



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46917

Kl. 45 I, 3/01
Kl. internat. A 01

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica*)

Mediolan, Włochy

Sposób stabilizowania preparatu owadobójczego zawierającego N-monometyloamid kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforylooctowego

Patent trwa od dnia 25 kwietnia 1961 r.

Pierwszeństwo: 28 kwietnia 1960 r. (Włochy)

Wynalazek dotyczy sposobu stabilizowania preparatów owadobójczych, zawierających N-monometyloamid kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforylooctowego. Sposoby wytwarzania N-monometyloamidu kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforylooctowego i środki pasożytoobójcze zawierające ten związek są opisane w polskim opisie patentowym nr 44723.

Związek ten posiada wysoką aktywność szkodnicobójczą, gdy stosuje się sam lub w postaci zdolnej do wytwarzania emulsji, jednakże w czasie przechowywania, zawartość substancji czynnej, może ulegać zmniejszeniu wskutek rozkładu, a co za tym idzie traci częściowo aktywność biologiczną podczas składowania. Zmniejszenie zawartości substancji czynnej z biegiem czasu nie jest tak wysokie, żeby mogło przeszkodzić w praktycznym stosowaniu, lecz stanowi znaczną stratę wartości produktu, której można korzystnie uniknąć. Rozkład substancji czynnej jest

bezpośrednio związany z temperaturą pomieszczenia, w którym produkt jest przechowywany.

Mechanizm rozkładu nie jest całkowicie jasny, lecz prawdopodobnie zachodzi reakcja izomeryzacji analogicznie do reakcji zachodzącej z innymi estrami fosforowymi (na przykład parathion), spowodowaną wzrostem temperatury.

Utworzony przez rozkład izomer S-metylowy ma bardzo małą aktywność biologiczną, około 50 razy niższą od nieprzekształconego izomeru O-metylowego.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że można otrzymywać preparaty zawierające N-monometyloamid kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforylooctowego, zdolne do tworzenia emulsji lub rozpuszczalne w wodzie, o dużej stabilności termicznej, przez stosowanie rozpuszczalników, nie zawierających grup hydroksylowych, takich jak węglowodory aromatyczne, ketony alifatyczne, ketony cykloparafinowe, octany pierwszorzędowych alkoholi, octany eteru glikolowego i estry trójalkilofosforowe.

Dane na następującej tablicy przedstawiają

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Franco Pinamonti

procent zmniejszenia się zawartości substancji czynnej (w stosunku do zawartości substancji czynnej w produkcie wyjściowym) w temperaturze 70°C w 20%-owych roztworach N-monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego (stężenie stosowano zwykle w ciekłych preparatach) w wyżej wymienionych rozpuszczalnikach.

Jako substancję porównawczą stosowano substancję czynną samą lub w roztworach w rozpuszczalnikach ogólnie stosowanych do pasożyto-bójczych produktów, zawsze w stężeniu 20%-owym, w tych samych warunkach doświadczalnych.

Oznaczenie zawartości substancji czynnej przeprowadzano metodą arsenometryczną, opublikowaną w „la Chimica e l'Industria“ (April 1960, Fusco, Placucci, Marchese and Losco), za pomocą której nie oznacza się produktów rozpadu.

Tablica

20% roztwory N-monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego w następujących rozpuszczalnikach	% zmniejszenia się wartości substancji czynnej oznaczonej arsenometrycznie po składowaniu przez 10 dni w temperaturze 70°C.
glikol dwuetylenowy	98,0
glikol propylenowy	91,5
alkohol benzyłowy	86,0
glikol trójetylenowy	84,0
metylocykloheksan	72,0
alkohol metylowy	70,0
„ amylowy	66,0
„ izoamylowy	62,0
„ izobutyłowy	56,0
„ m-butyłowy	55,5
2-metoksyetanol (metylocellosolve)	52,0
metyloizobutylokarbinol	32,0
alkohol dwuacetonowy	28,0
fosforan trójizobutyłowy	23,5
fosforan trój-n-propylowy	19,5
acetofenon	18,0
metylocykloheksanon	17,0
metyloamylketon	10,0
etyloamylketon	9,0
octan butylokarbitolu	8,0
octan metyloamylowy	8,0
octan butylo-cellosolve	6,0
fosforan trójetyłowy	5,0
keton metyloizobutyłowy	4,0
octan karbitolu	2,0
octan I-rzęd. amylu	2,0
cykloheksanon	2,0
kasylen (X)	0,5
octan cellosolve	0,5

