

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

100086

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

Patent dodatkowy
do patentu _____

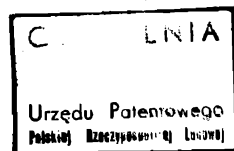
Zgłoszono: . 06.02.73 (P. 160614)

Pierwszeństwo: 07.02.72 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.74

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1979

Int. Cl.² A01N 17/10



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hoechst Aktiengesellschaft,
Frankfurt n/Menem (Republika Federalna Niemiec)

Środek wstrzymujący parowanie stężonych zawiesin organicznych środków ochrony roślin

Przedmiotem wynalazku jest wstrzymujący parowanie środek w postaci zawiesin w oleju stężonych zawiesin organicznych środków ochrony roślin. Brzeczki środków ochrony roślin do opryskiwania zrzuca się z samolotów w niewielkich ilościach, za to przy zwiększonych stężeniach substancji czynnej. Ciekłe lub rozpuszczone w rozpuszczalnikach substancje zrzuca się tak zwanym sposobem Ultra Low Volume (ULV) w ilości 0,5–5 litrów/ha, a fungicydy, dla których potrzebne jest szczególnie dobre rozdzielanie na roślinach, sposobem Low Volume (LV) w ilości 5–15 litrów/ha. Podejmuje się również w coraz większej skali próby zrzucania z samolotu sposobem LV od dawna sprawdzone handlowe proszki zwilżalne i dające się emulgować koncentraty w nierozpuszczalnych w wodzie rozpuszczalnikach organicznych, które dotychczas rozpryskiwano w zawieszynie w 300–600 litrach wody/ha.

Wynikają stąd następujące trudności. Proszki zwilżalne w celu zrzucenia odpowiednich dawek przygotowano w dużej ilości wody, to znaczy jak wspomniano wyżej w około 300–600 litrach/ha. Jeśli chce się zdyspergować odpowiednie ilości proszku zwilżalnego w ilości stosowanej pro ha w maksymalnie 15 litrach wody, to znaczy zrzucac sposobem LV, wtedy otrzymuje się często zawiesziny o dużej lepkości albo wytrącone w postaci kłaczków cząstki substancji czynnej i nośnika, co powoduje następnie zapchanie dysz.

W celu uzyskania równomiernego pokrycia roślin środkiem ochrony roślin trzeba w procesie LV rozpryskiwać stosunkowo silnie stężoną brzeczkę do opryskiwania w znacznie subtelniejszym rozdrobnieniu, niż byłoby to potrzebne w sposobie konwencjonalnym przy zastosowaniu 30–60-krotnie większej ilości zawieszyny. Wynika stąd główna przeszkoda, która przemawiała dotąd przeciw zrzucaniu sposobem LV zawieszin substancji czynnej. Woda odparowuje zbyt szybko z powodu dużej powierzchni drobniejszych kropelek, ponadto mgła środka rozpylającego lub wytrącona substancja czynna zostaje zbyt łatwo i względnie szybko odpędzona przez wiatr. Powstają straty substancji czynnej w wyniku zbieżności i w zależności od rodzaju użytego środka ochrony

roślin, również szkody wskutek zboczenia w sąsiadujących hodowlach. Dokładne dawkowanie substancji czynnej nie jest zatem możliwe. Warstwy natryskiwane nie są widoczne.

Ponadto przy zastosowaniu brzezki do opryskiwania w bardzo zmniejszonej ilości wody następuje silne wydzielanie piany, ponieważ środki dyspergujące i zwilżające, zawarte w proszkach zwilżalnych, występują wtedy w odpowiednio większych stężeniach. Produkt uchodzi ze zbiorników do opryskiwania w postaci piany, jeśli nie zostanie silnie zredukowana ilość wypełnienia.

Wiadomo wprawdzie, że alkohole alifatyczne i oleje mineralne rozrzucone w cienkiej warstwie na powierzchni wody i gleby, powstrzymują parowanie wody. Oleje mineralne stosuje się już oprócz tego jako tak zwane oleje rozpryskowe do zwalczania szkodników drzew owocowych. Oleje te nie mogą jednakże być stosowane z proszkami do opryskiwania w wyżej podanych stężeniach, ponieważ olej w wodzie absorbuje drobne cząstki substancji czynnej i nośnika i koaguluje jako szlam, tak, że mieszaniny nie można już stosować.

