

(19)



(10) **LT IP505 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

- (21) Paraiškos numeris: **IP505** (51) Int. Cl. (2006): **A01N 25/02**
A01N 25/08
(22) Paraiškos padavimo data: **1993 04 30** **A01N 25/12**
A01N 47/10
(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 07 15**
(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
(30) Prioritetas: **877010, 1992 05 01, US**
(71) Pareiškėjas:
ROHM AND HAAS COMPANY, Independence Mall West, Philadelphia,
Pennsylvania 19105, US
(72) Išradėjas:
Yili GUO, US
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Liudmila GERASIMOVICH, IĮ „Liudmila Gerasimovič, Patentinis patikėtinis“,
Vingrių g. 13-42, LT-01141 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Fungicidinės kompozicijos
(57) Referatas:
—

TIK⁵ AOIN 25/00

FUNGICIDINĖS KOMPOZICIJOS

Ditiokarbamato ir bisditiokarbamoilo disulfido fungicidiniai junginiai gali būti pritaikomi, kai dalelių kompozicijas sudaro milteliai ar granulės. Tokiems milteliai ar granulės paprastai disperguojasi, tirpsta arba maišosi skysčiuose, sudarydami suspensijas arba kitokius mišinius, naudojamus purškimams žemės ūkyje. Tokie mišiniai įprastai gaminami panaudojimo vietoje po ankstesnio šių dalelių kompozicijų saugojimo.

Sandėliavimas, transportavimas, dispergavimas ir įterpimas tokių ditiokarbamato ir bisditiokarbamoilo disulfido kompozicijų gali turėti tarp savęs susijusių komplikacijų ir problemų. Tokių problemų įveikimas gali pareikalausiti prie kompozicijų priedo papildomų komponentų arba inkorporavimo papildomų priemonių kompozicijų formulavimo procese. Pavyzdžiais yra priedai stabilizuojančių agentų degradacijai išvengti sandėliavimo metu, arba brangių riešiklių medžiagų arba gamybos metodai, mažinantys dilumą ir nedidinantys dalelių, kurios skatina dulkiškumą ir produktų nuostolį; disperguojančių, drėkinančių arba paviršiniai aktyvių agentų priedai; ir panaudojimas mechaninių metodų, formuluojant ir transportuojant purškimo mišinius. Taip pat reikalaujama minimalizuoti nepageidaujamus šalutinius produktus,

pavyzdžiui, etilentiokarbamidą (ETK), susidariusius formulavimo proceso eigoje. Tuo būdu, yra poreikis fungicidinių ditio-karbamato ir bisditiokarbamoilo disulfido kompozicijų su pagerintomis charakteristikomis taip, kaip ir metodų tokių kompozicijų gamybai.

Galime nelauktai atrasti, kad eilė aukščiau paminėtų nuostolių dėl fizinių savybių galima išvengti, pateikiant naują procesą tokių kompozicijų gamybai, kuris turi įtakos kompozicijoms, turinčioms didesnę drėgmės kiekį, negu žinomoms kompozicijoms. Tas pat procesas taip pat nelauktai gamina kompozicijas, turinčias mažesnę ETK kiekį, negu žinomos kompozicijos.

Todėl, iš vienos pusės šis išradimas pateikia metodą dalelių kompozicijos, susidedančios iš ditiokarbamato ir/arba bisditiokarbamoilo disulfido nuo 20 iki 95 sv. % pagaminimui, minėtas metodus apima

(1) suspensijos, susidedančios iš aukščiau minėtų ditiokarbamato ir/arba bisditiokarbamoilo disulfido dalelių, turinčių vidutinį dalelės diametrą nuo 2 iki 7 mikrometrų sudarymą; ir

(2) suspensijos džiovinimą išpurškiant, kad pagaminti minėtų dalelių kompoziciją su drėgmės kiekiu nuo 2,5 iki 20 sv. %, geriau nuo 2,5 iki 10 sv. %.