95%-owy N-monometyloamid kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego 100,0

(X) Kasylen ma dodatnie działanie stabilizujące lecz nie może być stosowany sam jako rozpuszczalnik w preparatach, wskutek niedostatecznej rozpuszczalności aktywnej substancji w tym rozpuszczalniku w niskiej temperaturze.

Widoczne jest z tablicy, że podczas, gdy w wyżej opisanych warunkach, substancja czynna rozkłada się całkowicie w niektórych rozpuszczalnikach, inne rozpuszczalniki prawie całkowicie zatrzymują niepożądany rozkład substancji czynnej. Rozpuszczalniki zawierające grupy hydroksylowe nie mają dostrzegalnych właściwości stabilizujących, a gdy w rozpuszczalniku nie występuje grupa alkoholowa, zachodzi znaczne polepszenie trwałości substancji czynnej.

Obecnie można wytwarzać ciekłe preparaty zawierające wysokie stężenia N-monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego, których trwałość jest zapewniona nawet w warunkach długiego przechowywania.

W tych preparatach stosuje się wyżej wymienione rozpuszczalniki same lub w mieszaninach, w połączeniu z anionowymi lub nie-jonowymi czynnikami powierzchniowo-czynnymi, które działają jako środki emulgujące lub dyspergujące.

Próby na przechowywanie przeprowadzono z tymi preparatami przez trzymanie próbek w zamkniętych szlanych kolbach w temperaturze 50°C w ciągu 60 dni i więcej, po czym oznaczono zawartość substancji czynnej jak wyżej. Biologiczną aktywność oceniano przez stosowanie lokalne, używając jako owadów doświadczalnych, muchy domowe (wrażliwy gatunek, samice 5-dniowe) i obserwując stosunek śmiertelności w 20 godzin po traktowaniu.

Jako wskaźnik aktywności biologicznej próbek przed i po termicznym traktowaniu, użyty był otrzymany graficznie stosunek wartości LD 50 próbki poddawanej badaniu do próbki czystego N-monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego. Wyniki tych badań potwierdzają stabilizujące działanie rozpuszczalników całkowicie zgodne z wynikami stabilizacji roztworów, otrzymywanymi w próbach prowadzonych w temperaturze 70°C w ciągu 10 dni.

Stwierdzono także, że rozpuszczalniki o wysokim działaniu stabilizującym, można odpowiednio rozcieńczać tańszymi rozpuszczalnikami, które w związku z ich mniejszym działaniem ochronnym lub wskutek innych właściwości są nieodpowiednie do preparatów, bez znacznego obniżenia termicznej stabilności preparatów.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.
Przykład I. 20 g 95%-owego N-monometyloamid kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego rozpuszcza się w 78 g octanu cellosolve z 2 g nie-jonowego emulgatora, takiego jak produkt kondensacji tlenu etylenu z alkilofenolem lub kwasem tłuszczowym.

Preparat otrzymany poddany przyspieszonej próbie na stabilność w temperaturze 50°C w ciągu 60 dni dał wyniki następujące:

początkowa zawartość substancji czynnej	19,1%
zawartość substancji czynnej po 60 dniach w temperaturze 50°C	19,05%
początkowa aktywność biologiczna	95,2%
biologiczna aktywność po 60 dniach w temperaturze 50°C	95,1%

Przykład II. Następujący preparat wytworzono jak w przykładzie I:

95%-owy N-monometyloamid kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego	20%
ksylen	55%

anionowy środek powierzchniowo czynny z grupy składającej się z alkalicznych sulfonianów alkilo-arylowych	3,5%
---	------

nie-jonowy środek powierzchniowo-czynny z grupy składającej się z produktów kondensacji tlenu etylenu z kwasami tłuszczowymi lub alkilofenolami	1,5%
---	------