W opisie patentowym PRL nr 57649 opisano sposób wytwarzania suchych, zawierających tlenochlorek miedzi grzybobójczych proszków zwilżalnych, które z olejem mineralnym i wodą tworzą ciecz do opryskiwania małośobjętościowego w postaci zawiesiny wodno-olejowej substancji czynnej. W celu wytworzenia proszku zwilżalnego poddaje się zmieleniu zawierający tlenochlorek miedzi składnik substancji czynnej z ciekłymi, niejonotwórczymi substancjami granicznie powierzchniowo-czynnymi w dezyntegratorach do żądanej wielkości ziarna. Przeprowadzenie tego sposobu jest jednak możliwe tylko przy zastosowaniu składników substancji czynnej o bardzo wysokiej temperaturze topnienia, takich jak tlenochlorek miedzi, natomiast nie jest możliwe w nieobecności tlenochloru miedzi lub w obecności miękkich, termoplastycznych i niskotopliwych substancji. Te ostatnie powodują przy mieleniu z ciekłymi niejonotwórczymi substancjami granicznie powierzchniowo-czynnymi trudności nie do przezwyciężenia takie jak zbrylenia produktu i zasmarowanie młynów, tak, że zastosowanie tego sposobu pozostaje ograniczone do preparatów tlenochloru miedzi.

W wymienionym opisie patentowym ujawniono również, że zastosowanie kombinacji złożonej z niejonotwórczych emulgatorów olejów mineralnych z hydrofilowymi anionowymi związkami powierzchniowo-czynnymi, takimi jak np. ligninosulfonian wapnia albo sodu, uniemożliwia wytwarzanie permanentnie trwałych zawiesin olej – woda – substancja czynna.

Okazało się więc, że preparaty olejów mineralnych zawierające kombinacje złożone z niejonotwórczych emulgatorów olejów mineralnych i handlowych hydrofilowych anionowych środków powierzchniowo-czynnych, które jako składniki anionoaktywne zawierają np. dwunaftylometanodwusulfonian sodu (alkaliczny albo obojętny), ligninosulfonian sodu, dwualkilonaftalenosulfonian sodu albo dodecylobenzenosulfonian sodu, razem z handlowymi, zwilżalnymi, grzybobójczymi preparatami proszków do opryskiwania, które jako grzybobójcze substancje czynne zawierają np. octan trójfenylocyny, octan trójfenylocyny + etylenobis-ditiokarbaminian manganu, dwusiarczek czterometyliuranu albo siarkę, nie mogą tworzyć trwałych zawiesin woda – olej – substancja czynna. Te ostatnie wykazują po ich wytworzeniu raczej wkrótce silne flokulacje lub rozdzielanie mieszanin i ich zachowanie zdolności do pozostawania w zawiesinie nie odpowiada w żadnym razie przepisom badawczym WHO lub CIPAC. Praktyczne zastosowanie takich mieszanin odpada dlatego w przypadku procesów małośobjętościowych.

Obecnie nieoczekiwano, że wymienione wady można pokonać, jeśli preparaty oleju mineralnego obok emulgatorów niejonowych i zwykłych środków pomocniczych zawierają dodatkowo oleilometylotauryd sodu.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest dlatego wstrzymujący parowanie środek w postaci preparatu oleju mineralnego do stężonych zawiesin organicznych środków ochrony roślin, przy czym środek dodatkowy zawiera alifatyczny olej mineralny, niejonowe emulgatory o wartości HLB 10–12 oraz ewentualnie środki zwiększające przyczepność, pigmenty, alkohol wielowodorotlenowy i środki odpieniające, charakteryzujący się tym, że zawiera dodatkowo 0,5–2,5% wagowych oleilometylotaurydu sodu.

Środek według wynalazku ma zatem korzystnie w przybliżeniu następujący skład. 20–60% wagowych alifatycznego oleju mineralnego o zawartości maksymalnie 15% wagowych związków aromatycznych (techniczny), 0,5–5% wagowych niejonowego emulgatora (HLB 10–12), 0,5–2,5% wagowych oleilometylotaurydu sodu, 1–5% wagowych środka odpieniającego, 0,5% wagowych środka zwiększającego przyczepność, 0–30% wagowych pigmentu, 0–40% wagowych alkoholu wielowodorotlenowego i do 100% wagowych wody, co najmniej jednak 10% wagowych wody.