Iš kitos pusės išradimas pateikia dalelių kompoziciją, sudarytą iš ditiokarbamatų ar bisditiokarbamoilo disulfidų, turinčią drėgmės kiekį nuo 2,5 iki 20 sv. %, geriau nuo 2,5 iki 10 sv. %; geriau kai dalelių kompozicija po pagaminimo turi pirmąją etilentiokarbamido kiekį mažesnę negu 0,1 sv. %, geriau nuo 0,01 iki 0,05 sv. % skaičiuojant nuo kompozicijos svorio.

Padidėjęs naujų kompozicijų drėgmės kiekis išradimo lyginamas su esančiu pirminiame produkte reikšmingai didina dalelių

kompozicijos takumą, mažina dulkiškumą, didina kompozicijos tūrio tankį. Tai taip pat manoma padeda sumažinti kompozicijos etilentiokarbamato kiekį tais atvejais, kur ETK gaminasi.

1 piešinyje pavaizduotas dviejų dydžių dalelių pasiskirstymo diagramos pavyzdžiu A (maža pirmesnės produkcijos kompozicijos drėgmė) ir pavyzdžiu B (išradimo kontroliuojama kompozicijų drėgmė).

Vienas ar daugiau ditiokarbamato parenkami iš etilenbisditiokarbamato metalo druskų, dimetilditiokarbamato metalo druskų ir propilenbisditiokarbamato metalo druskų. Pateiktos etilenbisditiokarbamato metalo druskos yra mankozebas (cinko ir mangano etileno bisditiokarbamato koordinacijos produktas), manebas (mangano etilenbisditiokarbamatas) ir zinebas (cinko etilenbisditiokarbamatas). Pateikta dimetilditiokarbamato metalo druska yra ziramasis (cinko dimetilditiokarbamatas). Pateikta propilenbisditiokarbamato metalo druska yra propinebas (II(1-metil-1,2-etandiil) bis [karbamato] (2)) cinko kopolimeras). Kitas pateiktas ditiokarbamatas yra metiramasis (tris [amin-[etilen bis (ditiokarbamato)] cink (II)] [tetrahidro -1, 2, 4, 7 - ditiadia-zocin-3,8- dition] polimeras). Pateiktas bisditiokarbamoilo disulfidas yra tiramas (bis (dimetiltiokarbamoilo) disulfidas). Šios pateiktos metalų druskos ir bisditiokarbamoilo disulfidai gali būti pristatyti pavieniui arba kombinacijose.

Geriau komponentų, parinktų iš ditiokarbamatų ir bisditiokarbamoilo disulfidų, bendras svoris siekia nuo 20 iki 95 sv. % nuo bendro kompozicijos svorio; dar geriau apie 50 sv. %, ir net dar geriau mažiausiai apie 80 % pagal svorį.

Medžiagos drėgmės kiekis gali plačiai įvairuoti skysčio ar garų formoje ir chemiškai surištas, hidratuotame ar nehidratuotame būvyje. Pateiktame junginyje drėgmė susideda iš vieno

ar daugiau komponentų, parinktų iš vandens, alkoholio, amonio, anglies disulfido ir glikolio. Daugiausiai drėgmės sudėtyje dominuoja vanduo, bet kuriuo atveju, tai visada yra surištas vanduo. Drėgmės kiekis yra geriau nuo 2,5 iki 10 % nuo pagamintų dalelių kompozicijų svorio. Pateiktame junginyje drėgmę sudaro vanduo iš hidratų.

Išradimo kompozicijos, turinčios padidintą drėgmės kiekį, gali žymiai padidinti takumą, palyginus su žinomomis kompozicijomis. Geriau kai takumas sukurtų kompozicijų yra toks, kad natūraliojo šlauto kampas yra mažesnis negu šešiasdešimt laipsnių nuo horizontalės.

Išradimo kompozicijos po pagaminimo gali turėti pradinį etilentiokarbamido kiekį mažesnį kaip 0,1 svorio procentą nuo bendro kompozicijos svorio. Pateiktas junginys yra kompozicija, kurioje ditiokarbamatas sudaro mankozebą ir pradinis etilentiokarbamido kiekis yra nuo 0,01 iki 0,05 svorio procentų nuo bendro kompozicijos svorio. Dar geriau, etilentiokarbamido kiekis dalelių kompozicijoje, išlaikytoje dvi savaites 54°C temperatūroje po kompozicijos pagaminimo (žemės ūkio produktų standartinis stabilumo testas) yra mažesnis negu 0,3 svorio procento, dar geriau nuo 0,10 iki 0,25 svorio procento, ir dar geriau mažiau negu 0,20 svorio procento nuo bendro kompozicijos svorio. Kita sukurta kompozicija išlaikyta keturias savaites 54°C temperatūroje po kompozicijos pagaminimo, turi etilentiokarbamido kiekį mažesnį negu 0,3 svorio procentai, geriau mažesnį negu 0,15 svorio procento nuo bendro kompozicijos svorio.

