotriatsoli
Amitrats
Ammoniumetyyliaminokarbonyylifosfonaatti
Ammoniumsulfamaatti
Ansymidoli
Anilatsiini
Asulaami
Atratsiini
Atsinfos-etyyli
Atsinfos-metyyli
Atsiprotryyni
Barbaani
Basaliini
Benatsoliini
Bendiokarb
Bentfluraliini
Benodaniili
Benomyyli
Bensulidi
Bentatsoni
Bentsoksimaatti
Bentsoyyliprop-etyyli
Bentstiatsuroni
Bentsyylidibutyylitiokarbamaatti
Bentsyylidi-isopropyli-fosforotioaatti
Bifenoksi
Benapakryyli
Bioalletriini
Bis(tributyylitina)oksidi
Bladeksi
Blastisidiini-S
Booraksi
Bromasiili
Bromofenoksiimi
Bromofos
Bromofos-etyyli
Bromopropylaatti

Bromoksyniili
Bromoksyniilioktanoaatti
Bromipyratsoni
Bronopoli
Bufenkarb
Bupirimaatti
Butakarb
Butakloori
Butoksietoksietyyli-tiosyanaatti
Buturoni
Butylaatti
Butyylidihydroisopropyli-isotiatsolipyrimidinoni
Butyyli-isobutylideeniaminometyyliotriatsinoni
Butyylifenyylimetyylikarbamaatti
Butyyliadiatsolylihydroksimetyyli-imidatsolidoni
Kakodyylihapo
Kamfekloori
Kaptafoli
Kaptaani
Karbaryyli
Karbendatsiimi
Karbetamidi
Karbofuraani
Karbofenotioni
Karboksiini
Klorambeeni
Kloraniili
Kloribromuroni
Kloribufaami
kloridaani
Klooridimeform
Kloorifenak
Kloorifenetoli
Kloorifenprop-metyyli
Kloorifensoni
Kloorifenvinfos
Klooriflurekoli-metyyli
Klorimefos

Kloorimekvaatti
Kloorietikkahappo
Klooribentsilaatti
Klooribentsyyli-dietyylitiokarbamaatti
Klooriklooridifluorimetyyllitiofenyylidimetyyliurea
Kloroneb
Kloorifenyylietiometri-dimetyyllifosforoditioaatti
Klooripikriini
Klooripropyylaatti
Klooritaloniili
Kloroksuroni
Kloorifonium
Klooriprofaami
Klooripyrifos
Klooripyrifos-metyyli
Kloorikinoksi
Klorotaali
Klooritiamidi
Klooritiofos
Klooritoluroni
Kotoraani
Krotoksifos
Krufomaatti
Syaaniatsiini
Syanometyylietyyliamino-oksietyyli-dietyyli-fosforotioaatti
Sykloaatti
Sykloheksimidi
Sykloheksyylidimetyyliaminometyyllitriatsiinidioni
Syklo-oktyylidimetyyliurea
Syheksatiini
Daktaali
Dalaponi
Daminotsidi
Datsomet
2,4-DB
DDT
Demefioni
Demetoni

Demetoni-metyyli
Demetoni-S-metyylisulfony
Desmedifaami
Desmetryyni
Dialifos
Di-allaatti
Diallyyliklooriasetamidi
Diatsinoni
Dibromiklooripropaani
Dikamba
Diklobeniili
Diklofentioni
Diklofluanidi
Dikloni
Diklooribentseeni
Diklooribis(etyylifenyyl)etaani
Diklooridihydroksidifenyylimetaani
Dikloorifenyylieetyylifenyylifosfonotioaatti
Dikloorifenyylisopropyylikarbamoyylihydantoiini
Dikloorifenyylimetoksinitrofenyylietteri
Di(kloorifenyyl)nitrobutaani
Diklooripikoliinihappo
Diklooripropaani
Diklooripropeeni
Diklooriprop
Dikloorivos
Dikloraani
Dikofoli
Dirkotofoosi
Dieldriini
Dienokloori
Dietoksifosfinyyli-iminoditietaani
Dietyylifenyylisoksaatsyylifosforotioaatti
Difenoksuroni
Difentsokvaatti
Diflubentsuroni
Di-isopropylideeniditiolanyldeeenimalonaatti
Di-isopropylideeni-ksyloheksulofuranosonihappo

Dimefoksi
Dimetametryyni
Dimetirimoli
Dimettoaatti
Di (metoksikarbonyyli)propenyylidimetyylifosfaatti
Dimetyyliglutaraldehydonitriili-metyylikarbamoyylioksiimi
Dimetyyli-metyylitiofenyylifosfaatti
Dimetyylitritiamiini
Dimetilaani
Dimeksaani
Dinitramiini
Dinobutoni
Dinokap
Dinoseb
Dinoseb-asettaatti
Dinoterb
Dioksaakarb
Dioksaanidiyyli-di (dietyylifosforoditioaatti)
Difenamidi
Difenyyl
Dipropetryyni
Dikvat
Disulfotoni
Ditalimifos
Ditianoni
Diuroni
DNOC
Dodemorf
Doguadiini
Dratsoksoloni
DSMA
Duaali
Dursbaani
Edifenfos
Endosulfaani
Endotaali
Endotioni
Endriini

EPN
EPTC
Erboni
Etaalifluraliini
Etiofenkarb
Etioni
Etirimoli
Etoaatti-metyyli
Etofumesaatti
Etoprofos
Etoksitrikloorimetyylitiadiatsoli
Etyleeniglykolibis (triklooriasetaatti)
Etyylimetyylibentsyloksidioksaani
Etyylipropyylidimetyylidinitrobenseeniamiini
Etyylisulfinyylimetyyli-bis (metyylietyyli) fosforoditioaatti
Etyylisulfonyylitiadiatsolyylidimetyyliurea
Etrimfos
EXD
Fenaminosulf
Fenamifos
Fenarimoli
Fenbutatiinioksidi
Fenklorofoosi
Fenfuraami
Fenitrotioni
Fenoprop
Fensulfotioni
Fentioni
Fentiiniasetaatti
Fentiinihydroksidi
Fenuroni
Fenuroni-TCA
Ferbaami
Flamprop-isopropyyli
Fluometuroni
Fluorodifen
Fluotrimatsoli
Flurekoli-butyli

Flurenoli
Folpet
Fonofos
Formetanaatti
Formotioni
Fuberidatsoli
Gamma-HCH
Glyfosaatti
Glyfosiini
Griseofulviini
Guatsatiini
Halakrinaatti
HCH
Heptakloori
Heptenofos
Heksaklooriasetoni
Heksaklooribentseeni
Heksaflooraatti
Hydroksi-isoksatsoli
Indolylibutyryihappo
Jodofenfos
Ioksyniili
Ioksyniilioktanoaatti
Isatsofos
Isobornyyli-tiosyanatoasettaatti
Isobutylikloorifenoksisifenoksi-propionaatti
Isokarbamidi
Isofenfos
Isonoruroni
Isoprokarb
Isopropaliini
Isopropyylifenyyli-dimetyyliurea
Isopropyylitioetyyli-dimetyyli-fosforoditioaatti
Isovaleryyli-indaanidioni
Karbutilaatti
Kasugamysiini
Lenasiili
Leptofos
Linuroni

Loroksi
Malationi
Maleiinihydratsidi
Mankotseb
Maneb
MCPA
MCPB
Mebeniili
Mekarbaami
Mekoprop
Medinoterbasettaatti
Mefluididi
Menatsoni
Mefosfolaani
Metasetaldehydi
Metamitroni
Metabentstiatsuroni
Metamidofos
Metaami-natrium
Metatsoli
Metidationi
Metiokarb
Metomyyli
Metoprotryyni
Metoksibentsodioksafosforiinitioni
Metoksikloori
Metoksidimetyylibentsofenoni
Metoksietyylielohopeakloridi
Metoksietyylielohopeasilikaatti
Metyyliarsiini-bis (dimetyyliditiokarbamaatti)
Metyylidikloorifenoksisipropanoatti
Metyylielohopeadisyaanidiamidi
Metyylitiofenyyli-dipropyylifosfaatti
Metobromiuroni
Metolakloori
Metoksuroni
Metributsiini
Mevinfos

Molinaatti
Monalidi
Monokrotofos
Monolinuroni
Monuroni
Monuroni-TCA
MSMA
Nabaami
Naledi
Naftaliinianhydridi
Naftyyliftalaamihappo
Napropamidi
Neburoni
Niklosamidi
Nikotiini
Nitraliini
Nitrapyriini
Nitrofeeni
Nitrotaali-isopropyyli
Norfluratsoni
Ometoaatti
Orytsaliini
Oksadiatsoni
Oksamylyi
Oksiini
Oksikarboksiini
Oksidemetoni-metyyli
Parakvat
Parationi
Parationi-metyyli
Pebulaatti
Pentakloorifenoli
Pentanokloori
Perfluidoni
Permetriini
Fenmedifaami
Fenobentsuroni
Fenotriini

Fentoaatti
Fenyylibentsoksatsinoni
Fenyylidimetyylifosforodiamidaatti
Fenyylielohopea-asettaatti
Fenyylielohopeadimetyyliditiokarbamaatti
Fenyylielohopeanitraatti
Fenyylifenoli
Foraatti
Fosaloni
Fosfolaani
Fosmet
Fosfamidoni
Foksiimi
Pikloraami
Piperofos
Pirimikarb
Pirimifos-etyyli
Pirimifos-metyyli
Polyoksins
Kaliumsyanaatti
Profenofos
Profuraliini
Promekarb
Prometoni
Prometryyni
Propakloori
Propaniili
Progargiitti
Propatsiini
Propetamfos
Profaami
Propineb
Propoksuuri
Propytsamidi
Protiokarb
Protaatti
Provli
Pyrakarbolidi
Pyratsoni

Pyratsofos
Pyretriinit
Pyridinitriili
Kinasetolisulfaatti
Kinalfos
Kinometionaatti
Kinoniamidi
Kintotseeni
Resmetriini
Ronstaari
Rotenoni
Ryaania
Sabadilla
Salisyylilianilidi
Skradaani
Sekbumetoni
Siduroni
Simatsiini
Simetryyni
Natriumarseniitti
Natriumkloraatti
Natriumfluoridi
Natriumfluoriasetaatti
Natriummetaboraatti
Sulfallaatti
Sulfotep
Swep
2,4,5-T
Tandeksi
2,3,6-TBA
TCA
Tebutiuroni
Teknatseeni
Temefos
TEPP
Terbasiili
Terbufos
Terbumetoni

Terbutyyliatsiini
Terbutryyni
Tetrakloorivinfos
Tetradifoni
Tetrahydroftaali-imidometyylikrysantemaatti
Tetrapropyyliditiopyrofosfaatti
Tetrasuli
Tiabendatsoli
Tiatsafluroni
Tiofanoksi
Tiometoni
Tionatsiini
Tiofanaatti
Tiofanaatti-metyyli
Tiraami
Toluoksipyridatsiini
Tolyylifluanidi
Tolyylimetyylikarbamaatti
Treflaani
Triadimefoni
Triallaatti
Triamifos
Triatsofos
Tributyylifosforotritioaatti
Tributyylifosforotritioiitti
Trikloorinaatti
Trikloorifoni
Trisyklatsoli
Tridemorfi
Trietatsiini
Trifenmorfi
Trifluoridinitropropyylytoluidiini
Triforiini
Undekanoni
Undekyleenihappo
Validamysiini A'
Vamidotioni
Vernolaatti

Vinklotsoliini

Ksylyylimetyylikarbamaatti

Tsineb

Tsineb-etyleenitiuraami-disulfidi-maneb-saoste

Tsiraami

Tällaisten pestisidien lisäksi keksintöä voidaan käyttää kasvien kasvun säätelyaineiden, kuten esimerkiksi 2,4-D:n, maleiinihydratsiinin ja naftaleenietikkahapon, annostelemiseksi halutuille paikoille.