Nieoczekiwane i korzystne właściwości preparatów olejów mineralnych według wynalazku są uwarunkowane w szczególności przez to, że obok niejonowych emulgatorów zawierają dodatkowo oleilometylotauryd sodu. Znaczny postęp techniczny przy zastosowaniu tych nowych preparatów olejów mineralnych do wytwarzania małośobjętościowych zawiesin woda – olej – substancja czynna polega przede wszystkim na tym, że jako składniki substancji czynnej np. nie są konieczne żadne specjalne preparaty proszków

zwilżalnych z określonymi, np. ciekłymi niejonotwórczymi składnikami tensydowymi, które poza tym przy składowaniu mogą łatwo ulegać spiekaniu i zbrylaniu, lecz że można raczej stosować znajdujące się zwykle w użyciu i przyjęte zwilżalne, a także zawierające anionowe tensydy, pestycydowe preparaty proszków zwilżanych.

Te środki dodatkowe mają działanie powstrzymujące parowanie i ze stężonymi brzeczkami zwilżalnych proszków np. substancji czynnych znanych pod następującymi „common names” Fentinooctan, Fentinowodorotlenek, Fentinochlorek, Meneb, Mancozeb, Endosulfan, Binapacryl, Lindan, Teradifon, Monuron, Diuron, Linuron, Monolinuron, Chlorotoluron, Ioxynil, Dinoseb-octan, ponadto Mecoprop (=MCPP) oraz 2,4,5-TB i jego każdorazowe sole, ewentualnie również z dodatkiem koncentratów emulsyjnych np. z substancją czynną Endosulfan lub Binapacryl, tworzą bardzo stabilne zawiesiny mieszane, które nadają się dobrze do rozpryskiwania. Środek według wynalazku powoduje również to, że same koncentraty emulsyjne, które są w stężeniach w zastosowaniu LV w wodzie niestabilne fizycznie, mogą być zrzucane w stabilnej emulsji.

Tolerowane razem ze środkiem według wynalazku, znajdujące się w handlu preparaty proszków zwilżanych i roztworów nadających się do emulgowania zawierają najczęściej w praktyce stosowane anionowo czynne i niejonowe substancje powierzchniowo czynne, które powinny w tych środkach powodować zwilżanie, dyspergowanie lub emulgowanie, np. sole sodowe lub wapniowe alkilobenzenosulfonianów, sole sodowe podstawionych kwasów naftalenosulfonowych, sole sodowe estrów kwasu sulfobursztynowego, ligninosulfoniany sodu, estry poliglikolowe i etery poliglikolowe podstawionych fenoli, kwasów tłuszczowych, alkoholi alifatycznych lub alkoholi wielowodorotlenowych.

Środek według wynalazku przy stosowaniu w ilości 0,5–2 litrów na 5–30 litrów brzezki do opryskiwania w nieoczekiwany sposób wywołuje silne zahamowanie parowania kropelek zawierających środek ochrony roślin, jak to wynika z załączonej tablicy. Było to nieoczekiwane zwłaszcza, że olej jest tutaj zemulgowany w wodzie, a nie pokrywa ewentualnie cienką warstwą powierzchni wody. Dzięki preparatowi według wynalazku unika się szkodliwego tworzenia piany i przez dodatek pigmentu osiąga się poza tym to, że uzyskuje się dobrze widoczną powłokę na opryskanych roślinach. Jest to dla kontroli stopnia pokrycia środkiem ochrony roślin wielokrotnie nie tylko pożądane, lecz zalecane. Środek według wynalazku daje do tego dobre działanie przyczepne powłoki np. przeciw działaniu ulewnych deszczów.

Jako oleje mineralne do tych środków dodatkowych stosuje się korzystnie frakcje węglowodorowe, które wykazują niską zawartość, korzystnie mniej niż 15% wagowych, związków aromatycznych i nie dające się sulfonować pozostałości w ilościach co najmniej 85% wagowych, korzystnie powyżej 90% wagowych. Tego rodzaju oleje mineralne otrzymuje się jako: produkty destylacji przy przeróbce ropy naftowej. Mają one liczbę atomów co najmniej 12, lepkość 3–5° Englera w temperaturze 20°C, początek temperatury wrzenia około 180° i końcową temperaturę destylacji powyżej 400°C pod ciśnieniem normalnym. Jako emulgatory niejonowe stosuje się emulgatory o wartości bilansu hydrofilowo-lipofilowego (HLB) 10–12, aby uzyskać dobrze rozwiniętą równowagę między lipofilowymi i hydrofilowymi siłami układu emulgatorów.

