

(19)



(10)

LT 4405 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

-
- (11) Patento numeris: **4405**
- (51) Int. Cl.⁶: **A01N 53/00,
A01N 25/30,
A01N 25/04**
- (21) Paraiškos numeris: **97-179**
- (22) Paraiškos padavimo data: **1997 11 21**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1998 07 27**
- (45) Patento paskelbimo data: **1998 11 25**
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/HU/96/00020**
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1996 04 19**
- (85) Nacionalinės procedūros pradžia: **1997 11 21**
- (31, 32, 33) Prioritetas: **P 95 01147, 1995 04 24, HU**
- (72) Išradėjas:
**Istvan Szekely, HU
Sandor Botar, HU
Bela Bertok, HU
Janis Hajimichael, HU
Jeno Kiraly, HU
Janosme Hadobas, HU
Laszlo Pap, HU
B. Ildiko Menesine, HU**
- (73) Patento savininkas:
**CHINOIN Gyogyszer es Vegyeszeti Termekek Gyara Rt., To u. 1-5, H-1045
Budapest, HU**
- (74) Patentinis patikėtinis:
Rita Laurinavičiūtė, 5, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT
-
- (54) Pavadinimas:
Pesticidų kompozicija ir jos gamybos technologija

(57) Referatas:

Šio išradimo objektu yra vandeninė suspensija, susidedanti iš: 0,1-20 masės % beta-cipermetrino, 0-40 masės % kitų pesticidų, 1-10 masės % paviršinio aktyvumo medžiagų, 1-5 masės % etoksilinto poliarilfenolio fosfato arba sulfato, 0,1-25 masės % mineralinių ir/arba sintetinių silikatų, 0,1-1 masės % sintetinės silicio rūgšties ir iki 100 masės % kitų pagalbinių medžiagų ir vandens kaip dispersanto.

5

Šis išradimas pateikia pesticidų vandenines suspensijas, sudarytas iš nuo 0,1 iki 20 masės % beta-cipermetrino kaip aktyvaus ingrediento bei fizikinių ir cheminių stabilizatorių. Kitu išradimo objektu yra šių suspensijų gavimo būdas.

Beta-cipermetrinas (The Pesticide Manual, 9th edition, p. 212-213) yra apytiksliai santykiu 2:3 sekančių enantiomerų porų: (S)- α -ciano-3-fenoksi[benzil-(1R)-cis-3-(2,2-dichlorvinil)-2,2-dimetilciklopropan]karboksilato ir (R)- α -ciano-3-fenoksi[benzil-(1S)-cis-3-(2,2-dichlorvinil)-2,2-dimetilciklopropan]karboksilato su (S)- α -ciano-3-fenoksi[benzil-(1R)-trans-3-(2,2-dichlorvinil)-2,2-dimetilciklopropan] karboksilato ir (R)- α -ciano-3-fenoksi[benzil-(1S)-trans-3-(2,2-dichlorvinil)-2,2-dimetilciklopropan] karboksilato trielino kristalų formos mišinys. Jis yra gerai žinomas kaip labai efektyvus insekticidas, kurį į rinką CHINMIX pavadinimu 1989 m. pateikė firma CHINOIN Pharmaceutical and Chemical Works Co. Ltd.

Beta-cipermetrinas, jo sintezė ir kompozicijos, turinčios beta-cipermetrino kaip aktyvaus ingrediento, aprašyti Vengrijos patente Nr. 198612, Europos patente Nr. 02087758, US patentuose Nr. 5192739 ir 5153349 ir GB patente Nr. 2251621.

Aukščiau minėti patentai aprašo tokias beta-cipermetrino formų gamybos technologijas, kuriose aktyvus ingredientas yra ištirpintas organiniame(iuose) tirpiklyje(iuose), ir pagal pageidavimą, kad būtų naudojamas arba nenaudojamas emulsiklis. Taip gautas produktas išpurškiamas į vandenį, gaunant emulsiją. Visuose pagamintuose ir parduodamuose preparatuose aktyvus ingredientas yra ištirpinamas organiniame tirpiklyje (Chinmix 5 EC, Chinmix ME, Cyperyl-S ULV).

