

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1605 (13)
(51) Int. Cl.⁷: A 01 N 25/26, 43/84,
43/653/(A01N43/84,43/653,25/26)(A01N43/653,25
/26)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: 96-0237 (22) Data depozit: 1994.12.07 (31) Nr.: P 43 43 176.3 (32) Data: 1993.12.17 (33) Țara: DE (30)* Nr. (10)* Brevet nr. (41) Data publicării cererii: 1997.08.31	(43) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului fără examinarea în fond: (44) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului cu examinarea în fond: (62) Divizată din cererea: Nr.: Data: (86) PCT/EP94/04069;1994.12.07 (87) WO 95/16350; 95.06.22
(71) Solicitant: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, DE (72) Inventatori: Saur Reinhold, DE; Horschler von Locquenghien Klaus, DE; Stadler Reinhold, DE; Ziegler Hans, DE; Jäger Karl-Friedrich, DE; Kober, Reiner, DE (73) Titular: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, DE (74) Mandatar: Tatiana Simanenkova, "Invenție-MDV" S.A.	

(54) Remediu pentru protecția plantelor, procedeu de obținere a acestuia și procedeu de combatere a ciupercilor

(57) Rezumat:

1

2

5

10

Invenția se referă la domeniul
agriculturii, în special la remedii pentru
protecția plantelor, care conțin una sau
câteva substanțe active pe purtător
granulat sau peletat și sunt acoperite cu
membrană copolimeră din ceară,
precum și la procedeul de obținere a
acestora și în continuare, în acele
cazuri, când substanța activă posedă

acțiune fungică, la procedeul de combatere a ciupercilor nocive cu ajutorul acestor remedii.

Remediul pentru protecția plantelor, conform invenției, este constituit din purtător granulat sau peletat, acoperit cu un strat din una sau câteva substanțe active, și membrană din ceară copolimeră, care conține 75...90% de masă etilenă și 10...25% de masă acid α -olefinonesaturat mono- sau dicarboxilic cu 3...8 atomi de carbon și are indicele topiturii de la 1

până la 600, măsurat la 160°C cu încărcătura de 3,187 N sau la 190 ° C cu încărcătura de 21,182 N, iar acidul mono- sau dicarboxilic parțial sau complet poate fi prezentat în formă de săruri cu ioni de metal alcalin, ioni de amoniu sau amestecurile lor.

MD B

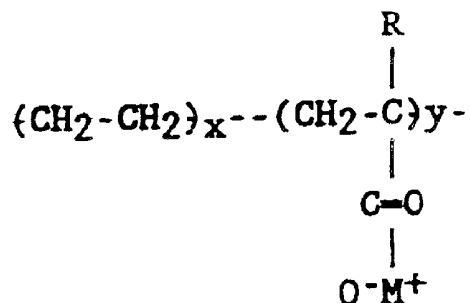
3

Descriere: Prezenta invenție se referă la un remediu granulat sau peletat, care conține una sau câteva substanțe active pentru protecția plantelor în compoziție cu purtător și acoperite cu membrană copolimeră din ceară, obținută din etilenă și din acid mono- sau dicarboxilic α -olefinonesaturat cu 3-8 atomi de carbon, precum și la un procedeu de obținere a lui și în continuare, în acele cazuri, când substanța activă posedă acțiune fungicidă, la un procedeu de combatere a ciupercilor nocive cu ajutorul acestui remediu.

Este cunoscută metoda fixării substanțelor active pentru protecția plantelor cu ajutorul polimerilor de acoperire pe purtător solid, care constă în aceea că eliberarea substanței active are loc doar treptat, și astfel ea poate manifesta acțiunea sa în decursul unei perioade îndelungate de timp (așa-numita compoziție cu degajare întârziată).

În cererea internațională WO-92/17424 (I) este descrisă o compoziție de remedii de protecție a plantelor cu o acoperire polimerică subțire și procedeul de obținere a ei.

Acoperirea se depune deasupra purtătorului granulat sau peletat cu substanțe active, de exemplu, îngrășămintă sau îngrășămintă în combinație cu un pesticid. Acoperirea este formată din polimeri carboxilați insolubili în apă, obținând deasupra granulelor o peliculă subțire din polimeri carboxilați neutralizați cu legături covalente care se caracterizează prin formula:



în care Y alcătuiește de la aproximativ 0,1 până la 30 % mol.; R ales din grupa care conține hidrogen, grupa etilică sau metilică; M^+ este ales din grupa care conține amoniu, cationii aminei și cationii metalului, cationii metalului sunt aleși din grupa

MD C2

4

care conține plumb, stibiu, zinc, staniu și grupa IA, IB, IIA, IIB a sistemului periodic Mendeleev.

Se revendică de asemenea un procedeu de prelucrare a semințelor și plantelor cu remediul obținut.

- 5 Compoziția de remedii propusă pentru protecția plantelor are dezavantajul manifestării tendinței puternice de lipire, ca urmare compoziția își pierde fluiditatea, de asemenea și conținutul relativ mare de polimer în compoziții.

- 10 Reieșind din cele expuse mai sus, la baza invenției a fost pusă problema creării compoziției de substanțe active pentru protecția plantelor, care nu ar avea proprietățile negative indicate.

- În conformitate cu aceasta au fost create remedii granulate sau peletate, care conțin una sau câteva substanțe active pentru protecția plantelor în compoziție cu purtător și
15 acoperite cu membrană din ceară copolimeră, preparate din etilenă și acidul α -olefinonesaturat, mono- sau dicarboxilic cu 3-8 atomi de carbon, precum și procedeul de obținere a lor și, în continuare, în acele cazuri, când substanța activă posedă acțiune fungicidă, procedeul de combatere a ciupercilor nocive cu ajutorul acestor remedii.

- 20 În afară de aceasta, au fost elaborate procedee de obținere și de utilizare a acestor remedii, care conțin substanța activă fungicidă pentru protecția plantelor, pentru combaterea ciupercilor nocive.

 În calitate de substanțe active pentru protecția plantelor se pot folosi substanțele, care posedă acțiune fungicidă, ierbicidă, insecticidă și de reglare a creșterii.