Można w tym celu stosować alkilofenylopolialkoksyalkanony, etery izooktylofenylopoliglikolowe, etery trójizobutylofenylopoliglikolowe, etery oleilopoliglikolowe, estry kwasów tłuszczowych sorbitanu jak również pochodne polioksyetylenu estrów sorbitanowych kwasów tłuszczowych. Można tutaj wymienić np. produkty handlowe Emulso^(R)gen M, Emulga^(R)tor G 1186 i Triton^(R)X-207.

Jako środki odpieniające nadają się trójizobutylofosforan i inne trójalkilofosforany, ponadto wszystkie działające podobnie substancje powierzchniowo-czynne, które są tolerowane w obecności innych składników mieszaniny i nie wykazują toksyczności w stosunku do hodowanych roślin, jak emulsje alifatycznych węglowodorów („silikonowe emulsje przeciwpianowe SE₂” firmy Wacker Chemie AG albo „Nopco NXZ” firmy Nopco Münzig (AG). Jako środki zwiększające przyczepność, które nadają się do dodatków według wynalazku, można stosować wszystkie konwencjonalne środki zwiększające przyczepność, używane w środkach ochrony roślin, które znajdują zastosowanie w proszkach zwilżalnych i koncentratkach dających się emulgować. Korzystnie stosuje się 55% wodną zawiesinę polioctanu winylu, albo także poliwinylpirolidon, poliakrylan, podstawiony poliwinylsulfonian sodu, hydroksyetylocelulozę, karboksyetylocelulozę albo odmiany gumy roślinnej.

Pigmenty dodane celowo do mieszaniny składają się korzystnie z tlenku tytanu lub innych obojętnych białych pigmentów, które wykazują pożądany efekt wskaźnikowy, o średnicy 3–5 mikronów, w ilości 10–25% wagowych.

Środek według wynalazku zawiera w korzystnej postaci wykonania około 15–48% wagowych wody. Dopuszczalne są jednakże ochylenia w górę i w dół.

Jako alkohole wielowodorotlenowe stosuje się rozpuszczalne w wodzie alkohole alifatyczne o 2–3 grupach wodorotlenowych, np. glikol etylenowy, glikol propylenowy, gliceryna, glikol polietylenowy i polipropylenowy.

Przykład 1. Środek według wynalazku do ochrony roślin metodą LV ma następujący skład w postaci stabilnej zawiesiny olejowej, otrzymanej przez zmieszanie: 30% wagowych mineralnego oleju białego, 2% wagowe

eteru poliglikolowego alkoholu olejowego, 1,5% wagowego oleilometylotaurynu sodowego, 10,0% wagowych dwutlenku tytanu, 5,0% wagowych 55% zawiesiny polioctanu winylu, 3,0% wagowe trójzobutylofosforanu, 43,5% wagowych wody (razem = 100% wagowych).

Przykład II. Analogicznie jak w przykładzie I wytworzono następujący środek przez mieszanie poszczególnych składników: 40,0% wagowych mineralnego oleju białego, 2,0% wagowe eteru sorbitoleinianopoliglikolowego, 2% wagowe oleilometylotaurynu sodu, 13,0% wagowych dwutlenku tytanu, 3,0% wagowe 55% zawiesiny polioctanu winylu, 4,0% wagowe trójzobutylofosforanu, 36,5% wagowych wody (razem = 100% wagowych).

Przykład III. Analogicznie jak w przykładzie I i II wytworzono następującą mieszaninę bez środka zwiększającego przyczepność: 35,0% wagowych mineralnego oleju białego, 4,0% wagowe eteru alkilofenolopoliglikolowego, 1,5% wagowego oleilometylotaurynu sodu, 15,0% wagowych dwutlenku tytanu, 2,0% wagowe trójzobutylofosforanu, 42,5% wagowe wody (razem = 100% wagowych).

Przykład IV. Analogicznie jak w przykładzie I wytworzono następującą mieszaninę: 20,0% wagowych mineralnego oleju białego, 25,0% wagowych glikolu etylenowego, 2,0% wagowe eteru alkilofenolopoliglikolowego, 1,5% wagowych oleilometylotaurynu sodu, 3,0% wagowe trójzobutylofosforanu, 3,0% wagowe 55% zawiesiny polioctanu winylu, 30,0% wagowych siarczanu baru, 15,5% wody (razem = 100% wagowych).