Išradimo kompozicijos turi tūrio tankį mažiausiai 0,5 g/cm³, geriau mažiausiai 0,75 g/cm³, dar geriau nuo 0,75 iki 1,0 g/cm³.

Kompozicijos turi sausų dalelių vidutinį dydžio (t.y. diametro) diapazoną nuo 20 iki 400 mikrometrų (μm). Dalelių dydis

ir pasiaskirstymas yra toks, kad kompozicija turi žymiai sumažintą dulkiškumą, tai yra, sumažintą tūrį dalelių, kurių diametras mažesnis negu 5 mikrometrai, dar geriau mažesnis negu 10 mikrometrų, tokiu būdu, mažiausiai 50 procentų pagal tūrį dalelių turi diametrą didesnį negu 5 mikrometrai, dar geriau 10 mikrometrų. Junginyje sausų dalelių mažesnių negu 15 mikrometrų tūrio procentas yra daugiausiai 50 procentų nuo esančių sausų dalelių tūrio procento, kai kompozicija išdžiovinta iki 1 % drėgmės kiekio. Dar geriau sausų dalelių mažesnių negu 15 mikrometrų tūrio procentinis kiekis yra daugiausia apie 25 procentai esančių sausų dalelių tūrio procentinio kiekio, kai minėta kompozicija išdžiovinta iki 1 % drėgmės kiekio. Taip pat keliuose pateiktuose junginiuose sausų dalelių didesnių negu 20 mikrometrų tūrio kiekis yra mažiausiai 50 procentų esančių sausų dalelių tūrio procentinio kiekio, kai minėta kompozicija išdžiovinta iki 1 % drėgmės kiekio.

Pateiktas junginys yra kompozicija, susidedanti iš (a) dalelių, talpinančių vieną ar daugiau komponentų, parinktų iš etilenbistiokarbamato metalo druskų, dimetilditiokarbamato metalo druskų, propilenditiokarbamato metalo druskų, metiramo ir tiramo, ir (b) vandens; kur bendras svoris minėtų komponentų yra nuo 20 iki 90 svorio procentų aukščiau minėtos kompozicijos ir kur minėta kompozicija turi tūrio tankį mažiausiai apie $0,5 \text{ g/cm}^3$ ir natūraliojo šlaido kampą daugiausiai šešiasdešimt laipsnių ir kur mažiausiai penkiasdešimt procentų pagal tūrį minėtų sausų dalelių turi diametrą didesnį kaip penki mikrometrai.

Išradimo metodai apima

(1) suspensijos sudarymą iš dalelių, talpinančių savyje aukščiau minėtus ditiokarbamatą ir / ar bisditiokarbamoilo di-

sulfidą, minėtos dalelės turi vidutinį diametrą nuo 2 iki 7 mikrometrų; ir

(2) minėtos suspensijos džiovinimą išpurškiant, kad pagaminti minėtų dalelių kompoziciją su drėgmės kiekiu nuo 2,5 iki 20 sv. %, geriau nuo 2,5 iki 10 sv. %.

Tuo atveju, kai minėtas ditiokarbamatų yra mankozebas, suspensijoje vidutinis dalelės dydis geriau nuo 3 iki 6 mikrometrų.

Alternatyvus metodas įtraukia papildomas priemones, gaminant pirmines suspensijas talpinančias

(a) daleles minėtų komponentų, atrinktų iš ditiokarbamatų (daugiausiai mangano ditiokarbamatų) ir bisditiokarbamoilo disulfidų, mažiausiai apie dešimt svorio procentų nuo suspensijos svorio,

(b) vieną ar daugiau vandenyje tirpių cinko druskų, geriau cinko chloridą ir/ar cinko sulfatą, ir

(c) vandenį;

ir tada šlapiai malama aukščiau minėta pirminė suspensija, kad gauti aukščiau minėtą suspensiją, turinčią vidutinį dalelės dydį nuo 2 iki 7 mikrometrų.