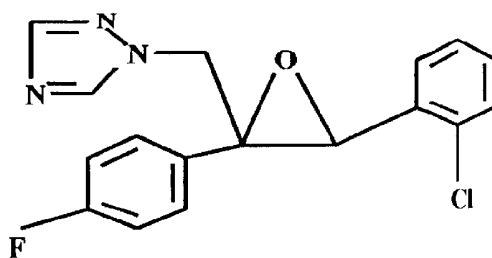
- 25 Pentru utilizare în calitate de substanțe active fungicide pentru protecția plantelor se potrivesc: tridemorf (2,6-dimetil-4-tridecilmorfolin), fenpropimorf (4-(2-metil-3-[4-terț-butilfenil]propil)-2,6-dimetilmorfolin), înainte de toate izomerul lui, în care grupele metilice în inelul morfolinic se află în poziția -cis unul față de altul, fenpropidină (N-[3-(4-terț-butilfenil)-2-metilpropil]piperidină).

MD C2

5

Compozența fenpropimorfă poate fi reprezentată în două forme stereoizomere, totodată este preferabil cis-izomerul. Invenția include remediile, care conțin izomeri puri ai compusului fenpropimorf, înainte de toate cis-izomerul și compușii, care conțin amestec de izomeri.

- 5 În afară de cele indicate mai sus, în calitate de substanțe fungicidactive pentru protecția plantelor se pot utiliza: (+)-cis-1-(4-clorfenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol, metsulfovax, ciprodinil, metil-(E)-2-{2-[6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil}-3-metoxiacrilat și substanțele azole active N-propil-N-[2-(2,4,6-triclorfenoxi)etil]imidazol-1-carboxamida(procloraza), (Z)-2-(1,2,4-triazol-1-il-metil)-
10 2-(4-fluorfenil)-3-(2-clorfenil)-oxiran (epoxiconazol) cu formula



- 1-butil-1-(2,4-diclorfenil)-2-(1,2,4-tiazol-1-il)etanol (hexaconazol), 1-[(2-clorfenil)metil]-1-(1,1-dimetil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)etanol, 1-(4-fluorfenil)-1-(2-fluorfenil)-2-(1,2,4-triazol-1-il)etanol (fluortriafol), (RS)-4-(4-clorfenil)-2-fenil-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il-metil)-butironitril, 1-[(2RS, 4RS; 2RS, 4SR)-4-brom-2-(2,4-diclorfenil)-tetrahidrofurfuril]-1H-1,2,4-triazol, 3-(2,4-diclorfenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)chinazolin-4-(3H)-on, (RS)-2,2-dimetil-3-(2-clorbenzil)-4-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-3-ol, bitertanol, triadimefon, triadimenol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, etaconazol, fluchinconazol, imibenconazol, propiconazol, flusilazol, tebuconazol, imazalil, penconazol, tetraconazol, triflumizol, metconazol, fenbuconazol, triticonazol.

- Preferabil substanțele fungicidactive pentru protecția plantelor se referă la grupa, care include tridemorul, fenpropimorful, fenpropidina, substanța activă azolă,
25

MD C2

6

totodată în remediile conform invenției pot fi prezentate una sau câteva substanțe active din grupa, care include: tridemorful, fenpropimorful și fenpropidina.

La substanțele active preferabile din grupa celor azole se referă: proclorază, epoxiconazol, hexaconazol, ciproconazol, difenoconazol, propiconazol, flusilazol, diniconazol, triticonazol și tebuconazol, totodată prioritate deosebită se dă utilizării epoxiconazolului.

Substanțele active pentru protecția plantelor pot fi prezentate de asemenea sub forma sărurilor lor sau complexilor de metale. Remediile obținute pe această cale de asemenea se includ în volumul invenției.

Obținerea sărurilor se realizează prin reacții de schimb cu acizii, de exemplu, acizii hidrogenohalogenai, astfel ca acidul fluorhidric, clorhidric, bromhidric sau iodhidric sau cu acidul sulfuric, fosforic, azotic sau cu acizii organici, astfel ca acidul acetic, trifluoracetic, tricloracetic, propionic, glicolic, lactic, succinic, citric, benzoic, cinamic, oxalic, formic, benzolsulfonic, p-toluolsulfonic, metansulfonic, salicilic, p-aminosalicilic sau acidul 1,2-naftalindisulfonic.

Complecșii de metale pot conține selectiv numai una sau câteva substanțe active pentru protecția plantelor. Este posibilă de asemenea obținerea unor astfel de complecși de metal, care conțin aceste substanțe active sub forma amestecurilor lor.

Complecșii de metale se obțin din molecula organică, care stă la bază, și cea neorganică sau sarea organică a metalului, de exemplu, halogenii, nitrații, sulfatii, fosfații, acetatii, trifluoracetații, tricloracetații, propionații, tartrații, sulfonații, salicilații, benzoații, metalelor subgrupe principale a grupei a doua, astfel ca calciu și magneziu, și a subgroupelor principale ale grupelor a treia și a patra, astfel ca aluminiu, plumb și staniu, precum și a subgroupelor secundare ale grupelor de la prima la a opta, astfel ca crom, mangan, fier, cobalt, nichel, cupru sau zinc. Preferabile sunt elementele subgroupelor secundare ale perioadei a patra și în primul rând cuprul. Totodată metalele se pot prezenta cu valență diferită caracteristică lor. Complecșii de metale pot conține în calitate de liganzi una sau câteva componente organice ale moleculei.

Combaterea ciupercilor nocive cu ajutorul remediilor fungicide este rațional de efectuat în modul următor:

MD C2

7

O cantitate de mediu fungicid, care posedă activitate fungicidă se introduce în sol sau pe suprafața lui și pe această cale se acționează asupra semințelor însămânțate în sol sau unei astfel de acțiuni se supun plantele, care se dezvoltă din ele, respectiv puieții.

- 5 Datorită degajării lente, treptate a substanțelor active norma acestei degajări a substanțelor active în sol se poate regla astfel, ca în cazul utilizării substanțelor fungicidactive pentru protecția plantelor, să fie posibilă asigurarea protecției eficiente de la contaminarea cu ciuperci în decursul întregii perioade de vegetație. Asimilarea substanțelor active are loc permanent prin sistemul radicular, în acel volum, în care se
10 realizează eliberarea uniformă a substanțelor active din compoziția conform invenției, și apoi are loc repartizarea uniformă a substanțelor active în plante.