Otrzymano następujące wyniki w próbach na stabilność w temperaturze 50°C w ciągu 60 dni:

początkowa zawartość substancji czynnej	19,15%
zawartość substancji czynnej po 60 dniach w temperaturze 50°C	19,10%
początkowa aktywność biologiczna	95,5%
aktywność biologiczna po 60 dniach w temperaturze 50°C	95,2%

Przykład III. Następujący preparat wytwarza się jak w przykładzie I:

95%-owy N-monometyloamid kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego	20%
octan cellosolve	50%
octan n I-rzęd. amylu	25%

anionowy środek powierzchniowo-czynny z grupy składającej się z alkalicznych sulfonianów alkiloarylowych	5%
--	----

Otrzymano następujące wyniki z prób stabilności w temperaturze 50° w ciągu 60 dni:

początkowa zawartość substancji czynnej	19,1%
zawartość substancji czynnej po 60 dniach w temperaturze 50°C	19,02%
początkowa aktywność biologiczna	95,3%
aktywność biologiczna po 60 dniach w temperaturze 50°C	95,1%

Przykład IV. Następujący preparat wytwarza się jak w przykładzie I:

95%-owy N-monometyloamid kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego	20%
cykloheksanon	35%
ksylen	40%

nie-jonowy środek powierzchniowo-czynny, z grupy produktów kondensacji tlenu etylenu z alkilofenolami lub kwasami tłuszczowymi	5%
--	----

Otrzymano następujące wyniki prób na stabilność w temperaturze 50°C, w ciągu 60 dni:

początkowa zawartość substancji czynnej	19,02%
zawartość substancji czynnej po 60 dniach w temperaturze 50°C	19,01%
początkowa aktywność biologiczna	94,96%
aktywność biologiczna po 60 dniach w temperaturze 50°C	94,91%

Przykład V. Następujący preparat wytworzono jak w przykładzie I:

95%-owy monometyloamid kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego	20%
octan cellosolve	45%
ksylen	30%
anionowy środek powierzchniowo czynny	5%

Otrzymano wyniki prób na stabilność w temperaturze 50°C w ciągu 60 dni takiego samego rzędu wielkości jak podane w przykładach I i II.

Przykład VI. Wytworzono jak w przykładzie I następujący preparat:

95%-owy N-monometyloamid kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylowego	20%
octan cellosolve	40%
octan I-rzęd. amylu	35%
nie-jonowy środek powierzchniowo-czynny	5%

Otrzymano wyniki prób na stabilność w temperaturze 50°C w ciągu 60 dni tego samego rzędu wielkości jak w przykładach I i II.

Przykład VII. Następujący preparat wytworzono jak w przykładzie I.

95%-owy N-monometyloamid kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego	20%
octan karbitolu	75%
anionowy środek powierzchniowo-czynny	5%

Otrzymano wyniki prób na stabilność w temperaturze 50°C w ciągu 60 dni tego samego rzędu wielkości, jak podano w przykładach I i II.

Przykład VIII. Następujący preparat wytworzono jak w przykładzie I.

95%-owy N-monometyloamid kwasu	
0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego	20%
octan karbitolu	45%
ksylen	30%

anionowy środek powierzchniowo-czynny 5%

Otrzymano wyniki prób stabilności w temperaturze 50°C w ciągu 60 dni tego samego rzędu wielkości, jak podane w przykładach I i II.

Przykład IX. Następujący preparat wytworzono jak w przykładzie I.

95%-owy N-monometyloamid kwasu	
0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego	20%
cykloheksanon	30%
ksylen	45%
nie-jonowy środek powierzchniowo-czynny	2,5%
anionowy środek powierzchniowo-czynny	2,5%

Otrzymane wyniki prób na stabilność w temperaturze 50°C w ciągu 60 dni są tego samego rzędu wielkości, jak podane w przykładach I i II.

Przykład X. Następujący preparat wytworzono jak w przykładzie I:

95%-owy N-monometyloamid kwasu	
0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego	20%
cykloheksanon	20%
ksylen	55%
nie-jonowy środek powierzchniowo-czynny	2,5%
anionowy środek powierzchniowo-czynny	2,5%

Otrzymano wyniki prób na stabilność w temperaturze 50°C w ciągu 60 dni tego samego rzędu wielkości jak podano w przykładach I i II.