Šie preparatai šalia neginčijamų pranašumų (paprastos gamybos, gero stabilumo ir paprasto vartojimo) turi ir eilę trūkumų, pagrindinai atsirandančių

dėl organinių tirpiklių vartojimo. Juos sudaro: gaisro ir sprogimo pavojus, didelis toksiškumas ir brangus įpakavimas.

Visi šie trūkumai galėtų būti pašalinti, jeigu aktyvusis ingredientas būtų pateikiamas vandeninės suspensijos formoje. Šis gamybos būdas išsaugotų paprastą vartojimą ir, naudojant atitinkamą gamybos technologiją, naudojant šį tirpiklį, būtų išsaugotas ekvivalentus produkto biologinis aktyvumas.

Vandeninės suspensijos koncentratuose (žinomais augalų apsaugoje kaip FW arba SC preparatais) aktyvus ingredientas pateikiamas smulkaus (dažniausiai kelių μm dydžio) koloido būsenoje. Sistemos fizikinį stabilumą užtikrina paviršinio aktyvumo medžiagos, antifrizinės medžiagos, tirštikliai ir kitos pagalbinės medžiagos. Ypatingai mažas dalelių dydis gaunamas drėgno malimo granuliavimo malūne.

Paruošti stabilią vandens emulsiją nėra paprastas uždavinys net technikams. Koloidinė sistema yra labai jautri pusiausvyrinė sistema, kuri gali būti pažeista eilės faktorių, tokių kaip temperatūra, sąveika tarp sistemos elementų ir t. t. Suspenduojamos medžiagos (aktyvaus ingrediento) fizikinės ir cheminės charakteristikos yra labai reikšmingos ir todėl nėra universalaus sudėties recepto, kuris gali būti vartojamas bet kuriam aktyviam ingredientui. Gamintojai pagrindinai remiasi reikalavimu, kad medžiaga, kuri naudojama komponavimui, būtų praktiškai netirpi vandenyje, turėtų santykinai aukštą lydymosi temperatūrą ir būtų atspari hidrolizei.

Beta-cipermetrinas dalinai tenkina tuos reikalavimus, nes jo tirpumas vandenyje 20 °C temperatūroje yra 0,01 mg/litre ir pridėjus tam tikrų medžiagų (pvz., maleino rūgšties, malono rūgšties, ftalio rūgšties), jo cheminis stabilumas taip galėtų būti apdraustas.

Sunkumai, susidarantys dėl jo santykinai žemos lydymosi temperatūros (nuo 60 iki 65 °C), buvo priežastimi klaidų, padarytų gaminant ankstesnes kompozicijas. Kadangi suspensijos temperatūra įprasto malimo proceso metu nepilnai pakyla iki 60 °C (dažniausiai ji pakyla tarp 35 ir 50 °C), tai aktyvus ingredientas dalinai lydosi arba persikristalina.

Šio fenomeno priežastis yra kompleksinė, bet ji dalinai gali būti paaiškinta vietinės energijos išsiskyrimu, kai ji susidaro malančių kūnų (granulių) trynimosi taškuose, arba dalinai paviršinio aktyvumo medžiagų plastifikavimo efektu (lydimosi temperatūros pakėlimu).

- 5 Mūsų tikslas buvo surasti tokias pagalbines medžiagas, kurios pašalintų aukščiau minėtus nepageidaujamus efektus, būtų lengvai prieinamos ir tiktų kitiems suspensinės sistemos komponentams.

10 Eksperimentų metu mes atadome, kad tam tikri vandenyje netirpūs silikatai, tokie kaip kaolinas, sumaltas kartu su beta-cipermetrinu, inhibuoja jo lydymąsi ir persikristalizavimą, be to, padidina nusėdimo tendenciją, kuri yra charakteristika piretroidinių preparatų su maža (2-5 masės %) aktyvaus ingrediento koncentracija vandens suspensijose.

15 Eksperimentų metu mes netikėtai nustatėme, kad beta-cipermetrinas linkęs persikristalizuoti, jeigu laikomas aukštesnėje temperatūroje, nežiūrint į jo ypatingai mažą tirpumą vandenyje (0,01 mg/l 20 °C temperatūroje). Šis reiškinys gali būti paaiškintas aktyvaus ingrediento padidėjusiu tirpumu vandenyje aukštesnėje temperatūroje, kurio tirpumą gali toliau didinti paviršinio aktyvumo medžiagų tipinamasis efektas. Dalelių dydžio didėjimas suspensijoje yra nepalankus, nes
20 dėl to gali sumažėti produkto biologinis aktyvumas ir fizikinis stabilumas. Mūsų gamybos eksperimentuose mes bandėme sumažinti suspenduotų dalelių dydžio augimą ir nustatėme, kad šis tikslas gali būti pasiektas naudojant tam tikras sintetines amorfinio silicio rūgštis (pvz., Wessalon S).