Jauhemaisessa, edullisessa muodossa oleva BAM sekoitetaan kuivien melamiinikiteiden kanssa (tai muiden samanlaisten typpi-lähteiden kanssa), jonka jälkeen tämä kuiva jauhemainen seos käsitellään ja muovataan rakeiksi tai lohkareiksi. Nestemäisenä oleva BAM voidaan suihkuttaa melamiinin, jauhemaisen sideaineen kuten urean tai molempien päälle, jonka jälkeen se kuivataan; tai se voidaan sekoittaa nestemäisen sideaineen kanssa. Se voidaan muuttaa myös ensiksi jauhemuotoon ja käyttää sitten. Tai joissakin tapauksissa BAM, jos se ei ole nestemäisessä muodossa, voidaan muuttaa liuokseksi tai suspensioksi ja käyttää kokonaan tai osaksi sideaineena kiinteän tuotteen valmistamisessa. BAM on saatu tai muutettu edullisesti hienojakoisten partikkeleiden muotoon, jossa partikkelikoot ovat alle 10 mesh ja edullisemmin alle 40 mesh, U.S. Standard Sieve.

Raemainen tuote valmistetaan edullisen tavan mukaisesti sitomalla melamiinin tai muun samanlaisen hitaasti vapautuvan lannoiteaineen partikkelit ja BAM:n partikkelit, jotka ovat mielellään sekoitetut yhteen, sideaineella raemaiseen muotoon. Sideaine voidaan valita suuresta ainevalikoimasta, mutta edullisesti se valitaan siten, että se soveltuu maaperään eli että se ja kaikki sen jäänteet ovat joko inerttejä, biologisesti hajoavia, maaperään mukautuvia tai, edullisesti, niillä on kasveille ravintoarvoa.

Edulliset sideaineet kuuluvat ryhmään, joka koostuu ureasta, gilsoniitista, tärkkelyksestä, ligniinistä ja sen johdannaisista, proteiinipitoisista aineista, urea-formaldehydihartseista, melamiini-formaldehydihartseista ja synteettisten polymeeristen aineiden vesiliukoisista latekseista. Edullisimpia ovat sideaineet, joilla on jonkin verran ravintoarvoa kasveille, kuten esimerkiksi urea, urea-formaldehydi- ja melamiini-formaldehydihartsit. Sideaine, kuten esimerkiksi urea, voidaan hankkia mistä kaupallisesta lähteestä tahansa ja on edullisesti jauheen muodossa.

Käytettävän sideaineen tulisi saada aikaan rae, joka on riittävän luja kovettumisen tai jähmettymisen jälkeen, jotta rakeen murskauslujuus olisi vähintään 450 grammaa kymmenen umpimähkäisesti valitun, 3-4 mm kokoisen raemaisen agglomeraatin testauksen keskiarvon perusteella laskettuna. Murskauslujuus on edullisesti kuitenkin vähintään 900 grammaa ja edullisemmin 1350 grammaa. Noin 450 gramman suuruinen murskauslujuus on verrattavissa tavanomaiseen, kaupalliseen helmimäiseen ureaan, ja sen lujuus on riittävä levitettäväksi useimmilla kaupallisilla levitysmuodoilla, joita ovat mm. hajalevityslaitteet, levittimet, istutusputkilaitteet, ja levitettäväksi lentokoneista ja helikoptereista. Suuremmat murskauslujuusarvot suojaavat rikkoutumiselta esimerkiksi rakeita pakattaessa ja säkkejä pinottaessa sekä käsittelyn aikana. Rakeitten ilmalevitystä varten on irtotiheys noin $0,67 \text{ kg/dm}^3$ tai suurempi edullinen ajelehtimisen minimoimiseksi.

Kun lannoiterakeiden sideaineena on käytetty helposti liuke-nevaa ainetta, kuten esimerkiksi ureaa tai suolaa, kuten ammoniumnitraattia tai kaliumdivetyfosfaattia, hajaantuu sideaine maaperään nopeasti ja vapauttaa BAM:a sekä hitaasti vapautuvaa typpilähdettä, jotka kumpikin ovat yleensä erillisten partikkeleiden muodossa, mikäli ne olivat tässä muodossa rakeita valmistettaessa.

Urea on eräs edullinen sideaine, ei ainoastaan siksi, että sillä voidaan valmistaa raemaisia tuotteita, joilla on riittävä murskauslujuus, sopiva paino, koko ja muoto, jotta ne voidaan levittää helposti maahan, vaan myös siksi, koska se on helposti liukeneva ja lisää arvokasta nopeasti vapautuvaa ravinneainetta maahan. Kun ureaa on käytetty sideaineena sellaisen typenlähteen hienojakoisille partikkeleille, jolle on ominaista huono tai heikko liukoisuus ja hidaskuuttuminen maassa käyttökelpoiseen typen muotoon, kuten esimerkiksi melamiinille, liukenee urea nopeasti ja vapauttaa huonosti liukenevan typpilähteen erillisiä partikkeleita, jotka liukenevat hitaasti ja/tai hajoavat hitaasti biologisesti. Muita helposti liukenevia, nopeasti vapautuvia lannoitetyppilähteitä, joita voidaan käyttää rakeessa per se tai sideaineena, ovat ammoniumsulfaatti, ammoniumfosfaatti, diammoniumfosfaatti, ammoniumnitraatti, kaliumnitraatti ja ammoniumkloridi. Nopeasti vapautuvaa ainetta, erityisesti jos sitä käytetään pääasiallisesti nopeasti vapautuvan typen lähteenä, on raemaisessa tuotteessa edullisesti sellainen määrä, että se muodostaa noin 5 paino-% - noin 30 paino-% kokonaistypestä ja edullisesti noin 7,5 paino-% - noin 25 paino-% kokonaistypestä.

Jos kuitenkin halutaan sekä BAM:n että typen äärimmäisen hidasta vapautumista, tulisi raemainen tuote valmistaa käyttämällä liukenematonta tai vain heikosti liukenevaa sideainetta, kuten esimerkiksi ligniinijohdannaisista, urea-formaldehydihartsia, melamiini-formaldehydihartsia, tai ei-ravinneainetta, kuten fenolihartsia tai luonnollista tai synteettistä polymeeriä lateksin muodossa. Koska tällainen sideaine menettää sitomiskykyä hitaasti maan päällä tai maan sisällä, saadaan tuloksena typen hyvin hidaskuuttuminen. Kun käytetään kokonaan liukenematonta sideainetta, pysyy sideaine pääasiallisesti koskemattomana, ja kosteus liuottaa hitaasti melamiinin ja muun, sideainetta liukenevamman aineen rakeesta ulos.

Raemaiset tuotteet voivat lisäksi sisältää muita aineita kuten esimerkiksi kaliumia, fosforia ja mikroravinteita. Esimerkkejä mikroravinteista ovat sinkki, magnesium, rauta ja boori.

Tämän keksinnön mukaiset koostumukset sisältävät tavallisesti korkeintaan noin 30 paino-% BAM:a, edullisesti korkeintaan noin 20 paino-%, ja noin 10 paino-%:sta noin 95 paino-%:iin melamiinia tai muuta hitaasti vapautuvaa lannoitetyypen lähdeettä, edullisesti 10 paino-% - 85 paino-%, ja edullisemmin korkeintaan noin 7,5 paino-% tai 8 paino-% BAM:a ja noin 40 paino-%:sta noin 80 paino-%:iin tai 95 paino-%:iin melamiinia tai muuta hitaasti vapautuvaa lannoitetyppiainetta riippuen siitä, onko tarkoituksena käyttää liukoista vaiko liukenematonta sideainetta. Kun sideaineena on eräs edullinen aine, urea, on käytettävä määrä noin 15 paino-% - 90 paino-% rakeen painosta ja edullisesti noin 15 paino-%, edullisesti 20 paino-% - 60 paino-% rakeen painosta. Kun rae on helmenä ja sideaineena on urea, on koostumuksessa yleensä enemmän ureaa kuin rakeen ollessa agglomeraatin muodossa. Kun sideaine on huonosti liukeneva tai olennaisesti liukenematon hartsi, voidaan usein käyttää paljon vähemmän eli niinkin vähän kuin noin 4 paino-%.

Tämän keksinnön mukaisesti yhteen sekoitetuilla ja sitten rakeiden muotoon valmistetuilla lannoiteaineilla ja BAM:illa on hyvä murskauslujuus ja sellainen koko ja paino, että ne sopivat mekaaniseen levitykseen maahan.

Rakeiden koko on edullisesti alueella noin 1 mm:stä noin 10 mm:iin ja edullisemmin noin 3 mm:stä noin 5 mm:iin. Koko alueella 3-4 mm olevien rakeiden keskimääräinen murskauslujuus on edullisesti vähintään 450 grammaa ja edullisemmin vähintään 1350 grammaa.

Raemaiset tuotteet voidaan valmistaa agglomeraatteina tai helminä. Edullisessa agglomerointimenetelmässä sekoitetaan hitaasti vapautuvan typpilähteen partikkelit ja BAM:n partikke-

lit yhteen sopivan sideaineen, edullisesti urean, partikkeleiden kanssa, ja seoksen päälle suihkutetaan sitten vettä tai sideaineen vesiliuosta agglomerointilaitteessa, kuten esimerkiksi levypelletointilaitteessa tai pyörivässä rumussa. Vedellä tai sideaineliuoksella ruiskutettujen partikkeleiden seoksessa partikkeleista tulee tahmeita ja ne agglomeroituvat. Agglomeraatit kuivataan sitten ilmassa tavanomaisilla menetelmillä, kuten esimerkiksi kuumailmauunissa tai leijukerrossa, tavallisesti sideaineen sulamispisteen alapuolella olevassa lämpötilassa. Kuivatut agglomeraatit lämpökäsitellään tämän jälkeen, mikäli on käytetty sulavaa sideainetta kuten ureaa, urean tai muun sulavan sideaineen sulamispisteen yläpuolella olevassa lämpötilassa agglomeraattien murskauslujuuden lisäämiseksi.

Kun sideaineena on urea, suoritetaan lämpökäsittely kuumentamalla rakeet yli 132°C :n lämpötilaan, yleensä yli 135°C :n lämpötilaan, mutta sellaiseen lämpötilaan ja sellaisen ajan, että rakeen rakenne ei hajoa, jonka jälkeen ne jäädytetään huoneen lämpötilaan. Jäähditys voi olla yksinkertaisesti raekasan jäähtyminen ilmassa, mikäli rakeet eivät ole tahmeita, tai ne voidaan jäädyttää tahmeutumislämpötilaa alhaisemmassa lämpötilassa rumussa sekoittaen, jolloin raemainen muoto säilyy. Lämpökäsitellyillä urea-melamiini-BAM-rakeilla on taipumus kurtistua hieman lämpökäsittelyssä; syynä tähän voi olla ilman poistuminen. Kuivaus, lämpökäsittely ja jäähditys voidaan suorittaa yhdellä jatkuvalla prosessilla.

Rakeet voidaan valmistaa myös helmien muotoon. Eräässä helmien valmistusmenetelmässä hitaasti vapautuvan lannoitetyypilähteen ja BAM:n seos sekoitetaan sulaan sideaineeseen, kuten esimerkiksi ureaan, jolloin saadaan liete. Sulan lietteen pisaroiden annetaan jähmettyä tiputtamalla ne helmeyttämistornista tavanomaisien menetelmien avulla. Liette voidaan vaihtoehtoisesti muovata kiinteäksi lohkareeksi tai hiutaleiksi. Kummasakin tapauksessa voidaan, jos niin halutaan, rakeita valmistaa

sopivilla rakeistusmenetelmillä ja seulomalla, jos niin halutaan, ja kierrättämällä yli- ja alimittaiset takaisin.

Vaikka edulliset raemaiset tuotteet valmistetaan edellä esitetyillä agglomerointi- tai helmeyttämismenetelmillä, voidaan sopivia tuotteita valmistaa muilla hyvin tunnetuilla menetelmillä, kuten esimerkiksi suulakepuristuksella, puristamalla ja rakeistamalla sekä briketoimalla. Hitaasti, pitkän ajan kuluessa vapautuvan lannoitetyypilähteen, BAM:n ja sideaineen seos voidaan esimerkiksi puristaa korkeammassa lämpötilassa, sen jälkeen jäädyttää sideaineen kovettumiseksi. Tuloksena saatu tuote voidaan leikata lohkoiksi tai se voidaan rakeistaa tai hiutaloita halutun kokoisten ja muotoisten rakeiden valmistamiseksi.