Przykład V. W celu zbadania powstrzymywania parowania wytworzono zawiesiny:

a) 6 g proszku zwilżalnego, zawierającego 60% wagowych technicznego octanu fentyny (produkt handlowy Bresten^(R) conc.), proszku do opryskiwania w postaci zawiesiny w 100 g wody, odpowiednio w ilości zastosowanej 0,6 kg na 10 litrów wody/ha.

b), c), d) – po 6 g wyżej wymienionego proszku do opryskiwania, octanu fentyny przeprowadzono w zawiesinę w 100 g wody, jednakże każdorazowo z dodatkiem po 10 g środka dodatkowego według przykładów I–III (odpowiednio do ilości stosowania 1 kg/ha).

e) 10 g samego środka według przykładu II przeprowadzono w zawiesinę w 100 g wody.

Zawiesiny te zawierają następujące ilości wody:

- a) 100,00 g wody w 106 g, co odpowiada 94,5% wagowych
- b) 104,35 g wody w 116 g, co odpowiada 90,25% wagowych
- c) 103,60 g wody w 116 g, co odpowiada 89,50% wagowych
- d) 104,25 g wody w 116 g, co odpowiada 90,10% wagowych
- e) 103,60 g wody w 110 g, co odpowiada 94,40% wagowych

Przenosząc z tych mieszanin 200 mg każdorazowo w 12 kroplach na szkiełko przedmiotowe i oznaczając ubytek wody w temperaturze 22°C, otrzymuje się w ten sposób szybkości parowania podane w następującej tablicy. Strata wody podana jest w mg.

W nawiasach podano % wagowy odparowanej ilości wody, która była zawarta w tych 200 mg.

Widoczny jest stąd wyraźnie efekt hamujący parowanie środków wobec próbki porównawczej, a którą badano bez takiego dodatku, a nawet wobec próbki kontrolnej, która nie zawierała środka ochrony roślin w postaci proszku.

Piana w próbkach b, c i d ze środkiem według wynalazku albo nie powstaje, albo natychmiast opada, podczas gdy nad próbką a bez dodatku piana pozostaje stabilna w ciągu wielu godzin.

Zawiesiny środków ochrony roślin b, c i d dają w przeciwieństwie do próbki kontrolnej wyraźnie widoczne powłoki z opryskiwania. Przy zrzucaniu metodą LV brzeczki do opryskiwania octanu fentyny w wyżej podanym wysokim stężeniu za pomocą znanych dysz Mikronair^(R) z samolotu potwierdziły się wyniki badań również w praktyce. Powstały dobrze widoczne i równomiernie rozdzielone powłoki. Bez dodatku środka dodatkowego w temperaturze 35°C substancja czynna została odpędzona.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek wstrzymujący parowanie stężonych zawiesin organicznych środków ochrony roślin, przy czym środek zawiera alifatyczny olej mineralny, niejonowe emulgatory o wartości HLB 10–12 oraz ewentualnie środki zwiększające przyczepność, pigmenty, alkohol wielowodorotlenowy i środek odpieniający, z n a m i e n n y t y m, że zawiera dodatkowo 0,5–2,5% wagowych oleilometylotaurynu sodu.

2. Środek według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że zawiera 20–60% wagowych alifatycznego oleju mineralnego, o zawartości maksymalnie 15% wagowych związków aromatycznych (techniczny), 0,5–5% wagowych niejonowego emulgatora (HLB 10–12), 0,5–2,5% wagowych oleilometylotaurynu sodu, 1–5% wagowych środka odpieniającego, 0,5% wagowych środka zwiększającego przyczepność, 0–30% wagowych pigmentu, 0–40% wagowych alkoholu wielowodorotlenowego i, do 100% wagowych wody, co najmniej jednak 10% wagowych wody.

Tablica

Zawiesina	mg H ₂ O w 200 mg	Utrata wody											
		5 min		10 min		15 min		20 min		25 min		30 min	
		mg	% wagowe	mg	% wagowe	mg	% wagowe	mg	% wagowe	mg	% wagowe	mg	% wagowe
a	189	37,8	(20)	79,5	(42)	112	(59)	144	(76,5)	166	(88)	176	(93)
b	180,5	18	(10)	39,8	(22)	63,4	(35)	83,2	(46)	105	(58)	117,5	(65)
c	179	21,5	(12)	41,2	(23)	61	(34)	80,7	(45)	99,5	(55,5)	113	(63)
d	180,2	21,6	(12)	47	(26)	72,2	(40)	90,3	(50)	106,5	(59)	115	(64)
e	188,8	28,2	(14,9)	56,3	(29,8)	85	(45)	109,5	(58)	132	(70)	152,5	(81)