25 Kaip mes minėjome aukščiau, norint užtikrinti beta-cipermetrino cheminį stabilumą, tai yra sustabdyti nepageidaujamą epimerizaciją, naudojamos įvairios organinės rūgštys. Mūsų eksperimentų metu mes radome tokias medžiagas, kurios chemiškai stabilizuoja beta-cipermetriną ir tuo pačiu metu turi gerą dispersijos ir drėkinimo efektą tiek malimo metu, tiek ir produkto naudojimo metu. Priedo, jos gerai apsaugo aktyvaus ingrediento daleles ir neorganinių priedų
30 medžiagas nuo pasikeitimų, t. y., nuo aglomeracijos sandėliavimo metu.

Šie paviršinio aktyvumo ir fizikocheminių stabilizatorių junginiai yra etoksilinti poliarilfenolio fosfatai arba sulfatai ir iš šių etoksilintų tristirilfenolio fosfatų yra labai naudingų, ypač tokių, kurie turi 16 molių etoksi grupių.

5 Pesticidų vandeninės suspensijos pagal mūsų išradimą susideda iš šių komponentų:

0,1-20 masės % beta-cipermetrino

0-40 masės % kitų pesticidinių junginių

1-10 masės % bendrų arba šio pavyzdžio paviršinio aktyvumo medžiagų

1-5 masės % etoksilinto poliarilfenolio fosfato arba sulfato

10 0,1-25 masės % mineralinių ir/arba sintetinių silikatų

0,1-1 masės % sintetinės silicio rūgšties ir

pridedama iki 100 masės % kitų pagalbinių medžiagų ir vandens kaip dispersanto.

Kalbant apie kitus aktyvius ingredientus, gali būti naudojami kiti junginiai, 15 kurie taiko į paraišką ir kurių panaudojimo laikas sutampa su šiuo beta-cipermetrinu, jie yra suderinami su kitais šio išradimo kompozicijos komponentais ir gali būti pagaminami stabilios vandeninės suspensijos pavidalu. Platesne prasme, šie aktyvūs ingredientai gali būti pesticidai, augimo reguliatoriai, adjuvantai, repelentai, atraktantai ir sinerginės medžiagos.

20 Šalia jau minėtų etoksilintų poliarilfenolio fosfatų ir sulfatų gali būti panaudotos kitos dispergavimo ir drėkinimo medžiagos kaip antai paviršinio aktyvumo medžiagos, tokios kaip lignino sulfonatas, etoksi-propoksi blokinis kopolimeras, kondensuotos aromatinės sulforūgštys, etoksilinti etilfenoliai, aromatinės alkilsulforūgštys, etoksilinti riebieji alkoholiai, ir t. t.

25 Kaip mineraliniai silikatai gali būti naudojami kaolinatai ir aliuminio silikatai. Tinkamais kietikliais gali būti pvz., polisacharidai (pvz., ksantano derva) ir celiuliozės eteriai. Kaip antifrizas gali būti naudojamas pvz., etileno arba propileno glikolis. Formaldehidas arba 1,2-benzizotiazolin-3-onas gali būti tinkamas kaip konservuojantis agentas prieš mikrobus skaldomus polisacharidų kietiklius. 30 Pavyzdžiui, kalio hidroksidas, natrio karbonatas arba trietanolaminas gali būti

naudojami kaip organinės arba neorganinės bazės. Tinkamais priešputiniais agentais yra silikono emulsijos.

Šio išradimo kompozicijos yra pesticidai, pasižymintys geru fizikiniu ir cheminiu stabilumu, kurie gali būti purškiami praskiesti vandeniu arba
 5 nepraskiesti, gali būti naudojami kaip sėklų dangos vieni arba drauge su kitais veikiančiais agentais ir jie gali būti naudojami vabzdžių gaudyklėse drauge su atraktantais arba vieni.