În comparație cu metodele de irigare cu substanțe active pentru protecția plantelor larg practicate în combaterea ciupercilor procedeul conform invenției asigură obținerea următoarelor priorități.

- 15 Datorită introducerii unice a compoziției substanțelor active conform invenției în sol, efectuată preferabil odată cu înfundarea semințelor, respectiv cu răsădirea puieților, poate fi asigurată protecția eficientă a plantelor de bolile de ciuperci practic în decursul întregii perioade de vegetație.

- 20 Ca urmare decade necesitatea irigațiilor repetate practicate până în prezent, a culturilor în creștere, ceea ce permite a micșora esențial cheltuielile de muncă.

Datorită utilizării substanțelor active pentru protecția plantelor sub forma compozițiilor conform invenției se micșorează consumul substanțelor active, necesar pentru prelucrare.

- 25 La utilizarea procedeului conform invenției poate decade necesitatea dezinfectării materialului semincer.

O particularitate esențială a prezentei invenții este aceea că substanțele active pentru protecția plantelor sunt prezentate sub formă de compoziții cu degajare întârziată, treptată a substanțelor active. Datorită degajării reglate a substanțelor active apare posibilitatea ca prin introducerea în sol a remediilor fungicide, conform

MD C2

8

invenției, să se asigure o protecție eficientă a plantelor de cultură de contaminare cu ciuperci pe parcursul întregii perioade de vegetație.

O astfel de compoziție se pregătește sub formă de produs granulat în membrană din contul depunerii substanțelor active mai întâi pe purtătorii solizi de formă granulată, apoi granulele obținute, care conțin substanțele active, se acoperă cu membrană din
5 substanțe respective, datorită cărora are loc degajarea întârziată, reglată a substanțelor active.

Purtători solizi acceptabili pentru granulatul în membrană sunt pământuri mineralizate, ca de exemplu: silicagel, acizii siliciului, kieselgur, silicați, talc, caolin, calcar, var, cretă lios, lut, dolomit, sulfat de calciu și de magneziu, oxid de magneziu,
10 materiale sintetice mărunțite, îngrășăminte cum de exemplu, sulfat de amoniu, fosfat de amoniu, nitrat de amoniu, ureea, cum de exemplu crotonilidendiureea, izobutilidenureea și produse de origine vegetală, ca de exemplu, făina grăunțoaselor, făina de porumb, făina de scoarță de copac, făina de lemn și făina de coajă de nucă, șrot de porumb, praf de celuloză. Dintre purtătorii indicații utilizare preferabilă o au
15 îngrășămintele. Preferabil în calitate de purtător se utilizează îngrășămintele granulate sau peletate, și anume, în primul rând acele dintre ele care conțin fosfat.

Dimensiunile boabelor de material granulat constituie de la 0,1 până la 10 mm, preferabil de la 0,5 la 8 mm, în primul rând de la 1 la 6 mm.

Depunerea substanțelor active pe purtători se realizează, de regulă, prin metoda depunerii cu ajutorul emulsiilor de felul ulei-în-apă, concentrate de emulsii, emulsii
20 suspensionate, concentrate suspensionate sau sub formă de soluții cu utilizarea solvenților organici sau preferabil a soluțiilor apoase.

În cazul folosirii substanțelor active preferabilă este utilizarea emulsiei de tipul ulei-
25 în-apă, concentratele emulsionate sau soluțiile indicate mai sus.

Depunerea substanțelor active se realizează, de exemplu, în instalațiile cu strat pseudofluidizat sau în instalațiile de tip tambur sau cu discuri, în care prin metoda udării se formează purtătorul granulat, în cazanele perforate cu alimentare reglată a agenților de uscare, preferabil a aerului sau prin metoda suspensionării cu aer. De

MD C2

9

regulă depunerea și uscarea se execută în intervalul de temperaturi de la 10°C la 110°C.

Apoi purtătorul care conține substanța activă depusă se acoperă cu membrana din substanțe de acoperire respective, destinate degajării reglate a substanțelor active din materialul granulat în membrană, pentru care se utilizează dispersiile apoase din ceară cu conținut de 5...40% mas. ceară pe bază de copolimer de etilenă, care constă din 10...25% mas. acid α -olefinonesaturat mono- sau dicarboxilic cu 3-8 atomi de carbon și 75...90% mas. etilenă, valoarea indicelui topiturii (IT) a căruia, măsurat la 190°C și cu încărcătura de 21,182N, constituie de la 1 la 600, preferabil de la 5 la 500, în primul rând de la 15 la 300, sau valoarea IT a căruia, măsurat la 160°C și 3,187N, constituie de la 1 la 600, 0,1...5% mas. hidroxid al metalului alcalin, amoniac, alcanolamina sau dialcanolamina și amestecurile lor și apă pentru obținerea volumului de 100%.

Copolimerii etilenei utilizați pentru pregătirea dispersiei de ceară conțin 10...25% mas., preferabil 15...24% mas. acizi α -olefinonesaturați mono- sau dicarboxilici cu 3...8 atomi de carbon, din numărul cărora se pot numi, de exemplu, acidul acrilic, acidul metacrilic, acidul cromatic, acidul maleic, acidul fumaric și acidul itaonic. Preferabil între ei sunt acidul metacrilic și în primul rând acidul acrilic și amestecurile lor.

Ceara din copolimerii etilenei conform invenției se caracterizează prin indice special al fluidității topiturii sau prin indicele topiturii (IT). IT determină cantitatea topiturii polimerice în grame, care la o anumită temperatură se poate trece prin duza de dimensiuni respective cu aplicarea anumitor forțe (încărcătură). Determinarea indicilor topiturii (unități IT) se realizează conform următoarelor standarde, care sunt identice: ASTM D 1238-65T, ISO R 1133-1696 (E) sau DIN 53 735 (1970).