Tämän keksinnön mukaisilla raemaisilla tuotteilla on useita tärkeitä etuja. Keksinnön mukaiset koostumukset ovat arvokkaita pääasiallisesti BAM:n pitkäaikaisesti vaikuttavan muodon vuoksi. Koska ne sisältävät melamiinia tai vastaavaa sekä ureaa tai jotain muuta sideainetta, ne toimivat myös hitaasti vapautuvan typen arvokkaina lähteinä. Koska koostumukset sisältävät lannoitetyypin lähteen, jolle on ominaista huono tai heikko liukoisuus ja hidaskuuminen typen käyttökelpoiseen muotoon maaperässä, kuten esimerkiksi melamiinia, voi tuotteen käyttötarve eekkeriä kohden levitettynä typpenä ilmoitettuna olla paljon alhaisempi kuin standardilannoituksessa. Raemaisen, BAM:a sisältävän 67/33 melamiini-urean agglomeraatin käyttötarve tyypilannoitetarkoituksiin voi olla 10-75 % tavanomaisen, helposti liukenevan, nopeasti vapautuvan lannoitetyppiaineen, jonka liukenevuus on luokkaa 20 grammaa tai tätä enemmän per 100 grammaa vettä, pH 7, 20°C:ssa, käyttötarpeesta koko kasvukaudelle, vastaavien kokonaistyyppipitoisuuksien perusteella laskettuna ja painoprosentteina ilmoitettuina. Melamiinin voidaan lisäksi olettaa lisäävän osansa tarjolla olevaan typpilannoitteeseen lannoitusta seuraavan kasvukauden aikana. Uuttumishäviöt ovat äärimmäisen pienet, mikäli niitä on ollenkaan.

Tällaisen aineen hitaasti vapautuvan luonteen vuoksi on lisäksi mahdollista lannoitetarkoituksissa useiden kasvien kohdalla lannoittaa vain yhden kerran kasvukauden aikana. Tällaisten aineiden käyttämisen on havaittu myös joissain tapauksissa johtavan tehokkaampaan viljelytuottoyksiköiden tuottamiseen per käytetyn typen painoyksikkö ja per kasvupinta-alayksikkö. Tällaisten hitaasti vapautuvien typpilähteiden käyttäminen johtaa lisäksi usein joidenkin viljelykasvien kohdalla sellaisiin tuottoyksiköiden kokonaissaantoihin, jotka ovat verrannollisia paljon suurempia typpilannoitteen käyttötasoja vaativilla tavanomaisilla standardilannoitemenetelmillä saatuihin arvoihin.

Jos BAM:n raemainen kantaja-aine (kuten esimerkiksi melamiini-urea-agglomeraatti) katsotaan pelkästään lannoiteaineeksi, on tällä seuraavat edut: (1) tavanomaiset typen uuttumishäviöt, joita esiintyy käytettäessä hyvin liukenevaa, nopeasti vapautuvaa ainetta kuten ureaa yksinään, poistuvat lähes kokonaan; (2) usein tarvitaan vain yksi lannoitekerta per vuosi; (3) käyttötarve on alentunut verrattuna standardilannoitemenetelmiin käytettyinä typpimäärinä kiloa eekkeriä kohti laskettuina; ja (4) saadaan merkittäviä säästöjä pakkauksessa, rahtauksessa, varastoinnissa ja käsittelyssä, mikä johtuu pienentyneistä irtotiheys- ja painomääristä tehokkaan N:n määrää kohden.

Käytettäessä esimerkiksi ureaa yksinään typpilähteenä saattaa standardilannoitemenetelmä joillakin alueilla tietyille viljelykasveille vaatia käytettäväksi 135 kg N:ää 4000 m² ja vuotta kohden, mikä vastaa 293 kg ureaa, jos N:n lähteenä käytetään vain ureaa. Jos käytetään tämän keksinnön mukaisia, 33/67 painosuhteeltaan olevia urea-melamiinihelmiä, jotka sisältävät 5 paino-%:a BAM:aa, tarvittaisiin vain noin 64 kg N:ää 4000 m² ja vuotta kohden, jotta nämä rouheet olisivat suorituskyvyllään monien kasvien suhteen yhdenmukaisia juuri mainittuun standardilannoitemenetelmään nähden, ja tämä määrä vastaa vain noin 112 kg keksinnön mukaisia rakeita (joiden lisäetuna on hitaasti vapautuvan BAM:n läsnäolo).

Mikä merkittäväintä, keksinnön mukaisilla rakeilla päästään rakeiden sisältämän BAM:n tehokkuusajan pitkittymiseen. BAM on suojattu auringonvalon ja hapen hajottavilta vaikutuksilta, veden liuottavalta vaikutukselta, tuulen ja auringonvalon höyrystyttävältä vaikutukselta sekä maaperän mikro-organismien suorittamalta mikrobiologiselta hajotukselta. BAM:n käyttökelpoinen aktiivisuus kestää siten kauemmin, kun BAM levitetään maahan keksinnön mukaisissa rakeissa.

Keksinnön mukaisia rakeita voidaan käyttää levittämällä ne maan pinnalle tavanomaisilla levityslaitteilla tai levittämällä ne lentokoneesta tai helikopterista. Tämä sopii pinnalla olevien siementen itämisen estävien herbisidien levittämiseen. Se sopii myös tietyille insektisideille. Esimerkiksi nurmikolle levitetyillä, insektisidiä sisältävillä rakeilla saadaan aikaan hyödyllinen nurmikon lannoitusvaikutus sen lisäksi, että ne tukahduttavat kiusallisen hyönteistoiminnan pidemmäksi ajaksi. Rakeet voidaan levittää myös maan pinnalle, kääntää sitten maahan juurivyöhykkeelle esimerkiksi auraamalla, äestämällä kiekkoäkeellä tai pyörivillä terillä varustetulla äkeellä. Useiden viljelykasvien juurivyöhyke ulottuu yleensä pinnasta noin 36 cm alaspäin. Levitystavasta riippumatta rakeet tulisi levittää erillisinä rakeina, toisistaan erillään oleviksi, jotta kosteus ja mikro-organismit vaikuttaisivat maksimaalisesti kuhunkin rakeeseen.

Käytettyjen rakeiden määrä voi olla riittävä tyydyttämään koko kasvuaikaisen pitkävaikutteisen lannoitetypen kokonaistarpeen. Tämän menetelmän sekä keksinnön mukaisesti valmistetun raemaisen BAM:n käyttämisen pääsiallisin etu on se, että kokonaislannoitetypen käyttötarve voi joissakin tapauksissa olla alle puolet siitä, mitä vastaavien tulosten saamiseksi tarvitaan, kun ainoana typpilähteenä käytetään ammoniumsulfaattia, joka levitetään liuksena keinokastelulaitteistolle.

Keksinnön mukaisten rakeiden lannoitearvo on hyödyllinen menetelmässä, jolla lisätään sellaisen viljelykasvin tuottoyksiköitä, joka käyttää tällaista lannoitetyppiä. Termiä "tuottoyksiköt" käytetään halutusta viljelykasvituotteesta. Tässä menetelmässä saadaan vähintään 50 % ja edullisesti noin 90 % kyseisestä tyypestä sellaisen partikkelimaisen lannoitetyypilähteen muodossa, joka on valittu edellä esitettyjen huonosti liukenevien aineiden ryhmästä ja joka on sekoitettu sellaisen sideaineen kanssa, joka on muodostettu liukenevasta tai nopeasti vapautuvasta standardityypilannoiteaineesta kuten esimerkiksi ureasta tai ammoniumnitraatista.

Keksinnön mukaista raemaista tuotetta käyttämällä saadaan sekä hitaasti vapautuva että nopeasti vapautuva tyypilähde sekä myös BAM levitetyksi rakeiden yhdellä levityskerralla. Tämän menetelmän uskotaan soveltuvan sellaisten erilaisten viljelykasvien kuin puiden, ruokaviljan, rehuviljan, palkokasvien, kuitukasvien, kasviöljyä ja pähkinäöljyä tuottavien kasvien, juurikasvien, mukulakasvien, puissa kasvavien hedelmien, mukaanlukien sitrushedelmien, puissa kasvavien pähkinöiden, viinirypäleiden, pensaissa kasvavien hedelmien, kaupallisten kasvien, kaupallisten melonikasvien sekä kukkien tuottoyksiköiden halutun saannon suurentamiseen.

BAM - ja yhteen rakeeseen voidaan sisällyttää useampia kuin yksi - vaikuttaa myös. Kun herbisidiä 2,4-D on käytetty esimerkiksi rakeissa, jotka on levitetty yksi tai useampi kuukausi ennen istutusta, voidaan 2,4-D:n varastoituneen (jatkuvan hitaan vapautumisen) vaikutuksen katsoa ehkäisevän rikkakasvien kasvua useiden viikkojen ajan ennen ja jälkeen istutuspäivämäärän, mikä siten säilyttää maaperän ravinteet ja kosteuden halutulle viljelykasville.

Koska kullakin herbisidillä voi olla erilainen, yksilöllinen käyttötarve, BAM:n formulointi rakenteen

muiden komponenttien kanssa voi vaatia yksilöllisiä laskelmia BAM:n määrän ja sen käyttötarpeen koordinoimiseksi melamiinin tai muun hitaasti vapautuvan typpiaineen määrän ja käyttötarpeen kanssa. Joitakin nykyaikaisia, voimakkaita herbisidejä käytetään esimerkiksi määriä, jotka ilmoitetaan unssina eekkeriä kohti, ja näiden prosenttimäärät rakeessa olisivat todella hyvin pieniä. Siten, kun BAM:n käyttötarve on 40 unssia eekkeriä kohti ja melamiinin haluttu käyttötarve on 64 kg N:ää eekkeriä kohti 67/33 painosuhteisessa melamiini-urearouheessa, olisi BAM:n prosenttimäärä rakeessa vain noin 1 %.

Keksinnön täydellisempi arvo ilmenee seuraavissa erityisissä esimerkeissä, jotka käsittävät erityisiä koostumuksia ja menetelmiä raemaisten tuotteiden valmistamiseksi. Kaikki osat ja prosentit ovat paino-osia ja painoprosentteja ja kaikki lämpötilat asteita Celsiusta, ellei toisin ole mainittu.

Esimerkki 1

Rakeiden valmistaminen hartsisideaineen avulla, rakeet sisältävät 2,4-D:a

Valmistettiin raemainen tuote, joka sisälsi 88,1 prosenttia partikkelimaista melamiinia, 4,7 prosenttia herbisidiä 2,4-D ja 7,2 prosenttia hartsisideainetta.

Rakeet valmistettiin seuraavasti. Melamiinipartikkelit ja 2,4-D:n partikkelit sekoitettiin kuivina yhteen. Seos asetettiin n. 40 cm:een pannutyypin agglomeraattoriin. Pannun pyöriessä ruiskutettiin jauhemaiseen seokseen UCAR 368-lateksin vesiliuosta, joka on kaupallisesti saatavilla oleva polyvinyliasetaattilateksi, jonka kiintoainepitoisuus oli alennettu noin 25 %:iin viskositeetin pienentämiseksi ja käyttämisen helpottamiseksi. Täten muodostuneet kosteat rakeet kuivattiin sitten matalan lämpötilan uunissa (alle 93°C).

Tässä ja seuraavissa esimerkeissä käytetty melamiini oli Melamine Chemicals, Inc.'in (Donaldsonville, Louisiana) kaupallisesti saatavilla oleva tuote. Se oli hieno valkoinen kiteinen

jauhe, jonka seula-analyysi oli olennaisesti samanlainen kuin edellä on esitetty kaupallisesti saatavilla olevalle melamiinille. Jauhe oli 99,9 %:sti puhdasta, sen maksimikosteuspitoisuus oli 0,1 %, maksimituhkapitoisuus 0,01 % ja tiheys noin 1,57 g/ml. Raemaisen tuotteen murskauslujuus oli noin 1000 grammaa.

Rakeita voidaan samalla tavalla valmistaa lisäämällä aktiiviseksi aineosiksi halofenyylialifaattisia happoja, halofenoksi-alifaattisia happoja, halo-substituoituja bentsoehappoja, polyhalogenoituja alifaattisia happoja sekä polysubstituoituja pikoliinihappoja.

Esimerkki 2

Rakeiden valmistaminen ureasideaineen avulla, rakeet sisältävät 2,4-D:a

Valmistettiin raemainen tuote, joka sisälsi 71 % partikkeli-
maista melamiinia, 5 % herbisidiä 2,4-D ja 24 % ureaa sideai-
neena.