Sekančiuose pavyzdžiuose mes pateikiame šio išradimo kompozicijas ir jų gamybos būdą, nelimituojant mūsų patento apibrėžties.

10

PAVYZDŽIAI

1 pavyzdys: Gavimas pesticido kompozicijos, turinčios 5 masės % aktyvaus ingrediento

15 Kompozicija pagaminama per dvi stadijas. Pagaminama pirmoji labiau koncentruota (15 masės % aktyvaus ingrediento) suspensija, kuri po to skiedžiama iki 5 masės %, pridedant pagalbinių medžiagų.

3 dalys etoksilinto tristirilfenolio fosfato kaip disperguojančio agento ir 0,6 dalys silikono kaip priešpučio ištirpinami 64,3 dalyse vandens. Į šį tirpalą smarkiai
 20 maišant pridedama 15 dalių beta-cipermetrino insekticido aktyvaus ingrediento, 15 dalių kaolino ir 2,1 dalis sintetinės silicio rūgšties ir gauta grubi suspensija yra malama granuliaciniame malūne iki vidutinio dalelių dydžio 2 µm. Taip gauta smulki suspensija praskiedžiama pagal masę tris kartus, pridedant šiuos papildomus komponentus:

25 Į 100 dalių suspensijos pridedama 133,7 dalys vandens, 6 dalys etoksilinto tristirilfenolio fosfato ir 30 dalių trietanolamino, 30 dalių glikolio ir 30 dalių 2 % ksantano dervos tirpalo.

Gaunama šios sudėties kompozicija:

	beta-cipermetrinas	5,0 masės %
30	etoksilintas tristirilfenolio fosfatas	3,0 masės %

	kaolinas	5,0 masės %
	silicio rūgštis	0,7 masės %
	propileno glikolis	10,0 masės %
	ksantano derva	0,2 masės %
5	trietanolaminas	0,1 masės %
	vanduo	76,0 masės % .

Produktas yra pilkšvai baltos spalvos suspensija. Jos tankis 20 °C temperatūroje yra 1,05 g/cm³.

10 2 pavyzdys

Produktas, pagamintas pagal 1 pavyzdį laikytas 1 mėnesį 45 °C temperatūroje ir 1 metus atvirai nešildomame sandėlyje ir po to išmatuotos jo fizikinės-cheminės savybės. Rezultatai pateikti 1 lentelėje.

15 1 lentelė

Laikymo sąlygos	Vidutinis dalelių dydis, μm	Viršutinio sluoksnio atsiradimas	Nuosėdos	Aktyvus ingredientas, (%)		
				Visas	cis (S) izomeras	trans (S) izomeras
Prieš laikymą	1,2	0	0	4,97	1,98	2,99
2 sav., 45 °C	1,7	0	0	4,92	1,97	2,95
1 mėn., 45 °C	1,7	pėdsakai	0	4,94	1,89	3,05
1 metai, sandėlyje	1,9	0	0	4,99	1,97	3,02

3 pavyzdys: Biologiniai bandymai su naminėmis musėmis laboratorijoje

0,5 ml tirpalo, pagaminto serijiniu skiedimu, naudojant Potterio bokštelį, išpurkšta ant Petri lėkštelės (9 mm diametro) dugno (Potter, C., Annals of Applied
5 Biology, 39, p. 1-28).

Išdžiovinus, 2-4 dienų suaugę 10-10 motriškos lyties naminės musės (*Musca domestica*, WHO/SRS kamienas) patalpintos į Petri lėkšteles, kurios uždengiamos. Musės patikrintos po pusės valandos. Mirtingumas įvertintas po 24 valandų išlaikymo.

10 Kontroliniai bandymai atlikti tik su vandentiekio vandeniu. Buvo atlikti trys paralelūs bandymai ir pakartoti 2-5 atvejais.

LC₅₀ reikšmės išskaičiuotos iš santykio tarp dozės ir mirtingumo efekto tikimybės vieneto analizės būdu (Labsware, Probit analysis, CompuDrug, Budapest).