Pateiktame metode pirminė suspensija susideda iš

(a) mažiausiai dešimt (10) svorio procentų drėgnai aglomeruoto manebo

(b) mangano jonų ir cinko jonų atitinkamu moliniu santykiu dešimt su vienu; ir

(c) mažiausiai apie keturiasdešimt (40) svorio procentų vandens.

Dar geriau, pirminė suspensija turi mažiausiai apie penkiasdešimt (50) svorio procentų drėgnai aglomeruoto manebo, sekanti

suspensija turi vidutinį dalelės dydį apie 5 mikrometrus.

Talimesniuose junginiuose, pirmąją suspensijos kompoziciją sudaro mažiausiai 2 svorio procentai priedų, parinktų iš vieno ar daugiau stabilizuojančių agentų, disperguojančių agentų, antiputojančių agentų, drėkinančių agentų, rišliųjų agentų, prisotinimo agentų, ir praskiedimo agentų.

Sekantys eksperimentai iliustruoja junginius šio išradimo, bet neketina apriboti jo apimties.

1 eksperimentas - Ditiokarbamato suspensijų gamyba

Ditiokarbamato devynių suspensijų formulavimas atliktas maišant komponentus, kad sudaryti kiekvieną suspensiją su maždaug tokia kompozicija:

Komponentas	Svorio procentas
Drėgnas aglomeratas (apie 60 % Mn EBDC ^x)	72,07
Dispersantas ^{xx}	2,60
Antiputojantis agentas	0,02
Heksametilentetramino stabilizatorius	1,42
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	4,85
Vanduo	19,04

^xMn EBDC - mangano etilenbisditiokarbamatas

^{xx}Kiekvienos suspensijos gamyba buvo ta pati išskyrus tai, kad 1-D, 1-W, 2-W, 3-W ir 4-W pavyzdžių suspensijoms dispersantas buvo WafexTM ir 1-R, 2-R, 3-R ir 4-R pavyzdžių suspensijoms ^{dispersanta} Reax 100 MTM.

Po sudarymo, kiekviena suspensija buvo drėgnai sumalta iki vidutinio apie penkis (5) mikrometrus dalelės dydžio.

2 eksperimentas - 1-D pavyzdžio kompozicijų gamyba (lyginamasis)

1-D pavyzdžiui iš 1 eksperimento suspensija buvo išdžio-

vinta išpurškiant, įleidimo temperatūra apie 320-330°C ir išleidimo temperatūra apie 80°C, kad pagaminti tarpinę kompoziciją, kuri pateikiama antrai džiovinimo stadijai, kad pagaminti 1-D pavyzdį.

3 eksperimentas - 1-W, 2-W, 3-W, 4-W, 1-R, 2-R, 3-R ir 4-R pavyzdžių kompozicijų gamyba (išradimas)

1 eksperimento procedūra buvo panaudota pagaminti aštuonias (8) suspensijas pavyzdžių; 1-W, 2-W, 3-W ir 4-W pirmai serijai 1-R, 2-R, 3-R, ir 4-R antrai serijai. Aštuoni suspensijos pavyzdžiai buvo tada sodrinami džiovinimu išpurškiant be antros džiovinimo stadijos. Buvo atitinkamos džiovinimo išpurškiant sąlygos, įleidimo temperatūra 320-330°C ir išleidimo temperatūros tokios:

Pavyzdžiai	Išleidimo temperatūra
1-W, 1-R	115°C
2-W, 2-R	100°C
3-W, 3-R	90°C
4-W, 4-R	70°C

1 lentelė

Pradinės savybės				
Pavyzdys Nr.	H ₂ O (%) ^x	Dalelės dydis ^{xx} (mm)		ETK ^{xxx} (%) ^x
		50 % ^x	90 % ^x	
1-D	0.9	6.0	12.5	0.12 (lyginamasis)
1-W	3.3	5.9	17.8	0.13
1-R	4.0	6.4	17.3	0.13
2-R	6.8	6.3	17.9	0.12
2-W	7.0	5.6	17.2	0.097
3-R	9.8	7.2	18.9	0.071
3-W	10.3	6.2	18.0	0.087

1 lentelės tęsinys

4-R	12.0	14.9	48.6	0.057
4-W	13.1	14.9	43.1	0.024

Po dviejų savaičių 54°C temperatūroje

Pavyzdys Nr.	H ₂ O (%)	Dalelės dydis (mm)		ETK (%)	
		50 %	90 %		
1-D	0.79	6.0	12.4	0.28	(lyginamasis)
1-W	2.7	7.2	22.7	0.22	
1-R	2.7	5.5	16.2	0.24	
2-W	6.8	6.4	19.8	0.20	
2-R	6.8	7.9	23.6	0.16	
3-R	9.1	9.7	26.9	0.15	
3-W	9.4	8.0	23.3	0.17	
4-R	10.1	41.6	77.5	0.10	
4-W	10.3	27.1	61.9	0.11	

Po 4 savaičių 54°C temperatūroje

Pavyzdys Nr.	H ₂ O (%)	Dalelių dydis (mm)		ETK (%)	
		50 %	90 %		
1-D	0.80	6.5	13.3	0.20	(lyginamasis)
1-W	2.8	11.5	31.6	0.14	
1-R	3.2	8.5	27.3	0.14	
2-W	7.3	9.1	28.6	0.12	
2-R	7.1	12.9	35.6	0.082	
3-R	10.1	13.1	37.5	0.089	
3-W	10.2	16.1	39.1	0.068	
4-R	11.1	30.8	51.1	0.023	
4-W	10.5	40.9	73.2	0.011	

^xVisumoje 1 lentelėje visas H₂O ir ETK, % yra pagal svorį, ir visų dalelių dydis, % yra pagal tūrį.

^{xx}Po redispersijos vandenyje.

^{xxx}ETK yra etilentiokarbamidas.

4 eksperimentas - Sausų dalelių dydžio analizė

Dalelių dydžio analizė atlikta, kad palyginti dalelių dydžio pasiskirstymą mažo drėgnumo ditiokarbamato kompozicijoje (A pavyzdys, tas pats kaip 1-D aukščiau) ir santykinai didesnio drėgnumo ditiokarbamato kompozicijoje (B pavyzdys, pagrindinai paruoštas taip pat, bet su didesniu vandens kiekiu). Pavyzdžiai turėjo tokias charakteristikas:

2 lentelė

<u>Pavyzdys</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
H ₂ O kiekis	<1 %	3,7 %
Vidutinis dalelės dydis:	5.9 μm	29.9 μm
Dalelės dydžio pasiskirstymas:		

	<u>A</u>	<u>B</u>
10 %	≤ 0.8 μm	≤ 7.1 μm
50 %	≤ 5.9 μm	≤ 29.9 μm
75 %	≤ 10.4 μm	≤ 42.7 μm
90 %	≤ 14.9 μm	≤ 55.0 μm

Pašiskirstymas nubraižytas 1 piešinyje iliustruoja žymų pašiskirstymo skirtumą, priklausomai nuo dalelių diametro. Atlikta kitų pavyzdžių sausų dalelių dydžio analizė davė tokius rezultatus:

3 lentelė

<u>Pavyzdys</u>	<u>H₂O %</u>	<u>Vidutinės dalelės (mikrometrai)</u>
1-D	<1	5.9
2-W	7	56
3-W	10	62
2-R	7	57
3-R	10	63

Tūrio tankio palyginimas buvo nustatytas toks:

4 lentelė

<u>Pavyzdys</u>	<u>H₂O %</u>	<u>Tūrio tankis (g/cm³)</u>
1-D	0.98	0.45
2-W	7.0	0.71

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Dalelių kompozicijos, sudarytos iš ditiokarbamatų arba bisditiokarbamoilo disulfidų ir turinčios drėgmės kiekį nuo 2,5 iki 20 sv. %, geriau nuo 2,5 iki 10 sv. %.