În afară de aceasta, dispersiile de ceară conțin în majoritatea cazurilor baze, și anume, de regulă, 0,1...5% mas., preferabil 1...3% mas. hidroxid al metalului alcalin, preferabil hidroxid de caliu sau hidroxid de sodiu, amoniac, mono-, di- sau trialcanolamina cu 2...18 atomi de carbon în radicalul hidroxi-alchilic respectiv, preferabil cu 2...6 atomi de carbon, sau amestecuri ale alcanolaminelor indicate sau

MD C2

10

dialchilmonoalcanolamina cu 2...8 atomi de carbon în radicalul alchil și hidroxi alchil respectiv sau amestecurile lor. În calitate de amine se pot numi, de exemplu dietanolamina, trietanolamina, 2-amino-2-metilpropanol-(1) sau dimetiletanolamina. Preferabil se utilizează amoniacul.

5

Datorită prezenței în dispersia de ceară a unei anumite cantități de baze, grupele carbonoacide în ceara copolimeră cel puțin parțial sunt reprezentate sub forma sărurilor lor. Preferabil 50...90% din aceste grupe, înainte de toate 60...85% sunt neutralizate.

10

În componența stratului de acoperire se pot introduce componentele suplimentare, destinate reglării degajării substanțelor active. La acestea se referă printre altele substanțele solubile în apă, cum ar fi de exemplu, polietilenglicolii, polivinilpirolidona, copolimerii cu compoziția polivinilpirolidonă-polivinilacetat. Cantitatea lor reprezintă de exemplu 0,1...5% mas., preferabil 0,1...3% mas., față de substanța membranei.

15

Depunerea stratului de acoperire este rațional de efectuat prin depunerea soluțiilor, dispersiilor sau emulsiilor substanțelor indicate ale membranei, dizolvate în solvenți organici sau în apă.

20

Preferabil se utilizează suspensia sau emulsia apoasă a substanței de acoperire, conținutul de substanță polimeră în care alcătuiește prioritar de la 0,1 până la 50% mas., înainte de toate de la 1 până la 35% mas. Pentru optimizarea procesului prelucrării se pot introduce, în plus adaosuri ale altor substanțe auxiliare secundare, astfel, în special, ca de exemplu SSA, substanțe solide astfel ca talc și/sau stearat de magneziu.

25

La cei mai preferați se referă dispersia de ceară, care conține de la 5 până la 40% mas. ceară din copolimerii etilenei, de la 0,1 până la 5% mas. amoniac și de la 55 până la 94,9% mas. apă, sau respectiv, care constă din aceste componente, în plus ceara din copolimerii etilenei este formată pe baza a 75...90% mas. verigi etilenice și

MD C2

11

10...25% mas. verigi ale acidului

α -olefinonesaturat mono- sau dicarboxilic cu 3...8 atomi de carbon.

Polimerii de acoperire utilizați conform invenției sunt cunoscuți sau se pot obține cu ajutorul procedeelor cunoscute (DE-A 34 20 168; EP-A 201 702; US-A 5 206 279).

După cum se indica mai sus, depunerea membranei se poate realiza, de exemplu, în instalațiile cu strat pseudofluidizat sau în aparate de tip tambur sau cu discuri, în care prin metoda udării se formează purtătorul granulat, în cazanele perforate cu alimentare reglată a agenților de uscare sau prin metoda de aerosuspensionare.

Preferabil se lucrează în regimul de temperaturi de la 10 până la 110°C.

Remediile fungicide astfel obținute și acoperite cu membrană se pot utiliza ca atare conform invenției în lupta cu ciupercile nocive prin degajarea reglată a substanțelor active.

Anumite priorități se pot obține de asemenea în acel caz, când pe suprafața exterioară a acestor remedii suplimentare se aplică un strat de substanțe active. Remediile obținute conform acestui procedeu asigură încă o posibilitate a degajării treptate reglate a substanțelor

active, în plus anume aceste substanțe active, depuse pe suprafața stratului de acoperire, joacă un rol important în acțiunea inițială asupra plantelor, concentrată pentru un anumit scop. Se poate dovedi și raționalitatea depunerii încă a unui strat de acoperire datorită căruia se asigură posibilitatea suplimentară de a regla degajarea întârziată a substanțelor active.

De rând cu tehnica aplicării membranei descrisă mai sus există un alt procedeu de obținere a remediilor, conform invenției, care prezintă anumite priorități, sub formă de compoziții cu degajare întârziată a substanțelor active, care constă în aceea că substanțele active intră în matricele respective, din care substanțele active se eliberează treptat, totodată acest proces se poate regla. În calitate de matrice se poate folosi de exemplu materialul utilizat pentru membrană. Acest procedeu este rațional în modul următor de executare: la început substanțele active se dizolvă sau se dispersează în soluție sau dispersie de material de acoperire, iar apoi această

MD C2

12

compoziție similar modului descris mai sus se aplică pe purtător. Datorită acestui fapt se asigură repartizarea uniformă a substanțelor active în stratul de acoperire. De regulă degajarea substanțelor active din aceste compoziții se reglează prin intermediul difuziei.

- 5 Remediile fungicide conțin, de regulă, de la 0,01 până la 95% mas., preferabil de la 0,05 la 90% mas., substanțe active pentru protecția plantelor.

 Normele consumului substanțelor active în funcție de efectul dezirabil, constituie de la 0,02 la 5 kg/ha, preferabil de la 0,05 la 3 kg/ha. Totodată, raportul substanțelor active în amestecul fungicid bicomponent constituie, de regulă, de la 50:1 la 1:10,
10 preferabil de la 20:1 la 1:5, înainte de toate de la 10:1 la 1:2.

 Remediile fungicide se deosebesc excepțional prin eficiență înaltă împotriva unui spectru larg de ciuperci fitopatogene, înainte de toate care se referă la clasa *Ascomycetes* și *Basidiomycetes*.

 Un rol deosebit de important îl joacă ele în procesul de combatere a numeroaselor
15 ciuperci nocive, care contaminatează diferite plante de cultură, astfel ca grăunțoasele, de exemplu grâu, secară, orz, ovăz, orez, raps, sfeclă de zahăr, porumb, soia, cafea, trestie de zahăr, plantele decorative și culturile legumicole, astfel ca castraveții, boboasele și bostănoasele. Fungicidele, care conform invenției se utilizează cu mult succes pentru combaterea ciupercilor, care contaminatează culturile grăunțoase.