15 Rezultatai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė

Preparatas	Aktyvus ingredientas	n ¹	Kreivės polinkis ²	SE ³	LV ₅₀ ⁴	SE ⁵ m.d.
Chinmix 5 EC	beta-cipermetrinas	720	1,52	0,11	14,2	1,2
Fendona 10 FW	alfa-cipermetrinas	540	1,31	0,12	12,2	1,3
Chinmix 5 SC	beta-cipermetrinas	540	1,70	0,13	8,2	0,7

¹Musių skaičius, sunaudotas nustatyti LC₅₀

20 ²log-c ir mirtingumo efekto tikimybės vieneto kreivės polinkis

³Kreivės polinkio standartinė pakalaida

⁴Ekvipotencialinė koncentracija

⁵LC₅₀ standartinė paklaida

2 lentelės duomenys parodo, kad preparato Chinmix SC, pagaminto pagal 1 pavyzdį efektyvumas yra žymiai didesnis, negu preparato Chinmix 5 EC, turinčio tą patį aktyvųjį ingredientą, arba kad ir preparato Fendona 10 FW, turinčio alfa-cipermetrino.

4 pavyzdys: Biologinio aktyvo bandymai su kolorado vabalu lauko sąlygomis

10 Atlikti palyginamieji lauko bandymai su suaugusiais kolorado vabalais (*Leptinotarsa decemlineata*), naudojant preparatą Chinmix SC, pagamintą pagal 1 pavyzdį ir standartinį preparatą Chinmix 5 EC.

Apdorojimas vykdytas rugpjūčio 4 d., naudojant purškimo aparatą su 500 l purškiamo tirpalo. Plotas: 100 m². Kartojama: kiekviena dozė 4 kartus.

15 Efektyvumas buvo nustatomas 1, 5 ir 9 dieną po apdorojimo, skaičiuojant išlikusius gyvus vabalus ant 5x4 stiebų komplektų. Efektyvumas išskaičiuotas pagal Henderson'o-Tilton'o formulę.

Rezultatai pateikti 3 lentelėje.

20 3 lentelė

Preparatas	Dozė (l/ha)	Efektyvumo % (Henderson'o-Tilton'o)		
		1 diena	2 diena	3 diena
Chinmix 5 EC	0,35	48,5	68,6	38,0
Chinmix 5 SC	0,30	88,3	79,1	61,5

3 lentelės rezultatai parodo, kad net mažesnės siūlomo preparato Chinmix 5 SC dozės žymiai efektyviau paveikia kolorado vabalus, negu standartinis preparatas Chinmix 5 EC.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Vandeninė suspensija, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji susideda iš:
- 5 0,1-20 masės % beta -cipermetrino
0-40 masės % kitų pesticidų medžiagų
1-10 masės % bendrų ar šio pavyzdžio paviršinio aktyvumo medžiagų
1-5 masės % etoksilinto poliarilfenolio fosfato arba sulfato
0,1-25 masės % mineralinių ir/arba sintetinių silikatų
- 10 0,1-1 masės % silicio rūgšties ir
iki 100 masės % kitų pagalbinių medžiagų ir vandens kaip dispersanto.
2. Vandens suspensija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad joje
esantis etoksilintas poliarilfenolio fosfatas, etoksilintas tristirilfenolio fosfatas turi 16
molių etoksi grupių.
- 15 3. Vandeninė suspensija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad joje
kaip silikatas yra kaolinas.
4. Vandens suspensija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad joje
kaip paviršinio aktyvumo medžiaga yra 1-5 masės % nejoninė paviršinio aktyvumo
medžiaga, geriausia, kai etoksilinta suspensija pagal 1 punktą kaip kitas
20 pagalbines medžiagas turi 0,0-1 masės % tirštiklio, geriausiai ksantano dervos, 5-
20 masės % antifrizo, geriausiai propileno glikolio, bazinės(ių) medžiagos(ų),
geriausiai trietanolamino, 0,1-1 masės % priešpučio, geriausiai silikono tipo
priešpučio, 0,01-1,0 masės % konservuojančios medžiagos, geriausiai
formaldehido.
- 25 5. Vandeninės suspensijos pagal 1 punktą gamybos būdas, b e s i s k i r i
a n t i s t u o, kad beta-cipermetriną sumala kartu su mineraliniais ir/arba sintetiniais
silikatais apytiksliai panašiais kiekiais ir su etoksilintu poliarilfenolio fosfatu arba
sulfatu ir sintetine silicio rūgštimi.