Przykład XI. Następujący preparat wytwarza się jak w przykładzie I:

95%-owy N-monometyloamid kwasu	
0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego	20%
octan I-rzęd. amylu	15%
cykloheksanon	60%
nie-jonowy środek powierzchniowo-czynny	2,5%
anionowy środek powierzchniowo-czynny	2,5%

Otrzymane wyniki prób na stabilność w temperaturze 50°C w ciągu 60 dni tego samego rzędu wielkości, jak podane w przykładach I i II.

Przykład XII. Skład preparatu wytworzonego jak w przykładzie I:

95%-owy N-monometyloamid kwasu	
0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego	20%
octan I-rzęd. amylu	60%
cykloheksanon	15%
anionowy środek powierzchniowo-czynny	2,5%
nie-jonowy środek powierzchniowo-czynny	2,5%

Wyniki otrzymane z prób na stabilność w temperaturze 50°C w ciągu 60 dni, były tego samego rzędu wielkości jak podane w przykładach I i II.

Przykład XIII. Następujący preparat wytworzono jak w przykładzie I:

95%-owy N-monometyloamid kwasu	
0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego	20%
ksylen	30%
metyloizobutyloketon	30%
octan cellosolve	15%
nie-jonowy środek powierzchniowo-czynny	2,5%
anionowy środek powierzchniowo-czynny	2,5%

Otrzymano wyniki prób na stabilność w temperaturze 50°C w ciągu 60 dni tego samego rzędu wielkości jak podane w przykładach I i II.

Przykład XIV. 30 g 95%-owego N-monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego z 1,5 g środka powierzchniowo-czynnego, takiego jak alkaliczny sulfonian alkiloarylowy i 1,5 g nie-jonowego środka powierzchniowo-czynnego wybranego z grupy produktów kondensacji tlenku etylenu z alkilofenolami lub kwasami tłuszczowymi, rozpuszcza się w mieszaninie rozpuszczalników, takiej jak 30 g cykloheksanonu i 37 g octanu cellosolve. Otrzymany preparat poddaje się przyspieszonej próbie na stabilność w temperaturze 50°C w ciągu 30 dni. Otrzymane wyniki podane są niżej w porównaniu z wynikami otrzymanymi dla preparatu zawierającego rozpuszczalnik hydroksylowy taki jak 2-metoksytetanól zamiast wymienionego rozpuszczalnika cykloheksanon — octan cellosolve.

	Pozostała stężość substancji czynnego	Zawartość czynnego składnika po 30 dniach	Procent zmniejszenia zawartości substancji czynnego
Preparat według przykładu XIV	28,60%	27,46%	3,98
preparat z 2- metoksytetanolem	28,70%	19,90%	30,60

Przykład XV. Według sposobu z przykładu XIV wytwarza się następujący preparat:

95%-owy N-monometyloamid kwasu
0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego 40%
cykloheksanon 57%
anionowy środek powierzchniowo-czynny 1,5%
nie-jonowy środek powierzchniowo-czynny 1,5%

Otrzymany preparat poddany przyspieszonej próbie na stabilność w temperaturze 50°C w ciągu 30 dni dał wyniki podane niżej w porównaniu z otrzymanymi wynikami dla preparatu zawierającego rozpuszczalnik hydroksylowy.

	Początkowa zawartość składnika czynnego	Zawartość czynnego składnika po 30 dniach	Procent zmniejszenia się zawar- tości skład- nika czyn- nego
Preparat według przykładu XV	38.1	33.9%	11
preparat z 2- metoksyetanolem	37.9	20.8	45.1

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizowania preparatu owadobójczego, zawierającego N-monometyloamid kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego, znamienny tym, że jako środek stabilizujący stosuje się organiczny rozpuszczalnik nie zawierający grupy hydroksylowej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako organiczny rozpuszczalnik stosuje się aromatyczny węglowodór, alifatyczny keton, cykloparafinowy keton, octan I — rzęd. alkoholu, octan eteru glikolowego lub ester trój-alkilofosforowy oraz ich mieszaniny.

Montecatini Società Generale
per l'Industria Mineraria e
Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy