

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

90637

Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP A01n 17/00

Zgłoszono: 06.10.73 (P. 165697)

Pierwszeństwo: _____

Int. Cl.² A01N 17/00

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

Twórcy wynalazku: Zofia Chomicka-Balińska, Zofia Janko, Józef Kroczyński,
Jacek Szymaszkiewicz, Tadeusz Fatyga, Henryk Malinowski

Upoważniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa (Polska)

Pyliste środki owadobójczy

Wynalazek dotyczy środka owadobójczego do opylania zawierającego jako składniki aktywne chlorowane węglowodory, związki fosforoorganiczne, karbaminiany lub mieszaniny tych związków.

Znane są pyliste środki owadobójcze, w których jako składnik czynny występują mieszaniny substancji owadobójczych zawierających głównie N-metylokarbaminian-1-naftyłu (karbaryl) i gamma izomer 1,2,3,4,5,6-sześcioclorocykloheksanu (lindan) bądź mieszaninę trójskładnikową, która oprócz karbarylu i lindanu zawiera 1,1,1-trójkloro-2,2-dwumetoksyienyloetan (metoksychlor). Związki stanowiące substancję aktywną tych środków, obok wysokiej aktywności owadobójczej charakteryzują się stosunkowo szybkim rozkładem wskutek czego nie kumulują się w środowisku.

W przypadku jednak zwalczania niektórych szkodników, takich jak stonka ziemniaczana lub słodyszek rzepakowy, wymagających długotrwałego okresu zwalczania, rozkład substancji aktywnych jest zbyt szybki, wobec czego zachodzi konieczność zwiększenia ich zawartości w preparacie w stosunku do wartości odpowiednich dawek toksycznych. Nadmiar ten stosowany jest dla zapewnienia niezbędnego stężenia substancji aktywnej w preparacie po uwzględnieniu jej ubytku w okresie magazynowania oraz szybkiego rozkładu na chronionych roślinach, co nie jest korzystne zarówno z punktu widzenia ekonomiki zabiegów jak i ochrony środowiska. Dodatek środków stabilizujących hamując rozkład substancji aktywnych pozwala na obniżenie ich zawartości w preparacie bez spadku biologicznej skuteczności.

W obecnym stanie techniki znane są i stosowane metody hamowania procesu rozkładu insektycydów przez dodatek substancji zwanych stabilizatorami rozkładu, takich jak poliglikole, a najczęściej mocznik lub sześciometylenococzteroamina (urotropina). Jednakże w przypadku omawianych preparatów urotropina i mocznik nie mogą być zastosowane z uwagi na ich alkaliczny odczyn, który powoduje rozkład np. karbaminianów.

Celem wynalazku jest opracowanie pylistego środka owadobójczego o przedłużonym okresie działania i obniżonej zawartości substancji aktywnych przy zachowaniu wysokiej skuteczności owadobójczej oraz zmniejszenia skażenia środowiska.

Środek owadobójczy według wynalazku oprócz znanych substancji aktywnych z grupy karbaminianów, chlorowanych węglowodorów, związków fosforoorganicznych lub ich mieszanin dodatkowo zawiera od 0,1 do

10% adduktów tlenku etylenu z alkilofenolami lub adduktów tlenku etylenu z kwasami tłuszczowymi. Wymienione addukty dodawane są jako stabilizatory hamujące rozkład substancji aktywnych podczas procesu wytwarzania i magazynowania preparatu oraz przedłużające jego działanie po zastosowaniu w ochronie roślin.

Preparaty owadobójcze w postaci proszków do opylania mogą być wytwarzane przez zmieszanie komponentów i zmielenie ich w młynach palcowych lub kulowych, bądź też przez rozpylanie na obojętny nośnik substancji aktywnych przeprowadzonych w stan ciekły. W zastosowaniu do proszków do opylania zawierających obok nośnika mineralnego karbaryl, lindan lub metoksychlor jako pojedyncze substancje a także ich mieszaniny, metoda rozpylania posiada liczne wady. Wynikają one głównie z niezbędności prowadzenia procesu drogą stapiania substancji aktywnych, co następuje po ogrzaniu ich do temperatur dochodzących do 145°C. Warunki te zbliżone są do progu zapalności karbarylu, a także sublimacji i rozkładu termicznego lindanu. Rozkład lindanu przebiega z wydzieleniem chlorowodoru, co z kolei jest przyczyną korozji przewodów rurowych w ciągu aparatury.