Rakeet valmistettiin seuraavasti. Melamiinista, ureasta ja 2,4-D:sta muodostettiin jauhemainen seos. Tähän tarkoitukseen käytettävän sopivan, hienon partikkelikoon omaavan urean valmistamiseksi ureahelmet jauhettiin. Tämä seos asetettiin samaan pannuagglomeraattoriin, jota käytettiin esimerkissä 1, ja ruiskutettiin sitten vedellä. Agglomeraattorissa muodostuneet kosteat rakeet kuivattiin sitten matalan lämpötilan uunissa. Raemaisen tuotteen murskauslujuus oli noin 500-600 grammaa.

Esimerkki 3

Ruukutestit esimerkin 1 rakeille - alfalfan siemenet

Näiden raemaisten aineiden tehokkuutta alfalfan siemenien itämisen estossa käytettiin määritysmenetelmänä melamiinikoostumuksiin sekoitetun 2,4-D:n jatkuvalle vaikutukselle. Niin kauan kun merkittäviä määriä 2,4-D:a on läsnä, alfalfan siemenet eivät idä täydellisesti. Kun käsittelyn saaneet alf-

alfan siemenet itävät käsittelyä saamattomiin siemeniin verrattavissa määrin, on 2,4-D:n tehokkuus loppunut.

Alfalfan siemenet (1 gramma) istutettiin 6,35 cm x 6,35 cm suuruisissa muoviruukuissa olevan seulotun epästeriilin kompostimullan pinnalle. Kukin testiruukku oli muovisella lautasella ruukkujen välisen kontaminoitumisen estämiseksi. Siementen istuttamisen jälkeen ruukut kasteltiin päältä päin ja peitettiin toisella muovikulholla, kunnes itäminen alkoi. Tällä vältettiin mullan tarpeeton kuivuminen ja ylläpidettiin siementen itämiseksi sopivaa kosteaa ilmapiiriä. Kaikkia testiruukkuja pidettiin huoneessa, jonka lämpötila oli säädetty 21°C:ksi kokeen keston aikana. Itämisen alettua kannet poistettiin, jotta taimien kasvua ei mikään rajoittaisi. Siemeniä ja taimia tarkasteltiin päivittäin, niitä kasteltiin tarpeen vaatiessa ja kasvumuutokset merkittiin muistiin.

Neljän ruukkukäsittelyn sarja suoritettiin seuraavasti:

- (a) kontrolliruukut, joihin ei lisätty mitään kemikaalia;
- (b) 2,4-D yksinään (käytettiin määrä, joka vastaa määrää 0,9 kg 2,4-D:a 2,4-D:a/EEKKERI);
- (c) esimerkin 1 mukaiset 2,4-D/melamiinirakeet (käytettiin määrä, joka vastaa määrää 0,9 kg 2,4-D:a/EEKKERI);
- (d) melamiinirakeet (eivät sisällä 2,4-D:a) määrä, joka vastaa käsittelyssä (c) käytettyä määrää.

Melamiini/sideainesuhde oli itse asiassa sama käsittelyihin (c) ja (d) käytetyissä rakeissa, jotka erosivat 2,4-D:n läsnäolon tai puuttumisen suhteen. Rakeita käytettiin levittämällä ne ruukkuihin mullan pinnalle.

Kussakin käsittelyssä oli neljä ryhmää (A), (B), (C) ja (D), joissa oli kolme rinnakkaisruukkuja, jolloinka alfalfan siemenet voitiin istuttaa tuoreelle mullalle neljänä peräkkäisenä viikkona. Kaikki kuhunkin sarjaan kuuluvat ruukut käsiteltiin samalla tavalla alusta alkaen käytetyn aineen, kastelun ja valon suhteen. Koe aloitettiin, kun kaikki ruukut oli käsitelty

ruiskuttamalla käytetty aine mullan pinnalle ja kun ruukut (A) oli istutettu. Viikkoa myöhemmin alfalfan siemenet istutettiin ruukkuihin (B). Kahta viikkoa myöhemmin ruukkuihin (C) istutettiin alfalfan siemenet ja viimeiseksi, kolme viikkoa kemikaalien levittämisen jälkeen alfalfan siemenet istutettiin ruukkuihin (D).

Neljään ryhmään kuuluvien ruukkujen A, B, C ja D ruukut käsiteltiin siten samanaikaisesti, jolloin jotkut ruukut saivat käsittelyn (a): ei kemikaalikäsittelyä eli kontrolli; jotkut käsittelyn (b); 2,4-D käytettynä yksinään; ja niin edelleen. Alfalfan siemenet istutettiin ruukkuihin A heti alussa; ruukkuihin B viikkoa myöhemmin; ruukkuihin C kaksi viikkoa myöhemmin; ja viimeisen ryhmän D ruukkuihin kolme viikkoa myöhemmin.

Kokeen koko keston aikana itivät alfalfan siemenet 100 %:sti kontrolliruukuissa (a) ja vain melamiinilla käsitellyissä ruukuissa (d) ja jatkoivat kasvattaen terveitä elinkykyisiä kasveja. Niissä ruukuissa (A), jotka oli käsitelty pelkästään 2,4-D:lla tai 2,4-D/melamiinirakeilla, esiintyi 100 % kuolleisuus tai surkastunut itäminen. Niissä ruukuissa (B), jotka oli istutettu viikko 2,4-D/melamiinirakeiden levityksen jälkeen, esiintyi alfalfan siementen 100 % kuolleisuus; 2,4-D yksinään oli menettänyt suurimman osan tehokkuudestaan, ja itäminen oli 80 %:sti onnistunut. Ruukuissa (C), jotka oli istutettu kaksi viikkoa kokeen alusta, oli 2,4-D yksinään tehoton, ja siemenet itivät sekä kasvoivat 90 %:sti; 2,4-D/melamiinikäsittely sai aikaan heikomman tuloksen, ja 30 % siemenistä iti tuloksekkaasti. Ruukuissa (D), jotka oli istutettu kolme viikkoa kokeen alun jälkeen, 2,4-D:llä yksinään käsiteltyt siemenet itivät yhtä hyvin kuin kontrollit ja 2,4-D/melamiinirakeiden sisältämä 2,4-D oli melkein loppunut itämisen ollessa 90 %:sta.

Siementen itämisprosentit on esitetty taulukossa II alla:

Taulukko II

Mullan käsittely Käsitelty O. päivänä	Itämisprosentti			
	(A) ruukut istutettu O. päivänä	(B) ruukut istutettu 7 päivää myöhemmin	(C) ruukut istutettu 14 päivää myöhemmin	(D) ruukut istutettu 21 päivää myöhemmin
(a) ei käsittelyä	100	100	100	100
(b) 2,4-D	0	80	90	100
(c) 2,4-D/melamiini- rakeet	0	0	30	90
(d) melamiinirakeet	100	100	100	100

Esimerkki 4Ruukutestit esimerkin 2 rakeille - alfalfan siemenet

Toinen koesarja suoritettiin esimerkin 3, edellä, koejärjestyksen mukaisesti sillä poikkeuksella, että esimerkin 1 mukainen raemainen tuote oli korvattu esimerkin 2 mukaan valmistetulla raemaisella tuotteella.

Kolmen ruukkukäsittelyn sarja suoritettiin seuraavasti:

- (a) kontrolliruukut, joihin ei lisätty mitään kemikaalia;
- (b) 2,4-D yksinään (käytettiin määrä, joka vastasi määrää 0,9 kg/ekkeri);
- (c) esimerkin 2 mukaiset 2,4-D/melamiini/urearakeet (käytettiin määrä, joka vastaa määrää 0,9 kg 2,4-D/ekkeri).

Kaikissa tapauksissa 2,4-D tai rakeet levitettiin mullan pinnalle ruukkuihin. Kaikki ruukut käsiteltiin samanaikaisesti koejakson alussa.

Kussakin käsittelyssä oli neljä ryhmää (A)-(D), joissa oli kolme rinnakkaisruukua, jolloin alfalfan siemenet voitiin istuttaa tuoreelle mullalle kokeen alussa ja kolmen seuraavan viikon alussa, kuten yleisesti esimerkissä 3, yllä.

Siementen itämisprosentit neljässä ruukkuryhmässä on esitetty taulukossa III, alla.

Taulukko III

Mullan käsittely Käsitelty O. päivänä	Itämisprosentti			
	(A) ruukut istutettu O.päivänä	(B) ruukut istutettu 7 päivää myöhemmin	(C) ruukut istutettu 14 päivää myöhemmin	(D) ruukut istutettu 21 päivää myöhemmin
(a) ei käsittelyä	100	100	100	100
(b) 2,4-D	0	31	49	82
(c) 2,4-D/urea/ melamiinirakeet	0	13	14	20

Esimerkki 5

Hitaasti vapautuvana herbisidinä käytettävien erilaisten herbisidi/melamiinikoostumusten käyttämisen vaikutus ruukkuihin istutettujen 2-0 Douglas-kuusien taimien kasvuun

Tässä keksinnön esimerkissä tutkittiin herbisidien tehokkuuksien ja vaikutusajan lisäksi myös niiden vastaavia kokonaisvaikutuksia kuusentaimiin.

Seuraavia raemaisia herbisidiformulaatioita käytettiin:

- (a) 2,4-D 5 %, melamiini 71 %, urea 24 %
- (b) 2,4-D 4,7 %, melamiini 88,1 %, hartsi kuiva-aineena 7,2 %
- (c) 2,4-D/KL (2,4-D:a hallitusti vapauttava formulaatio, joka sisältää kraft-ligniiniä 10 %, melamiinia 72 %, ureaa 18 %)
- (d) Velpar[®]-herbisidi 5,35 %, melamiini 90,35 %, hartsi kuiva-aineena 4,3 % (V/MI)
- (e) b ja d, käytetty yhdessä
- (f) kontrolli, ei käsittelyä
- (g) teknillinen 2,4-D-käsittely.

Velpar[®]-herbisidi on du Pont'in tuote, jonka uskotaan sisältävän noin 90 paino-%:a heksatsinonia (3-sykloheksyyli-6-(dimetyyliamino)-1-metyyli-1,3,5-triatsiini-2,4(1H,3H)-dioni) sekä inerttejä aineosia. Sitä käytetään tavallisesti sumutteena. Otaksutaan, että kosteutta tarvitaan sen aktivoitumiseksi maaperässä.

Douglas-kuusen taimet (2-0) istutettiin 25,4 cm:n halkaisijaltaan oleviin ruukkuihin. Kukin ylläolevasta viidestä raekäsittelystä tehtiin kolmelle istutetulle kuuselle. Kahdelle istutettujen taimien kontrollisarjalle ei suoritettu käsittelyä ja käytettiin kaupallista 2,4-D:a vertailun vuoksi, vastavasti. Käytettäessä kaupallista 2,4-D:a levitettiin jauhemainen aine tasaisesti mullan pinnalle, ja tällöin käytettiin samaa 2,4-D-ainetta kuin mitä käytettiin raemaisten koostumuksien valmistuksessa.

Kaikissa sarjoissa käytettiin 2,4-D:a ekvivalenttimäärä 0,9 kg/4000 m² ja Velpar[®]-herbisidiä määrä 0,95 kg/ai/4000 m² (ai = aktiivinen aine).

Näissä koesarjoissa seurattiin taimien korkeuskasvua, taimien kasvun laatua sekä taimia ympäröivien rikkakasvien kasvua, joka ilmoitettiin %:na mullan pinta-alasta.

Käsittelyhetkellä mullan pinnalla ei ollut nähtävillä näkyvää rikkakasvien kasvua. Ympäröivässä ilmassa oli kuitenkin aina olemassa kasvukelpoisia rikkakasvien siemeniä, jotka laskeutuivat mullan pinnalle päivittäin.

Kuvioiden 1 ja 3 piirroksissa on vertailtu mullan käsittelyn jälkeistä rikkakasvien kasvua istutettujen Douglas-kuusen taimien ruukuissa. Kuhunkin käyrään tai pylvääseen liittyvät, suluissa olevat kirjaimet kuvioissa 1 ja 3 tarkoittavat edellä lueteltuja, vastaavia käsittelyjä. Käsittelyjen (a) ja (b) tulokset olivat niin samanlaiset, että kuvioissa 1 ja 2 on esitetty vain tulokset käsittelystä (a) eli ureaa sideaineena sisältävien rakeiden tulokset. Kuvioissa 2 ja 4 on samanlaiset käyrä- ja pylväsarjat, vastaavasti, joilla on vertailtu taimien kasvuhistoriaa vastaavien käsittelyjen jälkeen.

Kontrolli-istutukset, joille ei suoritettu käsittelyä, kuvio 1, käyrä (f), osoittavat, kuinka nopeasti kasvukelpoiset rikkakasvien siemenet laskeutuvat ja alkavat kasvaa. Hieman yli

kahdeksassa viikossa oli rikkakasvusto täyttänyt täydellisesti ja kilpailevalla tavalla 100 % mullan pinnasta, jolloin ne ympäröivät taimet ja kasvoivat niiden yli. Kontrolliruuksissa olevien Douglas-kuusen taimien vastaava keskimääräinen korkeuskasvu, kuvio 2, käyrä (f), oli vain 20 cm. Kaikissa muissa käsittelyissä saatiin parempi keskimääräinen korkeuskasvu.

Teknillisellä 2,4-D:n käyttämisellä päästiin aluksi hyvään rikkakasvien kontrolliin, kuvio 1, käyrä (g). Mutta lyhytikäisen 2,4-D:n vaikutuksen lakattua rikkakasvit valloittivat mullan. Neljäntoista viikon kuluttua rikkakasvusto täytti lähes 90 % mullan pinnasta, kuvio 1, käyrä (g). Tämä kilpailevista rikkakasveista vapaa varhainen vaihe sekä auksiinityypin 2,4-D:n jokin kasvua stimuloiva vaikutus sai kuitenkin aikaan suurentuneen keskimääräisen korkeuskasvun (28 cm), kuvio 2, käyrä (f) ja kuvio 4, pylväs (f). Tämä vastaa 40 %:n lisäystä pituuskasvussa verrattuna käsittelemättömään sarjaan, kuvio 4, pylväs (f).

Kaikilla kolmella 2,4-D-melamiiniraevalmisteella (a), (b) ja (c) saatiin kaikenkaikkinen, pitkäänkestävä, hyvä rikkakasvien kontrolli, kuviot 1 ja 3, joka kesti aina 24 viikkoa. Douglas-kuusen taimien vastaava kasvu oli erinomainen; saatiin toinen silmujen kasvu ja päästiin tasaiseen kasvuun. Keskimääräinen kasvu oli, kuten kuviossa 4 on esitetty:

- (a) 41 cm, 105 % suurempi kuin kontrolli;
- (b) 39 cm, 95 % suurempi kuin kontrolli; ja
- (c) 37 cm, 85 % suurempi kuin kontrolli.

Tämä kasvu oli seurausta suuresti alentuneesta rikkakasvien kilpailusta kautta koko kasvukauden ja myös 2,4-D:n sisältämän kasvun stimulaattorin jatkuvasta vähäisestä vaikutuksesta pitkäjuurisiin kuusentaimiin.

Ruukuissa, jotka oli käsitelty hartsisideaineen sisältävällä Velpar[®]-herbisidi/melamiinilla, ilmeni erinomainen pitkäaikainen rikkakasvien kontrolli ja samanaikainen taimien kasvulle edullinen vaikutus. Keskimääräinen korkeuskasvu oli 26 cm, joka oli 30 % suurempi kuin käsittelemättömässä kontrollissa (kuvio 4). Näissä ruukuissa ilmenivät hitaasti vapautuvan herbisidin edut, mutta sekundääristä, puuntaimien kasvua stimuloivaa vaikutusta ei ilmennyt.

Ruukuissa, jotka oli käsitelty (e) sekä 2,4-D/M-rakeilla (b) että Velpar[®]-herbisidirakeilla (d), ilmeni paras kaikenkaikkinen rikkakasvien kontrolli, kuviot 1 ja 3, ja taimien kasvu oli vastaavasti erinomainen. Keskimääräinen pituuskasvu oli 37 cm, kuvio 4, joka on 85 % suurempi kuin 2,4-D-rakeilla yksinään (g) saatu. Täten tällä koostumuksella saatu parempi rikkakasvien kontrolli ei aiheuttanut mitään suurempaa kasvu-
etua taimille.

Näistä tuloksista päätellään, että herbisidi-melamiinihelmillä voidaan saada yli kaksikymmentäneljä viikkkoa kestävä rikkakasvien kontrolli, mikä on kuusi kertaa pidempi kuin 2,4-D:n teknillisellä käyttämisellä saatu. Samanaikaisesti tuloksena saatu taimien kasvu on paljon parantunut.

Esimerkki 6

Raemaiset koostumukset

Valmistettiin ja testattiin useita raemaisia formulaatioita käyttämällä melamiinipartikkeleita, jauhemaista ureaa ja BAM:a hienojakoisen jauheen muodossa. Rakeet valmistettiin sekoittamalla kuivat aineosat, sekoittamalla rummulla, ruiskuttamalla urean kostuttamiseksi ja seoksen saamiseksi tahmeaksi ja kuivaamalla. Edustaviin formulaatioihin sisältyivät seuraavat, joissa kaikki osat ja prosentit ovat paino-osia ja painoprosentteja, ellei toisin ole esitetty.

A. <u>Herbisidiformulaatiot - ureasideaine</u>		
6A1	Melamiini	78 g
	Urea	20 g
	2,4-diklorofenoksivoihappo (2,4-DB)	2 g
6A2	Melamiini	78 g
	Urea	20 g
	Treflan	2 g
	trifluraliinin tavaramerkki (α,α,α -tri- fluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyli-p- toluidiini)	
6A3	Melamiini	78 g
	Urea	20 g
	Dicamba	2 g
	(3,6-dikloro-o-anishappo)	
6A4	Melamiini	63,3 osaa
	Urea	31,6 osaa
	Cotoran	4 osaa
	fluometuronin tavaramerkki / $\bar{1}$,1-dimetyy- li-3-(α,α,α -trifluoro-m-tolyyli)urea/ (80 paino-%)	(sellaisenaan)
6A5	Melamiini	63,3 osaa
	Urea	31,6 osaa
	Dacthal	20 osaa
	DCPA:n tavaramerkki (dimetyylitetraklorotereftalaatti) (75 paino-%)	(sellaisenaan)
6A6	Melamiini	63,3 osaa
	Urea	31,6 osaa
	Lorox	5 osaa
	linuronin tavaramerkki / $\bar{3}$ -(3,4-diklorofenyli)-1-metoksi- l-metyyliurea/; tai / \bar{N} '-(3,4-diklorofenyli)-N-metoksi- N-metyyliurea/ (50 paino-%)	(sellaisenaan)
6A7	Melamiini	63,3 osaa
	Urea	31,6 osaa
	Prowl	5,1 osaa
	N-(1-etyylipropyli)-2,6-dinitro-3,4-ksylidiinin tavaramerkki (noin 1,68 osaa aktiivista ainetta)	(sellaisenaan)

6A8	Melamiini	63,3 osaa
	Urea	31,6 osaa
	Basalin	5,1 osaa (sellaisenaan)
	N-(2-kloroetyyli)- α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N-propyyli-p-toluidiinin tavaramerkki (0,5 kg/l) (noin 2,44 osaa aktiivista ainetta)	
6A9	Melamiini	64 osaa
	Urea	32 osaa
	Ronstar	8 osaa (sellaisenaan)
	oksadiatsonin tavaramerkki / $\bar{2}$ -tert.butyyli-4-(2,4-dikloro-5-isopropoksifenyyli)- Δ^2 -1,3,4-oksadiatsoliini-5-oni)	
6A10	Melamiini	64 osaa
	Urea	32 osaa
	Dual	4 osaa (sellaisenaan)
	metolakloorin tavaramerkki / $\bar{2}$ -kloro-6'-etyyli-N-(2-metoksi-1-metyylietyyli)aset-o-toluidiini)	
6A11	Melamiini	63,3 osaa
	Urea	31,6 osaa
	Aatrex	5 osaa (sellaisenaan)
	atratsiinin tavaramerkki / $\bar{2}$ -kloro-4(etyyliamino)-6-(isopropyyliamino)-s-triatsiini/ (80 paino-%)	
6A12	Melamiini	63,3 osaa
	Urea	31,6 osaa
	Bladex	5 osaa (sellaisenaan)
	syanatsiinin tavaramerkki / $\bar{2}$ -((4-kloro-6-(etyyliamino)-s-triatsiini-2-yyli)amino)-2-metyylipropionitriili/ (80 paino-%)	
6A13	Melamiini	63,3 osaa
	Urea	31,6 osaa
	Profaami	6 osaa
	(isopropyylikarbanilaatti)	

B. Herbisidiformulaatiot - hartsisideaine

Rakeet valmistettiin seuraavista formulaatioista hartsisideainetta käyttäen. Kussakin tapauksessa sideaineena oli UCAR 368-polyvinyliasetaattilateksi. Sen kuiva-ainepitoisuus

alennettiin 25 %:iin, ruiskutettiin sitten melamiini- ja herbisidipartikkeleiden rumpusekoitettuun seokseen yleisesti ottaen esimerkin 1 menetelmän mukaisesti. Kuivattu sideaine on olennaisesti veteen liukenematonta. Lateksia käytettiin sellainen määrä, että tuoterakeissa sideaineen pitoisuus oli noin 5 paino-% kuiva-aineesta, ellei toisin ole ilmoitettu.

6B1	Melamiini+	90 %
	sideaine	
	2,4-DB-herbisidi	10 %
6B2	Melamiini+	90 %
	sideaine	
	Treflon-herbisidi	10 %
6B3	Melamiini+	90 %
	sideaine	
	Dicamba-herbisidi	10 %
6B4	Melamiini+	89 %
	sideaine	
	Dicamba-herbisidi + 2,4-D (yhtä suuret paino-osat)	10 %
6B5	Melamiini+	94,9 osaa
	sideaine	
	Prowl-herbisidi	5,1 osaa
6B6	Melamiini+	94,9 osaa
	sideaine	
	Basalin-herbisidi	5,1 osaa
6B7	Melamiini+	96 osaa
	sideaine	
	Ronstar-herbisidi	8 osaa
6B8	Melamiini+	96 osaa
	sideaine	
	Dual-herbisidi	4 osaa
6B9	Melamiini	80 osaa
	sideaine	10 osaa
	Tandex	10 osaa (sellaisenaan)

karbutilaatin tavaramerkki /tert.butyylikarbaamihapon
 esterin 3-(m-hydroksifenyyli)-1,1-dimetyyliurean kanssa/
 (80 paino-%)

6B10 Melamiini+	87,5 %
sideaine	
Bladex p-herbisidi	12,4 %
6B11 Melamiini+	87,5 %
sideaine	
Aatrex-herbisidi	12,5 %
6B12 Melamiini+	87,5 %
sideaine	
Tandex-herbisidi	12,5 %

C. Kasvua hidastavat formulaatiot - ureasideaine

Nämä rakeet valmistettiin samalla tavalla kuin rakeet esimerkissä 6A.

6C1 Melamiini	63,3 osaa
Urea	31,6 osaa
Maleiinihydratsidi	6 osaa
6C2 Melamiini	63,3 osaa
Urea	31,6 osaa
Alar	6 osaa
daminotsidin tavaramerkki (N-dimetyylisukkinaamihappo)	

D. Kasvua stimuloivat formulaatiot

Nämä rakeet valmistettiin samalla tavalla kuin muut rakeet tässä esimerkissä käyttämällä sideaineena ureaa ja hartsia, vastaavasti.

6D1 Melamiini	78 g
Urea	20 g
NAA	2 g
6D2 Melamiini+	90 %
sideaine	
NAA	10 %

NAA tarkoittaa naftaleenietikkahappoa, kasvun stimulanttia, joka on tehokas myös omenien putoamisen kontrollonnissa.

E. Arvioinnit

Rakeet, joissa sideaineena on urea, sopivat oikein hyvin levitetäviksi maan pinnalle vähäsateisilla alueilla. Hyvin kosteissa tilanteissa päästään huonosti liukenevan hartsisideaineen avulla valmistettuja rakeita käyttämällä tavallisesti aktiivisuuden hyvään pysyvyyteen. Hartsin määrän lisääminen vähentää BAM:n vapautumisnopeutta ja pidentää vaikutusaikaa.

Esimerkki 7

Vapautumisnopeutta raemaisista formulaatioista koskevat tutkimukset

Valmistettiin useita muita rakeita käytettäviksi teknillisen Velpar[®] herbisidin ja teknillisen 2,4-D-herbisidin kanssa suoritettavaan vertailevaan arviointiin. Rakeet valmistettiin jo esitetyillä menetelmillä, ja niiden formulaatiot olivat seuraavat kuiva-aineen perusteella ilmoitettuina:

7A	Melamiini	90,35 %
	Velpar [®] herbisidi	5,35 %
	Hartsi	4,30 %
7B	Melamiini	76 %
	Velpar [®] herbisidi	5 %
	Ureajauhe	12 %
	Ruiskutettu urea	7 %
7C	Melamiini	33,1 %
	2,4-D	4,7 %
	Hartsi	7,2 %
7D	Melamiini	71 %
	2,4-D	5 %
	Urea	24 %

Kukin näistä formulaatioista muodostettiin rakeiksi, joista seulottiin kokoalue -14+20 mesh, U.S.Standard Sieve-koko.

Kustakin raesarjasta otettiin näyte vapautuvan herbisidin määrän mittaamista varten. Näyte asetettiin dialyysipussiin. Pussi upotettiin tislattua vettä sisältävään kannelliseen astiaan, jossa oli 10 litraa 22°C:sta vettä. Liuosta sekoitettiin, ja sopivin väliajoin otettiin 10 ml:n suuruisia näytteitä.

Nämä näytteet analysoitiin ultraviolettispektrofotometrillä aallonpituuksilla 203, 247 ja 284 nm, vastaavasti, melamiini- ja herbisidipitoisuuksien määrittämiseksi.

Näissä koeolosuhteissa teknillinen Velpar[®] vapautui olennaisesti kokonaan veteen hieman yli vuorokaudessa. Esimerkin 7A mukaisissa hartsilla sidotuissa rakeissa oli Velpar[®]-herbisidin puoliintumisaika noin kolme vuorokautta, mutta tämän jälkeen herbisidiä vapautui hidastuvalla nopeudella, ja kahden viikon jälkeen rakeessa oli vielä yli 10 % jäljellä, minkä jälkeen vapautuminen jatkui yhä alenevalla nopeudella, ja rakeet sisälsivät vieläkin noin 2 % tai 3 % alkuperäisestä herbisidistä yli 30 vuorokauden kuluttua. Esimerkin 7B mukaisista urealla sidotuista rakeista oli vapautunut käytännöllisesti katsoen 100 % herbisidistä kolmen vuorokauden kuluttua.

Mitä tulee rakeiden sisältämään melamiiniin, oli noin puolet esimerkin 7A rakeiden sisältämästä melamiinista liuennut vesihauteeseen kuuden päivän kuluttua; noin 80 % oli liuennut vesihauteeseen noin 12 vuorokauden kuluttua; ja noin 92 % melamiinista oli liuennut vesihauteeseen noin 22 vuorokauden kuluttua. Esimerkin 7B urealla sidottujen rakeiden tapauksessa oli melamiinista liuennut vesihauteeseen käytännöllisesti katsoen 100 % yhden viikon kuluttua.

Teknillisestä 2,4-D-herbisidistä oli 100 % liuennut vesihauteeseen 8-9 vuorokauden kuluttua. Esimerkin 7C hartsilla sidotuissa rakeissa oli 2,4-D:n puoliintumisaika noin neljä vuorokautta; noin 80 % herbisidistä oli liuennut vesihauteeseen

noin 20 vuorokauden kuluttua; ja tämän jälkeen herbisidi uutui hyvin hitaasti. Esimerkin 7D urealla sidotuissa rakeissa oli herbisidin puoliintumisaika likimain sama kuin teknillisen 2,4-D:n; eli kahden vuorokauden kuluttua oli melkein 50 % rakeiden sisältämästä herbisidistä siirtynyt vesihauteeseen. Vapautumisnopeus tämän jälkeen kuitenkin hidastui, jolloin noin yhdeksän vuorokauden kuluttua oli dialyysipussissa noin 10 % herbisidistä. Vasta noin 14 vuorokauden kuluttua oli käytännöllisesti katsoen 100 % herbisidistä vapautunut vesihauteeseen.

Melamiinin siirtymisnopeus vesihauteeseen esimerkkien 7C ja 7D rakeista vastasi melko läheisesti itse herbisidin siirtymisnopeutta. Siten, esimerkin 7C hartsilla sidottujen rakeiden melamiinista oli 90 % siirtynyt vesihauteeseen noin 21 vuorokauden kuluttua, mutta sen jälkeen vapautumisnopeus oli äärimmäisen hidas, jolloin 30 vuorokauden kuluttua oli noin 7,5 % melamiinista vielä siirtymättä vesihauteeseen. Esimerkin 7D urealla sidottujen rakeiden melamiinista oli käytännöllisesti katsoen 100 % siirtynyt vesihauteeseen 12 vuorokauden kuluttua.

Koska havaittiin, että Velpar[®]-herbisidin tehollinen ikä laboratorio-olosuhteissa oli yli yhdeksän viikkoa, tehtiin kenttäkokeita, joissa herbisidi ja rakeet joutuivat alttiiksi kaikille luonnon hajottaville tekijöille kuten sateelle, lämpötilan vaihteluille, maaperän eliöstölle ja vastaaville. Kenttäolosuhteissa oli jatkuvasti tarjolla erilaisia kasvukykyisiä rikkakasvien siemeniä, jotka tunkeutuivat koealueille. Tämä suurensi tehtyjen havaintojen arvoa.

Perustettiin neljä koepalstaa, joiden välillä olivat puskuriaineet varotoimenpiteenä kaikkea vieraan käsittelyn aiheuttamaa kontaminaatiota vastaan. Koepalstoille suoritettiin käsittelyt seuraavasti:

1. Ruiskutus Velpar[®]-herbisidiliuoksella, joka oli valmistettu pakkauksessa olevien ohjeiden mukaisesti; ruiskutettu määrä.
2. Tälle kontrollipalstalle ei suoritettu mitään käsittelyä.
3. Kolmannen kontrollipalstan maanpinnalle oli levitetty esimerkin 7A rakeita sellainen määrä, jolla aktiivisen ainesosan, Velpar[®]-herbisidin määräksi saatiin.
4. Neljäs palsta käsiteltiin esimerkin 7B rakeilla, joita käytettiin sellainen määrä, jolla aktiivisen ainesosan, Velpar[®]-herbisidin määräksi saatiin.

Näiden käsittelyjen jälkeen istutettiin sekalaisia ruohonsiemeniä 10 cm:n kaistoille koepalstan poikki säännöllisin väliajoin. Palstoja tarkasteltiin sitten ja huomioitiin sekalaisen ruohonsiementen itämisen lisäksi myös kaikkien kasvukykyisten rikkakasvien itäminen. Nämä havainnot merkittiin muistiin.

Esimerkin 7B urealla sidotut rakeet olivat hajonneet kolmen vuorokauden kuluttua. Esimerkin 7A hartsilla sidotut rakeet olivat säilyttäneet fysikaalisen muotonsa yli 12 viikon kuluttua, vaikka niiden koko oli jonkin verran pienentynyt.

Ensimmäisten kahdeksan viikon aikana ruoho ei kasvanut Velpar[®]-herbisidillä ruiskutetuilla ja molemmilla raetyypeillä käsitellyillä koepalstoilla. Siemenet itivät, mutta kuolivat sen jälkeen, joten siementen kasvun kontrolli oli tehokas 100 %:sti. Kontrollina pidetyllä koepalstalla, jolle ei suoritettu mitään käsittelyä, kylvetyt ruohonsiemenet itivät ja kasvoivat.

Noin kahdeksan viikon kuluttua ilmaantui joitakin kasvukykyisiä rikkakasveja koepalstalle, jolle oli ruiskutettu Velpar[®]-herbisidiä. Samanlaisia rikkakasveja ilmaantui myös kontrollina pidetylle koepalstalle, ja nämä rikkakasvit kasvoivat. Noin

12 viikon kuluttua Velpar[®]:lla ruiskutetulla koepalstalla oli hyvin pieni prosentti kylvetyistä ruohon siemenistä säilynyt elinkykyisenä. 18 viikon kuluttua ruoho iti tällä erityisellä koepalstalla (se palsta, joka oli ruiskutettu Velpar[®]-herbisidillä) ja iti sekä kasvoi yhtä hyvin kuin kontrollipalstalla. Mikään ei sen sijaan kasvanut niillä kahdella koepalstalla, joille oli levitetty rakeita.

25 viikon kuluttua oli jonkin verran ruohoa säilynyt elossa niillä koepalstoilla, joille oli levitetty molemman tyyppiä rakeita. Tällöin ruoho näytti saavuttaneen saman vaiheen, jonka se oli saavuttanut 12 viikossa Velpar[®]-herbisidillä ruiskutetulla koepalstalla. Tällä ajankohdalla kokeet keskeytettiin sään aiheuttamien ongelmien vuoksi. Raemaisessa muodossa käytettyjen herbisidien todellisia vaikutusaikoja ei siten määriteltä tässä erityisessä kenttäkokeessa. Molemman tyyppisillä rakeilla saatiin kuitenkin kontrolli, joka oli 13 viikkoa pidempi kuin Velpar[®]-herbisidin normaalilla ruiskutusikäytöllä saatu, eli tämän herbisidin vaikutusaika siten oli kaksinkertaistunut.

FI-patenttihakemuksessa 823273 on esitetty useita menetelmiä lannoiteainerakeiden valmistamiseksi, jotka menetelmät perustuvat melamiinin tai sen suolojen käyttämiseen ja joissa rakeet ovat partikkelikooltaan korkeintaan 10 mesh ja huonosti liuke-
nevia veteen, pH:ssa 7 ja 20°C:ssa ja jossa rakeet ovat edullisesti maksimipartikkelikooltaan 400 mikrometriä tai tätä pienempiä. Kaikkia mainituksessa esitettyjä useita rakeidenvalmistusmenetelmiä voidaan käyttää BAM:a sisältävien rakeiden valmistamiseksi tämän keksinnön mukaisesti.

Esimerkiksi esimerkissä 1 esitetyn menetelmän mukaisesti on valmistettu 2,4-D:a sisältäviä rakeita, joissa sideaineena oli polyvinyylisetaattilatesin sijasta kalsiumligniinisulfo-naatti ja erikseen myös melamiini-formaldehydihartsi, joita kumpaakin käytettiin sideaineena 30-50 % kuiva-aineisina.

Käyttömäärät olivat kummassakin tapauksessa sellaiset, että kuivatut rakeet sisälsivät noin 5 paino-%:a sideaineen kuiva-ainetta. Sideaineena voidaan samalla tavalla käyttää urea-formaldehydiä hyvin tuloksin.

Eräässä raemuodossa jauhemainen seos on valmistettu melamiinista, ureasta ja 2,4-D:sta. 2,4-D:n asemesta voidaan käyttää muita BAM:ja. Jauhemainen seos asetetaan sitten pannuagglomerattoriin tai muuhun sopivaan laitteistoon ja sille ruiskutetaan urean vesiliuosta, ja tahmea seos agglomeroidaan. Agglomeraatit kuivataan sen jälkeen esimerkissä 1 kuvattua tyyppiä olevassa matalan lämpötilan uunikuivurissa. Tällaisten kuivattujen rakeiden murskauslujuudet ovat tyypillisesti noin 450 grammaa tai tätä suurempia.

Murskauslujuutta voidaan edullisemmin parantaa suorittamalla kuivatuille rakeille kuumennuskäsittely, joka on samantyyppinen kuin mikä on esitetty US-patenttihakemuksessa 339 201, ja joka on erityisesti sisällytetty tähän viitteeksi. Tässä kuumennuskäsittelyssä kuumennetaan kuivatut rakeet uunissa lämpötilassa, joka on suurempi kuin urean sulamispiste, 132°C . Rakeita pidetään tässä korkeassa lämpötilassa riittävän lyhyt aika, jotta rakeet säilyttäisivät muotonsa. Jos uunin lämpötila on alueella noin 135°C - noin 150°C , on tyypillinen retentio-aika 8 - noin 15 minuuttia. Tässä ajassa urea joko lähestyy sulaa tilaa tai tulee tahmeaksi. Urea kostuttaa ainakin jotkut rakeen sisältämistä kiinteistä partikkeleista. Rakeet jäähdytetään tämän jälkeen ilmassa ympäristön lämpötilaan, ja jäähtynyt urea muodostaa kovan sideaineen, joka antaa rakeille paljon paremman murskauslujuuden. Tällä tavalla valmistettujen rakeiden murskauslujuus on noin 1350 grammaa tai suurempi.