2. Kompozicija pagal 1 punktą, kurioje drėgmės kiekį sudaro vienas ar daugiau komponentų iš vandens, alkoholio, amonio, anglies disulfido arba glikolio ir geriau iš esmės iš vandens, dar geriau iš hidratinio vandens.

3. Kompozicija pagal 1 ir 2 punktus, turinti tuoj po pagaminimo pradinį etilentiokarbamido kiekį mažesnį kaip 0,1 sv. %, geriau nuo 0,01 iki 0,05 sv. % kompozicijos svorio.

4. Kompozicija pagal 3 punktą, kurioje etilentiokarbamido kiekis aukščiau minėtos kompozicijos, išlaikytos po pagaminimo dvi savaites 54°C temperatūroje, yra mažesnis negu 0,3 sv. %, geriau nuo 0,1 iki 0,25 sv. % kompozicijos svorio.

5. Kompozicija pagal 3 ir 4 punktus, kurioje etilentiokarbamido kiekis aukščiau minėtos kompozicijos, išlaikytos po pagaminimo keturias savaites 54°C temperatūroje, yra mažesnis negu 0,3 sv. %, geriau mažesnis negu 0,15 sv. % kompozicijos svorio.

6. Kompozicija pagal bet kurį aukščiau išdėstytą punktą, turinti tūrio tankį mažiausiai 0,5 g/cm³, geriau nuo 0,5 iki 1 g/cm³.

7. Kompozicija pagal bet kurį aukščiau išdėstytą punktą, turinti natūraliojo šlaido kampą ne didesnę kaip šešiasdešimt laipsnių.

8. Kompozicija pagal bet kurį aukščiau išdėstytą punktą, kurioje vidutinis sausos dalelės diametro diapazonas nuo 20 iki 400 mikrometrų.

9. Kompozicija pagal bet kurį aukščiau išdėstytą punktą,

kurioje sausų dalelių, turinčių diametrą mažesnę negu 5, geriau mažesnę negu 10 ir dar geriau mažesnę negu 15 mikrometrų, turis sudaro ne daugiau 50 % ir geriau ne daugiau 25 % nuo esamų sausų dalelių bendro tūrio, kai minėta kompozicija išdžiovinama iki 1 % drėgmės kiekio.

10. Kompozicija pagal bet kurį aukščiau išdėstytą punktą, kurioje sausų dalelių, turinčių didesnę negu 20 mikrometrų diametrą, turis yra mažiausiai 50 % nuo esamų sausų dalelių bendro tūrio, kai minėta kompozicija išdžiovinama iki 1 % drėgmės kiekio.

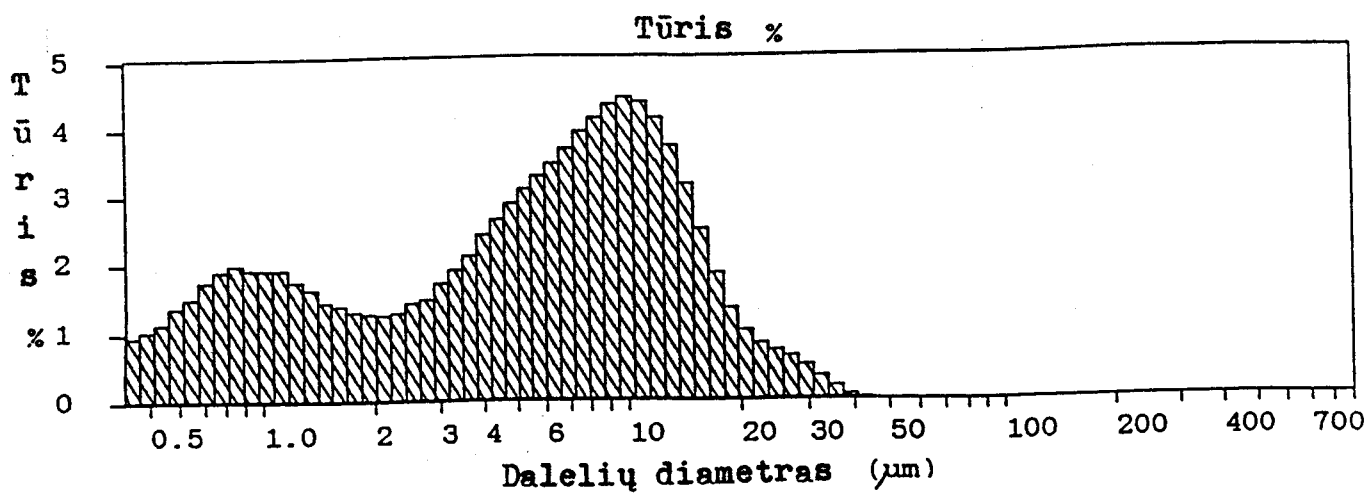
11. Dalelių kompozicijos, talpinančios nuo 20 iki 95 sv. % ditiokarbamato ir/ar bisditiokarbamoilo disulfido, gaminimo metodas apima

(1) suspensijos sudarymą iš dalelių, talpinančių savyje aukščiau minėtus ditiokarbamatą ir/ar bisditiokarbamoilo disulfidą, minėtos dalelės turi vidutinį nuo 2 iki 7 mikrometrų diametrą; ir

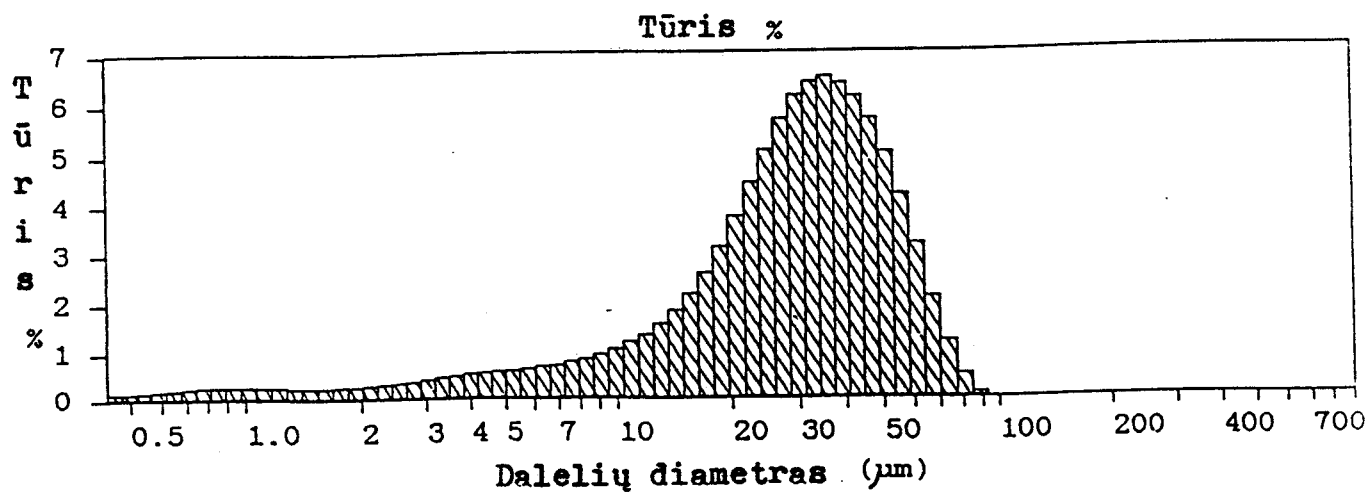
(2) minėtos suspensijos džiovinimą išpurškiant, kad pagaminti aukščiau minėtą dalelių kompoziciją su drėgmės kiekiu nuo 2,5 iki 20 sv. %, geriau nuo 2,5 iki 10 sv. %.

12. Metodas pagal 12 punktą, kuriame aukščiau minėta suspensija yra pagaminama, šlapiai malant pirminę suspensiją, kuri sudaryta iš ditiokarbamato ir/ar bisditiokarbamoilo disulfido dalelių, vienos ar daugiau tirpių cinko druskų, geriau cinko chlorido ar cinko sulfato, ir vandens.

13. Kompozicija ar metodas pagal kurį nors aukščiau išdėstytą punktą, kurioje ditiokarbamatas ar bisditiokarbamoilo disulfidas sudaro etilenbisditiokarbamato metalo druską, mankozebą, manebą ar zinebą, dimetilditiokarbamato metalo druską.



PAVYZDYS A



PAVYZDYS B