Preparat według wynalazku dzięki dodatkowi stabilizatorów, takich jak np. addukt tlenku etylenu z nonylofenolem, addukt tlenku etylenu z doduodekafenolem lub addukt tlenku etylenu z kwasem oleocetylowym obniżających temperaturę topnienia komponentów wytwarza się w warunkach procesu odbiegających od progu zapalności, wybuchowości i rozkładu substancji aktywnych.

Przy zastosowaniu do produkcji proszków owadobójczych metodą mgławicowego nanoszenia uzyskuje się bardzo dobre rozproszanie w masie nośnika substancji aktywnych, a tym samym maksymalne rozwinięcie ich powierzchni. Jest to szczególnie istotne w przypadku insektycydów o działaniu kontaktowym, takich jak karbaryl, lindan i metoksychlor. Równocześnie jednak przy maksymalnie rozwiniętej powierzchni substancji aktywnej istnieją warunki dla zbyt szybkiego jej rozkładu. Rozkład ten może zająć szczególnie łatwo w proszkach, w których zawartość nośnika wynosi ponad 80%. Znane są bowiem przypadki, gdy nośnik stał się przyczyną katalicznego rozkładu substancji aktywnych biologicznie w okresie magazynowania gotowego produktu.

Preparaty według wynalazku przy maksymalnie rozwiniętej powierzchni substancji aktywnych są trwałe, gdyż zastosowane stabilizatory hamują rozkład karbarylu, lindanu i metoksychloru oraz ich mieszanin, nawet w przypadku obniżenia zawartości stabilizatorów w preparacie z nośnikiem do 0,05%.

Preparaty według wynalazku mogą być stosowane do zwalczania szkodników roślin uprawnych i w leśnictwie.

Skład i własności preparatów według wynalazku ilustrują podane niżej przykłady.

P r z y k ł a d I. Stopioną mieszaninę składającą się z 2 części karbarylu, 0,5 części lindanu i 0,5 części adduktu tlenku etylenu z doduodekafenolem natryskuje się na 97 części mineralnego nośnika krążącego w wieży nanoszenia. Po wykrystalizowaniu kropelek stopionej mieszaniny substancji aktywnych na powierzchni nośnika i opadnięciu całości na dno wieży, otrzymuje się pylisty środek owadobójczy o zwiększonej trwałości chemicznej. Wpływ zastosowanego stabilizatora na warunki prowadzenia procesu ilustruje tablica I.

P r z y k ł a d II. Biorąc 2,25 części karbarylu, 0,25 części lindanu, 0,50 części adduktu etylenu z nonylofenolem i 97 części mineralnego nośnika oraz postępując jak w przykładzie I otrzymuje się pylisty środek owadobójczy o zwiększonej trwałości chemicznej. Wpływ zastosowanego stabilizatora na warunki prowadzenia procesu ilustruje tablica II.

P r z y k ł a d III. Biorąc 1,5 części karbarylu, 0,30 części lindanu, 0,50 części adduktu tlenku etylenu z kwasem olejowym i 97,7 części mineralnego nośnika oraz postępując jak w przykładzie I otrzymuje się pylisty środek owadobójczy o zwiększonej trwałości chemicznej. Wpływ zastosowanego stabilizatora na warunki prowadzenia procesu ilustruje tablica III.

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że w czasie wytwarzania preparatów pylistych według wynalazku zmniejsza się w znacznym stopniu zagrożenie pożarowe i korozję aparatury oraz likwiduje całkowicie rozkład karbarylu i lindanu podczas produkcji.

P r z y k ł a d IV. Po 25 g preparatów o składzie jak w przykładach od 1 do 3 umieszcza się w krystalizatorze i obciąża ciężarkiem o masie odpowiadającej 25 g/cm² i utrzymuje w cieplarni w temperaturze około 55°C w ciągu 28 dni. Takie warunki odpowiadają ponad 3 letniemu okresowi magazynowania. Zawartość składników biologicznie aktywnych w preparacie oznaczono metodą analityczną według normy przed i po zakończeniu doświadczenia. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy IV.

P r z y k ł a d V. 10 mg preparatu o składzie jak w przykładach I i II opylono płytki Petriego stosując szklany dzwon Van der Valdego. Do każdej płytki wpuszczono po 15 samic muchy domowej w wieku 4 dni z zastosowaniem 3 powtórzeń. Skuteczność określano po 1 godzinie ekspozycji much w opylonych płytkach i wyrażono w procentach śmiertelności. Wyniki zestawiono w tablicy V.

Przykład VI. 20 kg środka o składzie jak w przykładach I i III opylono na powierzchni 1 ha ziemniaków, na których występowały larwy i chrząszcze stonki ziemniaczanej. Po 48 godzinach od zabiegu określano skuteczność i wyrażano w procentach śmiertelności. Wyniki ilustruje tablica VI.

Zastrzeżenie patentowe

Pylisty środek owadobójczy zawierający jako substancję czynną znane związki z grupy chlorowanych węglowodorów, fosforoorganicznych, karbaminianów, lub ich mieszaniny, z a m i e n n y t y m , że zawiera dodatkowo jako stabilizatory hamujące rozkład substancji aktywnych podczas procesu otrzymywania i magazynowania oraz przedłużające działanie po zastosowaniu w ochronie roślin, takie substancja jak addukty tlenu etylenu z alkilofenolami lub addukty tlenu etylenu z kwasami tłuszczowymi w ilości od 0,1 do 10%.

Tablica I

Środek owadobójczy	Temperatura topnienia w °C	Temperatura zapłonu w °C	Własności fizyko-chemiczne	
			Stabilność chemiczna	Korodowanie aparatury
Mieszanina karbarylu i lindanu ze stabilizatorem według przykładu	110–115	192	układ trwały	korozja 4-krotnie mniejsza niż w kontroli
Mieszania karbarylu i lindanu bez stabilizatora (kontrola)	135–140	176	szybki rozkład w temperaturze 140°C	korozja znaczna

Tablica II

Środek owadobójczy	Temperatura topnienia w °C	Temperatura zapłonu w °C	Własności fizyko-chemiczne	
			Stabilność chemiczna	Korodowanie aparatury
Mieszanina karbarylu i lindanu ze stabilizatorem według przykładu	125–130	192	układ trwały	korozja 3-krotnie mniejsza niż w kontroli
Mieszanina karbarylu i lindanu bez stabilizatora (kontrola)	135–140	176	szybki rozkład w temperaturze 140°C	korozja znaczna

Tablica III

Środek owadobójczy	Temperatura topnienia w °C	Temperatura zapłonu w °C	Własności fizyko-chemiczne	
			Stabilność chemiczna	Korodowanie aparatury
Mieszanina karbarylu i lindanu ze stabilizatorem według przykładu	125–130	192	układ trwały	korozja 3-krotnie mniejsza niż w kontroli
Mieszanina karbarylu i lindanu bez stabilizatora (kontrola)	135–140	176	szybki rozkład w temperaturze 140°C	korozja znaczna

T a b l i c a I V

Wpływ stabilizatorów na trwałość chemiczną preparatu podczas magazynowania

Środek owadobójczy	Zawartość substancji aktywnych w stosunku do nominalnej wartości			
	przed magazynowaniem		po magazynowaniu w okresie 28 dni	
	Karbaryl	Lindan	Karbaryl	Lindan
O składzie jak w przykładzie I	100	100	99,23	99,10
O składzie jak w przykładzie II	100	100	93,60	91,20
Mieszanina karbarylu i lindanu bez stabilizatora (kontrola)	100	100	78,10	68,40

T a b l i c a V

Skuteczność owadobójcza preparatów pylistych po okresie magazynowania przez 28 dni
badana na musze domowej (*Musca domestica*).

Skuteczność przed magazynowaniem przyjęto za 100.

Środek owadobójczy	Skuteczność po magazynowaniu
O składzie jak w przykładzie I	100
O składzie jak w przykładzie II	100
Mieszanina karbarylu i lindanu bez stabilizatora (kontrola)	82

T a b l i c a V I

Skuteczność środków według wynalazku
w zwalczaniu stonki ziemniaczanej (*Leptinotarsa decemlineata*)

Środek owadobójczy	Skuteczność po 48 godzinach w %
O składzie jak w przykładzie I	100,0
O składzie jak w przykładzie II	99,9
Znany preparat o składzie 3% karbarylu i 1% lindanu	96,4