20 Folosirea acestor remedii este rațională prin introducerea lor în sol sau aplicarea pe suprafața arăturii, fiind astfel posibil de influențat asupra semințelor însămânțate în sol, sau de supus unei astfel de acțiuni plantele în dezvoltare din semințe, respectiv puieții. Introducerea remediilor fungicide și semănatul semințelor, respectiv săditul puieților se poate realiza separat, totodată introducerea remediilor fungicide se poate efectua
25 atât până la cât și după semănatul semințelor, respectiv până la și după săditul puieților.

 Cea mai preferabilă este introducerea compoziției substanțelor active pentru protecția plantelor concomitent cu semănatul materialului semincer, respectiv cu săditul puieților.

30 În continuare invenția se explică mai detaliat în exemple.

MD C2

13

A. Exemple de compoziții conform invenției

α) Utilizând în calitate de substanță activă epoxiconazol se pregătea concentratul în suspensie cu următoarea compoziție:

500 g/L epoxiconazol,

30 g/L polimer-bloc cu nucleul polipropilenoxidic, care are masa molară circa 3250, pe care este altoit cu masa moleculară circa 6500 etilenoxidul în calitate de dispersator (firma BASF, DE)

20 g/L - sarea de sodiu a produsului condensării acidului fenolsulfonic, ureei și formaldehidei în calitate de dispersator (firma BASF, DE) și restul apă până la atingerea

volumului de 1 L. Compozițiile lichide ale epoxiconazolului, care se folosesc în exemplele de mai jos se obțin prin diluarea acestui concentrat în suspensie cu cantitatea respectivă de apă.

β) Utilizând în calitate de substanță activă fenpropimorf se pregătea emulsia de tipul ulei-în- apă cu următoarea compoziție:

200 g/L fenpropimorf

37 g/L p-izononilfenol eterificat cu verigile 8 etilenoxide în calitate de emulgator (firma BASF, DE)

87,5 g/L amestec (masă) din acid 2-etilhexanic și p-izononilfenol eterificat cu verigile 7 etilenoxide (în raport de 1:1) în calitate de emulgator (firma BASF, DE) și restul apă până la atingerea volumului de 1 L.

Exemplul 1

a) Depunerea epoxiconazolului pe îngrășămintele de nitrofosfat.

Pe 4 kg îngrășămintă de nitrofosfat (îngrășământul Nitrofosca® 20-20-0, firma BASF) cu dimensiunea boabelor în limitele 2-3,5 mm și cu densitatea aparentă 1050 g/L în instalația cu strat pseudofluidizat pentru depunerea acoperirii (Aeromatic-Coater MP 1) cu ajutorul duzei se depunea soluție obținută conform (α) din 3,0 g epoxiconazol, apoi particulele de îngrășământ obținute se uscau. Temperatura aerului affluent în instalația cu strat pseudofluidizat pentru aplicarea acoperirii constituia la depunere și uscare 39°C.

MD C2

14

b) Depunerea substanței de acoperire.

În calitate de substanță de acoperire se utiliza dispersia de ceară, care conținea
5 27% mas. copolimer cu compoziția etilenă-acid acrilic (20% mas. acid acrilic și 80%
mas. etilenă), 3,68% mas. soluție de amoniac (25% mas.), 0,20% mas. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ și
69,10% mas. apă. Amestecul din 740 g ale acestei dispersii de ceară și 100 ml apă în
instalația cu strat pseudofluidizat pentru aplicarea acoperirii cu ajutorul duzei în
decurs de 70 min la temperatura aerului fluent 39...42°C se depunea pe 3,8 kg
10 îngrășământ granular, acoperit după cum se indică în a) cu un strat de epoxiconazol și
încălzit până la 40°C. Apoi încă timp de 10 min, continuând alimentarea cu aer la
temperatura de 39...42°C, se efectua uscarea ulterioară. Cota parte a stratului de
acoperire pe îngrășământul acoperit cu membrană, obținut după uscare constituia 5%
mas. față de masa totală a materialului granulat acoperit.

15 Exemplul 2

Se lucra similar exemplului 1b), însă cu acea diferență că în calitate de substanță de
acoperire prin metoda depunerii se aplicau 4,89 kg dispersie apoasă pe 12 kg
îngrășământ granulat, acoperit cu un strat de epoxiconazol, după cum se arată în
exemplul 1a), la temperatura aerului fluent și de retragere în intervalul 45...48°C, în
20 plus timpul total consumat pentru depunere și uscare ulterioară constituia 175 min.
Masa stratului de acoperire constituia 10% mas. față de îngrășământul granulat în
membrană obținut după uscare.

Exemplul 3

Se lucra similar modului, după cum se descrie în exemplul 1b), însă cu acea
25 diferență că la temperatura aerului fluent și de retragere de 44...45°C se depunea
dispersia de ceară în cantitate care depășea de 3 ori cantitatea indicată în exemplul
1b), totodată timpul total consumat pentru depunere și uscare ulterioară constituia
200 min. Masa stratului de acoperire constituia 15% mas. față de îngrășământul
granulat în membrană obținut după uscare.

30 Exemplul 4

MD C2

15

a) Depunerea fenpropimorfului pe îngrășămintele nitrofosfate.

Pe 4 kg îngrășămintă de nitrofosfat (îngrășământul Nitrofosca® 20-20-0, firma BASF) cu dimensiunile boabelor în limitele 2-3,5 mm în instalația cu strat pseudofluidizat pentru depunerea acoperirii (Aeromatic-Coater MP 1) cu ajutorul duzei se depuneau 20 g fenpropimorf (conform β, mai sus) în decurs de aproximativ 11 min la temperatura aerului afluent de 60°C.

b) Depunerea substanței de acoperire.

În calitate de substanță de acoperire se utiliza dispersia de ceară, care conține 27% mas. copolimer cu compoziția etilenă-acid acrilic (20% mas. acid acrilic și 80% mas. etilenă), 3,68% mas. soluție de amoniac (de 25% mas.), 0,20% mas. Na₂S₂O₅ și 69,10% mas. apă. Amestecul din 713 g de această dispersie de ceară și 96 ml apă în instalația pentru depunerea acoperirilor cu strat pseudofluidizat cu ajutorul duzei. În decurs de 62 min la temperatura aerului afluent de 40...42°C se depunea pe 3,8 kg îngrășământ granulat, acoperit după cum se indică mai sus în a) cu un strat de fenpropimorf (conform β) și încălzit până la 45°C. Apoi timp de 5 min, continuând alimentarea cu aer la temperatura 40...42°C, se efectua uscarea ulterioară. Cota parte a stratului de acoperire în îngrășământul granulat acoperit cu membrană, obținut după uscare constituia aproximativ 5% mas. față de masa totală a materialului granulat acoperit.