Murskauslujuudet määritetään valitsemalla umpimähkäisesti tietyistä raepanoksesta 10 3-4 mm halkaisijaltaan olevaa rautaa. Valitut 10 rautaa asetetaan sitten paineen alaisiksi, jota seurataan, kunnes murskautuminen tapahtuu. Murskautumispisteessä saaduille 10 arvolle lasketaan sitten keskiarvo, ja keskiarvo ilmoitetaan murskauslujuutena.

Sideaineen ollessa vesiliukoinen voi sade liuottaa sen, jolloin melamiini tai muut typpilähdepartikkelit sekä BAM vapautuvat nopeasti. Kun sideaine on veteen liukenematon, pysyy sideainerakenne olennaisesti muuttumattomana huolimatta kosteudesta; se, mitä tapahtuu ajan kuluessa, on rakeen muiden komponenttien liukeneminen, ja sekä melamiinin tai muun samanlaisen aineen sekä BAM:n vapautumisnopeudet ovat hyvin alhaiset.

Kun rakeet ovat muodoltaan pallomaisia, pienentää niiden kokoa vähitellen maaperän kosteus tai sade. Tämä merkitsee sitä, että pinta-ala pienenee jatkuvasti, jolloin BAM:n paljastuminen rakeen pinnalta pienenee ajan kuluessa. Hiutalemuoto on edullinen sellaisen aineen saamiseksi, jolla saadaan oleellisesti vakiosuuruinen pinta-ala ja siitä johtuen BAM:n oleellisesti tasainen paljastumisnopeus. Eräs tapa tällaisen hiutalemuodon tai tuotteen valmistamiseksi on sekoittaa yhteen melamiini, urea ja BAM, kaikki jauhemaisina, halutuissa suhteissa. Tämä seos kuumennetaan sitten, kunnes saadaan sula liete. Liete muovataan sitten laataksi, joka kovetuttuaan ja jäähdyttyään voidaan rikkoa tai työstää helposti hiutalemuotoon. Pienen panoksen liete voidaan kaataa tasaiselle jäähdytyspinnalle. Jatkuvassa valmistusprosessissa liete voidaan siirtää liikkuvalla metallihihnalle säännellyn paksuiseksi ja jäähdyttää, jolloin saadaan tasapaksuinen jatkuva nauha.

Kun melamiini- ja ureajauheiden seoksesta, johon on lisätty BAM:a, on valmistettu tällainen nauha tai laatta, joka on kuumennettu, kunnes urea on sulanut, on jäähtyneestä nauhasta tai laatasta muodostuneilla hiutaleilla poikkeuksellisen suuri murskauslujuus. Samanlaisia tuloksia voidaan saada kuumentamalla melamiinin, urean ja BAM:n seos kuumassa tiikelipuristimessa paineen alaisena muutamia minuutteja ja tämän jälkeen jäähdyttämällä. Jäähtyneestä arkista muodostuneilla hiutaleilla on samanlainen suuri murskauslujuus. Hiutaleet voidaan haluttaessa seuloa kierrättämällä hienoainesta ja murskaamalla ylisuuri aines tasaisen kokoalueen omaavien hiutaleiden valmistamiseksi.

Maaperän pinnalle levitetty urea höyrystyy etenkin maan ollessa kosteaa. Kun melamiini-urean raemaisia agglomeraatteja on levitetty maan pinnalle, näyttää höyrystyminen eliminoituneen tai oleellisesti vähentyneen siinä määrin, että sillä ei ole käytännön merkitystä. Tämä ilmiö on tärkeä ja arvokas, koska raemaisen rakenteen hidas hajoaminen vaikuttaa kaiken rakeen sisältämän BAM:n vapautumisnopeuteen.

Tämän keksinnön mukaisella BAM:n raemaisella muodolla saadaan aikaan BAM:n pitkään kestävä vapautuminen ja aktiivisuus. Tämä piirre on tärkeää herbisideille, joita käytetään ohralle, mintulle, hirssille, puuvillalle, ruoholle ja muille viljelykasveille.

Melamiini-urearakeiden lannoitehyöty saadaan pinnalle levitettyistä rakeista, mutta rakeiden kääntäminen maan sisään juurivyöhykkeelle eli noin 35,5 cm:n syvyyteen on edullinen, jos ajatellaan pelkästään lannoitusta. Ureasideaine vapauttaa erillisiä BAM- ja melamiinipartikkeleita rakeesta maaperään. Vapautuneet partikkelit joutuvat alttiiksi kosteuden ja mikro-organismien vaikutukselle.

Eräs hyvin lupaava tämän keksinnön mukainen sovellutus koskee metributsiinin käyttöä soijapavuille. Tavalliseen tapaan käytettynä tämä herbisidi vahingoittaa usein satoa. Hartsilla sidottujen melamiinirakeiden käyttämisellä voidaan tämä ongelma välttää hitaasta vapautumisnopeudesta johtuen.

Kun huonosti liukeneva partikkelimainen typpilähde on melamiini tai sen suola ja kun rakeet ovat vesiliukoisen sideaineen avulla valmistettuja agglomeraatteja, ovat edulliset suhteet 60-85 % melamiinia, 15-40 % liukoista aineainetta kuten ureaa ja korkeintaan 10 % BAM:a. Kun rakeet ovat helmiä tai hiutaleita tai kun ne on valmistettu kuumapuristamalla, muuhun aineeseen sekoitettu sulava, vesiliukoinen sideaine sideaineen, kuten urean, kanssa, voivat suhteet olla 10-67 % melamiinia, 33-90 % sideainetta ja jälleen korkeintaan noin 10 % BAM:a. Suhteet voivat siten olla kaikenkaikkiaan 10-85 % melamiinia, 15-90 % ureasideainetta ja korkeintaan 10 % BAM:a.

Kun käytetään veteen liukenematonta hartsisideainetta, voi melamiinia olla yleisesti 10-99 %, BAM:a korkeintaan 10 %, mutta tavallisesti 7,5 % tai vähemmän, ja hartsisideainetta tavallisesti 1-10 %, edullisesti 2-10 %, edullisemmin 4-6 %. Kun käytetään partikkelimaista ainetta muuta kuin melamiinia, tulisi käyttää samanlaisia suhteita. Kaikki kiinteät partikkelit ovat edullisesti pienempiä kuin 40 mesh, U.S. Standard Sieve Series.

Vaikka keksintö on esitetty tässä patenttihakemuksessa viittamalla keksinnön edullisten suoritusmuotojen yksityiskohtiin, on ymmärrettävä, että tämä esitys on tarkoitettu pikemminkin keksintöä kuvaamaan eikä sitä rajoittamaan, koska ajatellaan, että alan ammattilaiset havaitsevat helposti muunnelmia keksinnön pohjalta ja seuraavien patenttivaatimusten alueelta.

Patenttivaatimukset

1. Kiinteä koostumus, joka on tarkoitettu käytettäväksi herbisidisesti aktiivisen aineen lähteenä, jolla aineella on pitkäkestoinen aktiivisuus sen jälkeen, kun mainittu koostumus on levitetty maahan, tunnettu siitä, että mainittu koostumus koostuu

i) seuraavien aineiden seoksesta:

a) herbisidisesti aktiivisen aineen sekä

b) partikkelimaisen melamiinikomponentin, joka on valittu ryhmästä, joka koostuu melamiinista, sen fysiologisesti hyväksytyistä epäorgaanisista ja orgaanisista suoloista sekä näiden seoksista, ja jolle on tunnusomaista partikkelikoko 10 mesh (1,68 mm) tai tätä pienempi; ja

ii) sideaineesta, joka pitää mainitun seoksen kiinteässä muodossa, jolloin herbisidisesti aktiivinen aine ja lannoitetyppi pysyvät yhdessä annostettaessa maahan; ja joka mainittu kiinteä muoto suojaa tämän jälkeen mainittua herbisidisesti aktiivista ainetta auringonvalon ja hapen hajottavilta vaikutuksilta, veden liuottavalta vaikutukselta ja tuulen ja auringon haihduttavilta vaikutuksilta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kiinteä koostumus, tunnettu siitä, että mainittu koostumus sisältää korkeintaan 30 paino-% mainittua herbisidisesti aktiivista ainetta ja noin 10 paino-%:sta noin 95 paino-%:iin mainittua partikkelimaista melamiinikomponenttia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen kiinteä koostumus, tunnettu siitä, että mainittu koostumus sisältää korkeintaan noin 7,5 paino-% mainittua herbisidisesti aktiivista ainetta, noin 40 paino-%:sta noin 95 paino-%:iin mainittua partikkelimaista melamiinikomponenttia ja noin 4 paino-%:sta noin 60 paino-%:iin mainittua sideainetta.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että sideaine on urea, jota on 20 %:sta 60 %:iin koostumuksen painosta.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että sideaine on suola, joka on kuivattu liuoksesta ja valittu ryhmästä, joka koostuu ammoniumsulfaatista, kaliumsulfaatista, ammoniumnitraatista, ammoniumfosfaatista, kaliumnitraatista, kaliumkloridista, ammoniumkloridista ja kaliumdivetyfosfaatista.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainittu sideaine on luonnollinen tai synteettinen polymeeri.

7. Patenttivaatimuksen 2 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että sideaine on valittu ryhmästä, joka koostuu ligniinijohdannaisesta, urea-formaldehydihartsista, aminoplastihartsista ja polyetenoidikoostumuksesta lateksimuodossa.

8. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainitut melamiinikomponentit ovat suoloja, jotka on valittu ryhmästä, joka koostuu metafosfaatista, nitraatista, ortofosfaatista, ortofosfaattidihydraatista, polyfosfaatista, kaliumdivetyfosfaatista, bisulfaatista ja sulfiittisuoloista sekä näiden seoksista.

9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, tunnettu siitä, että mainitun melamiinikomponentin suolat on valittu ryhmästä, joka koostuu formaatista, syanuraatista ja kloroasetaatisuoloista sekä näiden seoksista.

10. Patenttivaatimuksen 3 mukainen kiinteä koostumus, tunnettu siitä, että mainittu partikkelimainen melamiinikomponentti koostuu melamiinipartikkeleista, joita on 40 %:sta 80 %:iin mainitun koostumuksen painosta ja joiden partikkelikoko on valtaosin alle 400 mikrometriä, ja joissa sideaineena on urea, jota on 20 %:sta 60 %:iin mainitun koostumuksen painosta.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen rakeiden muodossa oleva koostumus, jonka raekoot ovat alueella 1-10 mm ja joka soveltuu rakeiden lujuuden ja painon puolesta maahan mekaanisesti levitettäväksi, **tunnettu** siitä, että mainittua herbisidisesti aktiivista ainetta on läsnä korkeintaan 7,5 paino-% mainituista rakeista; ja että mainitun melamiinikomponentin partikkelikoko on pääasiallisesti alle 400 mikrometriä ja jota mainittua melamiinia on läsnä määrässä noin 10-99 % rakeiden painosta.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että herbisidisesti aktiivinen aine on 2,4-diklorofenoksietikkahappo tai heksatsinoni [3-sykloheksyyli-6-(dimetyyliamino)-1-metyyli-s-triatsiini-2,4(1H,3H)-dioni].

Patentkrav

1. Fast komposition för användning som källa för ett herbicidiskt aktivt material uppvisande utdragen aktivitet efter det att nämnda komposition applicerats på jordmånen, **kännetecknad** av att nämnda komposition omfattar
 - i) en blandning av följande material:
 - a) ett herbicidiskt aktivt material samt
 - b) en partikulär melaminkomponent vald ur en grupp innefattande melamin, fysiologiskt acceptabla oorganiska och organiska salter därav samt blandningar av dessa, och som karakteriseras av en partikelstorlek på 10 mesh (1,68 mm) eller mindre; och
 - ii) ett bindemedel som håller nämnda komposition i fast form, varvid det herbicidiskt aktiva materialet och gödskvävet sammanhålls vid appliceringen på jordmånen; och vilken nämnda fasta form skyddar därefter nämnda herbicidiskt aktiva material från sönderdelande inverkan av solljus och syre, från upplösande inverkan av vatten och förflyktigande effekt av vind och sol.