Exemplul 5

Se lucru similar modului cum se descrie în exemplul 4b), însă cu acea diferență că în calitate de substanță de acoperire prin metoda depunerii se aplicau 1,428 kg dispersie de ceară pe 3,4 kg de îngrășământ granulat, acoperit conform exemplului 4a) cu un strat de fenpropimorf la temperatura aerului afluent și de retragere 44...45°C, totodată consumul total de timp pentru depunerea și uscarea ulterioară constituia 125 min. Cota parte a stratului de acoperire constituia aproximativ 10% mas. față de îngrășământul granulat acoperit cu membrană obținut după uscare.

Exemplul 6

MD C2

16

Se lucra similar exemplului 4b), însă cu acea diferență că la temperatura aerului
afluent și de retragere 44...45°C 2,142 kg dispersie de ceară se aplică prin metoda
depunerii pe 3,4 kg îngrășământ granulat, acoperit conform exemplului 4a) cu un strat
de fenpropimorf, totodată consumul total de timp pentru depunerea și uscarea
5 ulterioară constituia 190 min. Cota parte a stratului de acoperire constituia 15% mas.
față de îngrășământul granulat acoperit cu membrană.

Exemplul 7

Similar exemplelor 1a) și 4a) pe 3,8 kg îngrășământ granulat NP 20-20-0 cu
ajutorul a două duze separate concomitent se depuneau două soluții de substanțe
10 active. Una din soluții conținea 2,5 g epoxiconazol (conform α), iar cealaltă - emulsia
apoasă de tipul ulei-în-apă din 15 g fenpropimorf. După uscare materialul granulat
prelucrat astfel se acoperea prin metoda depunerii din exemplele 1b), respectiv 4b) cu
740 g dispersie de ceară descrisă în exemplele indicate, totodată temperatura aerului
afluent era egală cu 45°C, iar consumul total de timp la depunerea acoperirii
15 constituia 62 min.

Exemplul 8

La 740 g dispersie de ceară descrisă în exemplul 1b) se adăugau la agitare 15 g
fenpropimorf în stare pură și se repartizau uniform în această dispersie. Cu
20 compoziția obținută se acopereau, după cum se arată în exemplul 1b), 3,8 g
îngrășământ granulat NP-20-20-0 (temperatura aerului afluent 45°C, timpul depunerii
acoperirii 52 min).

Exemplul 9

Se lucra analogic modului descris în exemplul 8, doar cu acea diferență că în loc de
25 15 g fenpropimorf în stare pură se utilizau 2,5 g epoxiconazol (conform α).

Exemplul 10

Se lucra analogic modului descris în exemplul 8, doar cu acea diferență că
concomitent cu fenpropimorful în stare pură (15 g) în dispersia de ceară suplimentar
se introduceau la agitare 2,5 g epoxiconazol (conform α).

Exemplele 11-16

MD C2

17

Testările în exemplele 11-16 se realizau analogic exemplelor 1, 2, 4, 5 și 7 folosind 3,8 kg îngrășământ granulat NP 20-20-0 în fiecare din ele respectiv, însă cu acea diferență că în locul dispersiei de ceară descrise mai sus se utiliza dispersia apoasă polimeră (tip Acronal[®], firma BASF), care constă din 60% mas. apă și 40% mas.

5 copolimer al metilmetacrilatului și

n-butilacrilatului (1:1). Cantitățile folosite în fiecare testare și parametrii respectivi se prezintă în tabelul ce urmează. Temperatura aerului fluent în toate cazurile era egală cu 40...45°C.

Exemplul, nr.	Fenpropimorf sub formă de substanță pură [g]	Epoxiconazol conform (α) [g]	Acronal (de 40%)	Timpul depunerii
11	15	-	500 g	43 min
12	15	-	1000 g	82 min
13	-	2,5	500 g	43 min
14	-	2,5	1000 g	82 min
15	15	2,5	500 g	49 min
16	15	2,5	1000 g	87 min

10

Masa acoperirii în materialul granulat final constituia în exemplele 11, 13 și 15 câte 5% mas. respectiv, în exemplele 12, 14 și 16 câte 10% respectiv. În final produsul se purifică în instalația cu discuri cu talc de 0,25% mas.

Exemplele 17-22

15 Testările în exemplele 17-22 se realizau analogic exemplelor 11-16, însă cu acea diferență că depunerea substanțelor active se realiza nu separat, dar ele se introduceau la agitare în dispersia de acoperire utilizată, apoi cu ajutorul acestei dispersii se depunea acoperirea. Cantitățile folosite și ceilalți parametri respectivi rămăneau neschimbați.

Exemplele 23-24

20 Testările în exemplele 23 și 24 se efectuau similar exemplelor 11 și 13 respectiv, însă cu acea diferență că în calitate de purtător se foloseau 2,0 kg criblură de spumă de pietre cu dimensiunile boabelor 2,0...3,5 mm și cu densitatea aparentă 460 g/L.

MD C2

18

Datorită densității mici a criblurii de spumă de pietre masa acoperirii în produsul finit constituia în acest caz 10% mas.

Exemplele 25-30

Testele efectuate în exemplele 25-30 sunt similare celor descrise în exemplele
5 precedente, și anume: exemplul 25 este analogic exemplului 11, exemplul 26
exemplului 17, exemplul 27 exemplului 13, exemplul 28 exemplului 19, exemplul 29
exemplului 15 și exemplul 30 exemplului 21. Diferența constă doar în aceea că în
calitate de purtător în loc de 3,8 kg îngrășământ NP 20-20-0 se foloseau 1,8 g șrot de
porumb (produs al firmei Eurama S.A. (FR) tip Eu-Grit 8/10) cu dimensiunile
10 boabelor 2,0...3,15 mm și densitatea aparentă 450 g/L. În acest caz masa materialului
de acoperire ca urmare a densității aparente mai mici constituia 10% mas.
Temperatura aerului affluent era egală cu 50°C, iar consumul timpului pentru
depunere constituia de la 40 la 50 min. În final materialul granulat finit se prelucra cu
1% talc.

15

Exemplul 31

În același mod ca în exemplul 7 la început 3,8 kg de îngrășământ NP 20-20-0 cu
ajutorul a două duze separate se depuneau respectiv soluțiile din 7,5 g fenpropimorf
(conform β) 1,25 g epoxiconazol (conform α) în 38,75 g apă, apoi se producea
20 uscarea. După se acoperea cu o membrană din amestecul, care consta din 500 g
dispersie din produsul Acronal descrisă în exemplele 11-16, 5 g fenpropimorf
(conform β), și 0,83 g (conform α), apoi se efectua uscarea 45 min, temperatura
aerului affluent 45°C. În final pe suprafața exterioară a membranei se depuneau repetat
soluțiile de 2,5 g fenpropimorf (conform β), în 10,8 g apă și 0,42 g epoxiconazol
25 (conform α). Produsul finit conținea 5% mas. material de acoperire și substanțele
active se repartizau în felul următor: jumătate sub membrană, o treime în matricea
membranei și o șesime pe suprafața membranei.

Exemplul 32

MD C2

19

Testările în acest exemplu sunt similare celor din exemplul 31, însă cu acea diferență că în locul dispersiei din produsul Acronal se foloseau 740 g dispersie de ceară descrisă în exemplul

- 5 1b) (55 min, 50°C). Produsul conținea 5% mas. material de acoperire, iar repartizarea substanțelor era aceeași ca în exemplul 31.

Exemplul 33

Asemeni exemplului 31, însă cantitățile substanțelor active utilizate variaau în fiecare caz, astfel că repartizarea lor în produsul finit avea loc după următoarea schemă: o
10 treime de substanțe active se depunea sub membrană, iar două treimi erau peletate în materialul de acoperire.

Exemplul 34

Testările în acest exemplu se executau analogic exemplului 33, însă cu acea diferență că în calitate de material de acoperire se foloseau 740 g dispersie de ceară
15 conform exemplului 1b).

Exemplul 35

Testările în acest exemplu se realizau analogic exemplelor 31 și 33 respectiv, însă cu acea diferență că în calitate de purtător granulat în loc de îngrășământ se foloseau
20 1,8 kg șrot de porumb conform exemplelor 25-30. Ca urmare a densității aparente mai mici masa materialului de acoperire în produsul finit de asemenea constituia 10% mas. Substanțele active se repartizau astfel: două treimi sub stratul de acoperire, iar o treime peletată în acest strat.

B. Exemple de utilizare

- 25 Testele s-au efectuat pe culturi grăunțoase cu materialul granulat fungicid cu degajare întârziată a substanțelor active pentru combaterea ciupercilor, care contaminează plantele prin semințe sau pe calea aerului.

Materialul granulat fungicid cu degajare întârziată a substanțelor active se amestecă cu semințele de grâu de toamnă, soi Rector, reieșind din calculul 200 kg/ha de grâu
30 contaminat cu tăciunele zburător și mālura grâului; în unul și același rând cu ajutorul

MD C2

20

semănării concomitent se introduceau din calculul 100 kg/ha material granulat conform invenției. Cantitatea substanțelor active la un ha constituia 300 g fenpropimorf sau respectiv 50 g epoxiconazol, iar la utilizarea combinației ambelor substanțe active cantitatea lor constituia 125 g fenpropimorf și 25 g epoxiconazol (exemplul de folosire 1). La atingerea etapei de coacere completă a grâului (perioada de dezvoltare 89) se efectua numărarea spicelor contaminate de tăciunele zburător al grâului (*Ustilago tritici*) și mătura grâului și se determina eficiența materialului granulat fungicid prin calcularea randamentului Ebbot (0 - lipsa efectului, 100 - distrugerea completă a ciupercilor nocive). Rezultatele obținute se aduc în exemplul de utilizare 1.

Conform acestui procedeu, folosit pe materialul semincer de grâu, se lucra la semănatul orzului Beate și la introducerea materialului granulat fungicid cu degajare întârziată a substanțelor active. Totodată concomitent se semănau 200 kg/ha orz și se introduceau, din calculul 200 kg/ha, material granulat fungicid conform invenției. Cantitatea de substanțe active la un ha constituia 750 g fenpropimorf sau 125 g, respectiv, epoxiconazol, iar la folosirea combinației ambelor substanțe active cantitatea lor constituia 375 g fenpropimorf și 125 g epoxiconazol (exemplul de utilizare 2). La sfârșitul perioadei de înflorire a orzului (etapa de dezvoltare 69) se releva gradul de contaminare a plantelor cu făinarea cerealelor (*Erysiphe graminis*) și cu pirenofora (agent patogen *Pyrenophora teres*) în total și se determina eficiența acțiunii materialului granulat prin calcularea randamentului Ebbot. În exemplul de utilizare 2 se prezintă rezultatele acestei experiențe.

Exemplul 1

Combaterea tăciunelui zburător al grâului (*Ustilago tritici*) și măturii grâului (*Tilletia caries*) cu ajutorul materialului granulat acoperit cu membrană pe baza îngrășământului nitrofosfat (NP-îngrășământ) și a substanțelor active fungicide fenpropimorf și epoxiconazol la asimilarea lor de către plante prin sistemul radicular.

Prelucrarea	Genul materialului granulat	Consumul substanțelor active	Randamentul Ebbot al procedurii de combatere. Colectarea
-------------	-----------------------------	------------------------------	--

MD C2

21

		fungicide, g/ha	datelor la etapa coacerii complete a grâului (0 - 100)	
			<i>Ustilago tritici</i>	<i>Tilletia caries</i>
Martor fără material granulat	--	--	0	0
NP-îngrășământ	Fără membrană	--	0	0
NP-îngrășământ	Membrana din dispersie de ceară conform exemplului 1b)	--	0	0
NP-îngrășământ	Membrana din dispersie de ceară + fenpropimorf	300	90	66
NP-îngrășământ	Membrana din dispersie de ceară + epoxiconazol	50	100	100
NP-îngrășământ	Membrana din dispersie de ceară + epoxiconazol + fenpropimorf	25 125	100	100

Rezultatele dovedesc că la introducerea fenpropimorfului și epoxiconazolului granulați cu degajare întârziată a substanțelor active, la asimilarea lor de către plante prin sistemul radicular se obține randamentul 66...100% și astfel eficiența lor în
5 procedeul de combatere se poate aprecia ca de la înaltă până la foarte înaltă.