2. Fast komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att nämnda komposition innehåller högst 30 vikt-% av

nämnda herbicidiskt aktiva material och cirka 10-95 vikt-% av nämnda partikulära melaminkomponent.

3. Fast komposition enligt patentkravet 2, kännetecknad av att nämnda komposition innehåller högst cirka 7,5 vikt-% av nämnda herbicidiskt aktiva material, cirka 40-95 vikt-% av nämnda partikulära melaminkomponent och cirka 4-60 vikt-% av nämnda bindemedel.

4. Komposition enligt patentkravet 3, kännetecknad av att bindemedlet utgörs av urea i en mängd på 20-60 % av kompositionens vikt.

5. Komposition enligt patentkravet 3, kännetecknad av att bindemedlet utgörs av ett salt som uttorkats ur lösningen och valts ur en grupp omfattande ammoniumsulfat, kaliumsulfat, ammoniumnitrat, ammoniumfosfat, kaliumnitrat, kaliumklorid, ammoniumklorid och kaliumdivätefosfat.

6. Komposition enligt patentkravet 2, kännetecknad av att nämnda bindemedel är en naturlig eller syntetisk polymer.

7. Komposition enligt patentkravet 2, kännetecknad av att bindemedlet valts ur en grupp innefattande ligninderivat, urea-formaldehydharts, aminoplastharts och polyetenoidkomposition i latexform.

8. Komposition enligt patentkravet 3, kännetecknad av att nämnda melaminkomponenter utgörs av salter som valts ur en grupp innefattande metafosfat, nitrat, ortofosfat, ortofosfatdihydrat, polyfosfat, kaliumdivätefosfat, bisulfat och sulfitsalter samt blandningar därav.

9. Komposition enligt patentkravet 3, kännetecknad av att salterna av nämnda melaminkomponent valts ur en grupp innefattande formiat, cyanurat och kloracetatsalter samt blandningar därav.

10. Komposition enligt patentkravet 3, **kännetecknad** av att nämnda partikulära melaminkomponent består av melaminpartiklar i en mängd på 40-80 % av vikten av nämnda komposition och vars partikelstorlek huvudsakligen är under 400 mikrometer, och med urea som bindemedel i en mängd på 20-60 % av vikten av nämnda komposition.

11. Komposition i form av granulat enligt patentkravet 1, vars granulstorlek ligger i området 1-10 mm och som med tanke på granulens hållfasthet och vikt lämpar sig för mekanisk applicering på jordmånen, **kännetecknad** av att nämnda herbicidiskt aktiva material är närvarande högst 7,5 vikt-% av nämnda granuler; och att partikelstorleken av nämnda melaminkomponent är huvudsakligen under 400 mikrometer och att nämnda melamin är närvarande i en mängd på cirka 10-99 % av granulernas vikt.

12. Komposition enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att det herbicidiskt aktiva materialet är 2,4-diklorfenoxiättiksyra eller hexazinon [3-cyklohexyl-6-(dimetylamino)-1-metyl-s-triazin-2,4(1H,3H)-dion].

Rikkakasvien kasvaminen ruukkuihin istutettujen Douglas-kuusten mullan pinnalle

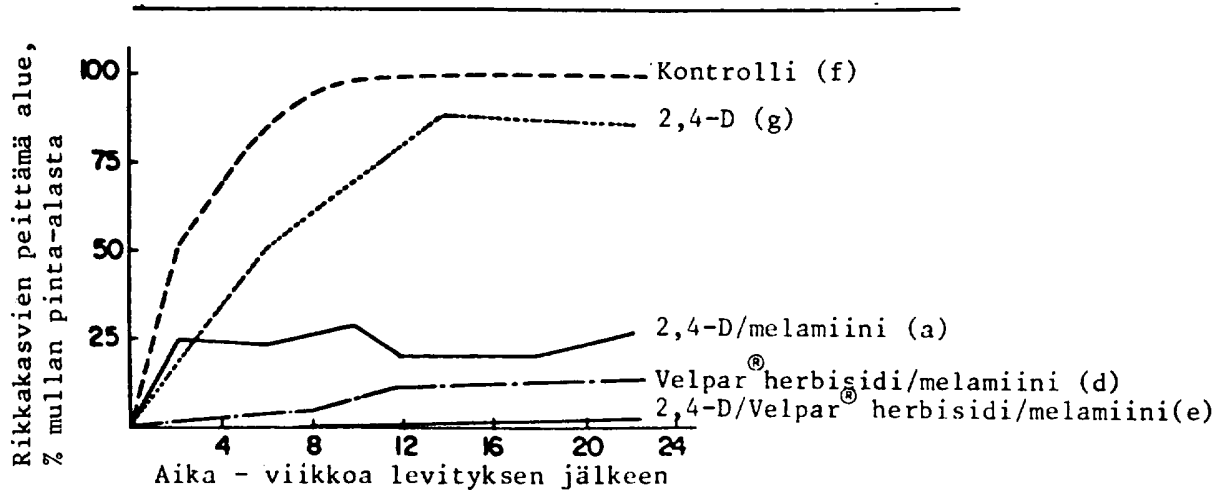


FIG. 1

Douglas-kuusien taimien kasvuhistoriakäyrä

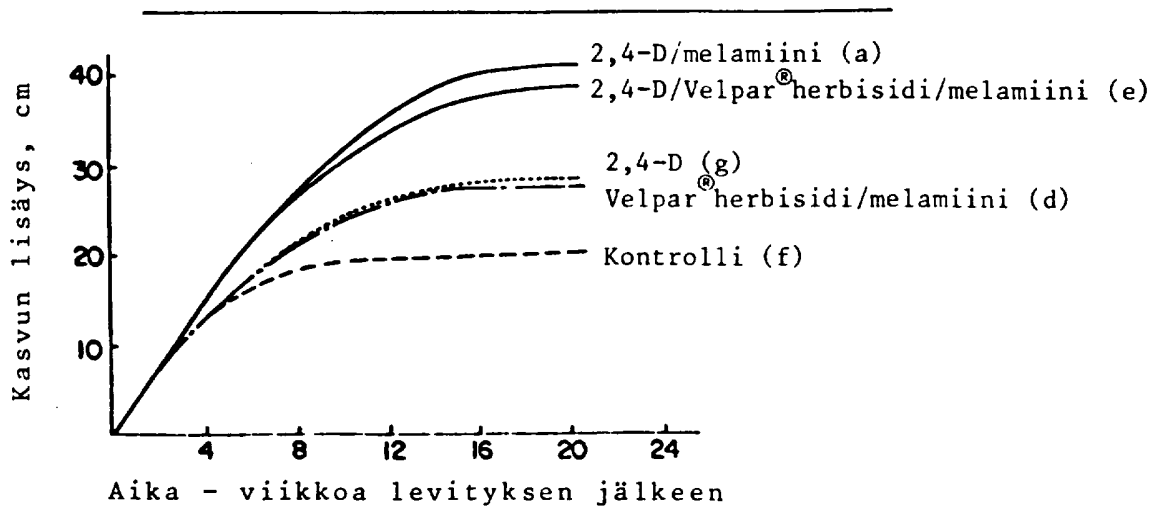


FIG. 2

Rikkakasvien peittävä alue, % mullan pinta-alasta

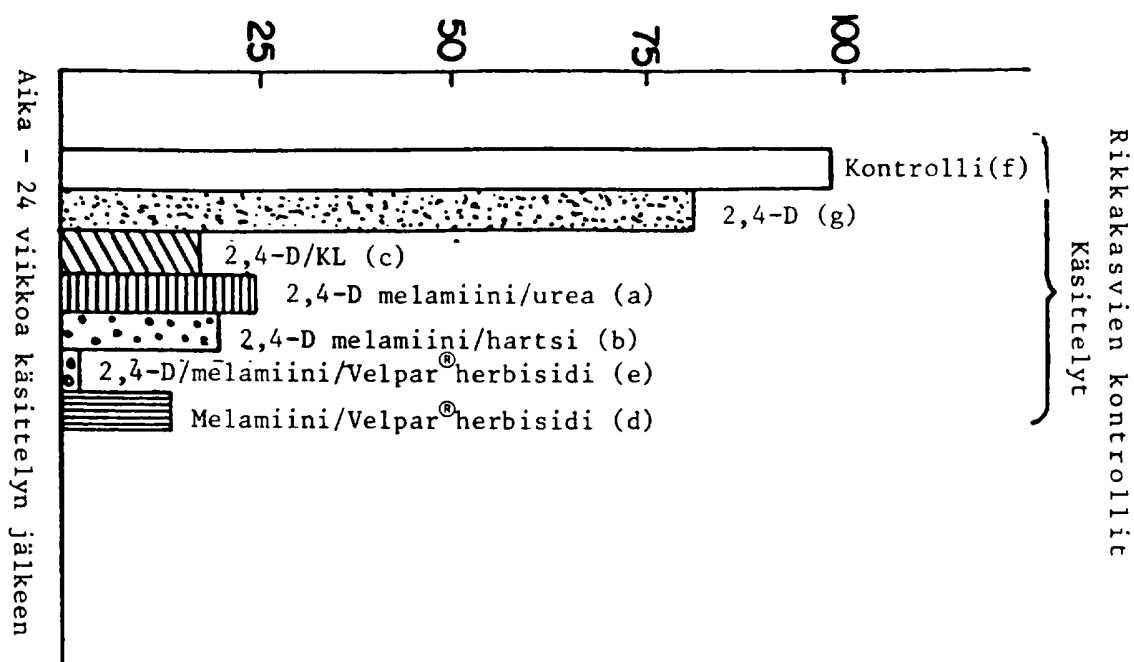


FIG. 3

Kasvun lisäys, cm

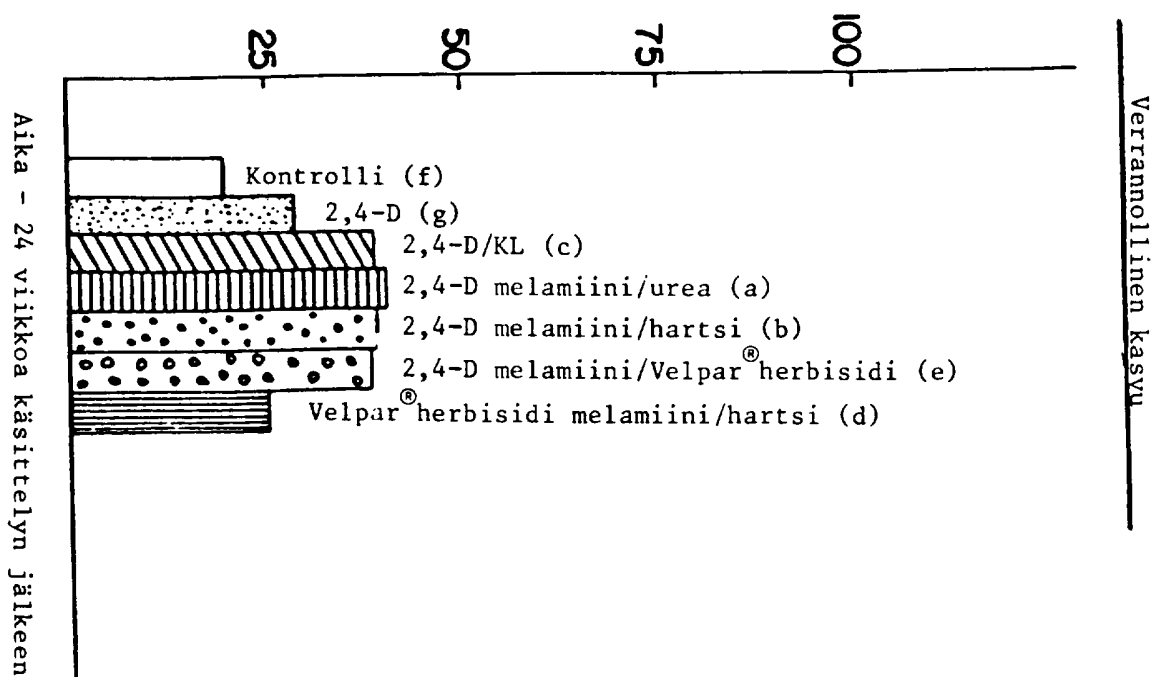


FIG. 4