Exemplul 2

Combaterea făinării cerealelor (*Erysiphe graminis*) și agentului patogen *Pyrenophora teres* la orz, în sol deschis, cu ajutorul materialului granulat acoperit cu membrană pe baza îngrășământului nitrofosfat (NP-îngrășământ) și substanțelor active
10 fungicide fenpropimorf și epoxiconazol la asimilarea lor de către plante prin sistemul radicular.

Prelucrarea	Genul materialului granulat	Consumul substanțelor active fungicide, g/ha	Randamentul Ebbot al procedeului de combatere. Colectarea datelor la etapa coacerii complete a orzului (0 -100)	
			<i>Erysiphe graminis</i>	<i>Pyrenophora teres</i>

MD C2

22

Martor fără material granulat	--	--	0	0
NP-îngrășământ	Fără membrană	--	0	0
NP-îngrășământ	Membrana din dispersie polimeră conform exemplului 11	--	0	0
NP-îngrășământ	Membrana din dispersie polimeră + fenpropimorf	750	86	58
NP-îngrășământ	Membrana din dispersie polimeră + epoxiconazol	125	57	83
NP-îngrășământ	Membrana din dispersie polimeră + epoxiconazol + fenpropimorf	125 375	100	91

Din tabel este clar că folosirea fenpropimorfului și epoxiconazolului granulați cu degajare întârziată a substanțelor active la asimilarea lor de către plante prin sistemul radicular de asemenea asigură combaterea eficientă a agenților patogeni *Erysiphe graminis* și *Pyrenophora teres*, care se răspândesc prin aer. Combinația ambelor substanțe active asigură în acest caz un randament foarte înalt.

(57) **Revendicare (ări):** 1. Remediul pentru protecția plantelor, constituit din purtător granulat sau peletat, acoperit cu un strat din una sau câteva substanțe active, și membrană din ceară copolimeră, caracterizat prin aceea că ceara copolimeră conține 75...90% de masă etilenă și 10...25% de masă acid α -olefinonesaturat mono- sau dicarboxilic cu 3...8 atomi de carbon și are indicele topiturii de la 1 până la 600, măsurat la 160°C cu încărcătura de 3,187 N sau la 190°C cu încărcătura de 21,182 N, iar acidul mono- sau dicarboxilic parțial sau complet poate fi prezentat în formă de săruri cu ioni de metal alcalin, ioni de amoniu sau ioni de alcanolamoniu identici sau diferiți în calitate de cationi.

2. Remediul, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că în calitate de substanțe active se utilizează substanțe fungicide.

3. Remediul, conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că în calitate de substanțe fungicide se utilizează tridemorf și/sau fenpropimorf și/sau fenpropidin și suplimentar o altă substanță fungică.

4. Remediul, conform revendicării 3, caracterizat prin aceea că în calitate de substanță fungică suplimentară se utilizează substanță azolă activă.

MD C2

23

5. Remediu, conform revendicării 4, caracterizat prin aceea că substanța azolă activă este selectată din grupul care include proclorază, epoxiconazol, hexaconazol, ciproconazol, difenoconazol, propiconazol, flusilazol, tebuconazol, diniconazol, triticonazol.

5 6. Remediu, conform revendicărilor 1-5, caracterizat prin aceea că în calitate de purtător se utilizează îngrășământ granulat sau peletat.

7. Remediu, conform revendicării 6, caracterizat prin aceea că îngrășământul conține fosfat.

10 8. Procedeu de obținere a remediului conform revendicărilor 1-7, care include depunerea cerii copolimere pe purtătorul granulat sau peletat, acoperit cu un strat din una sau câteva substanțe active pentru protecția plantelor, caracterizat prin aceea că ceara copolimeră se depune în formă de dispersie care conține 5...40 % de masă de ceară copolimeră.

15 9. Procedeu, conform revendicării 8, caracterizat prin aceea că în calitate de dispersie de ceară se utilizează suspensia apoasă sau emulsia apoasă a cerii copolimere.

20 10. Procedeu de combatere a ciupercilor, care include utilizarea remediului fungicid, caracterizat prin aceea că în calitate de remediu fungicid se utilizează remediu, conform revendicărilor 1-7, care se introduce în sol sau se aplică pe suprafața arăturii în cantitatea, care asigură acțiunea fungică asupra semințelor inserate în sol sau asupra plantelor care se dezvoltă din acestea, respectiv asupra puieților.

25

(56) Referințe bibliografice: 1. WO-92/17424

Șef secție:

Examinator:

Redactor:

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 96-0237 (22) Data depozit: 07.12.1994	(85) Data fazei naționale PCT: 15.07.1996 (86) Data cererii PCT: PCT/EP94/04069; 07.12.1994
(30) Priorități recunoscute : (31) nr. : P 43 43 176.3 (32) data: 17.12.1993 (33) țara: DE (10)* (54) titlul: Compoziție în stare solidă a mijloacelor de protecție a plantelor îmbrăcată în înveliș Termeni caracteristici : compoziție solidă, mijloace de protecție a plantelor	
I. D O C U M E N T A R E IN LITERATURA TEHNICO - ȘTIINȚIFICE	
Lucrări consultate (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
II. D O C U M E N T A R E ÎN LITERATURA DE BREVETE DE INVENȚII	
Indicii clasificărilor de brevete : (51) Int. Cl. : A 01 N 25/26, 43/84, 43/653/(A01 N 43/84, 43/653, 25/26) (A01 N 43/653,25/26) M D Perioada :1993-1999 BEA Perioada : 1996-1999	
Brevete : n-au fost găsite Cereri publicate : n-au fost găsite Cereri nepublicate: n-au fost găsite Brevete: n-au fost găsite Cereri: n-au fost găsite	
Data 16.12.1999	Examinator Gușan Ala