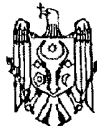




MD 1606 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **1606** ⁽¹³⁾ **G2**

(51) **Int. Cl.**⁷: A 01 N 53/00//
(A 01 N 53/00, 25:10,
25:12, 25:14, 25:34)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: 96-0298	(43) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului pe răspunderea solicitantului: 2001.02.28, BOPI nr. 2/2001
(22) Data depozit: 1994.04.06	
(31) Nr.: 93302792.2	(85) 1996.08.06
(32) Data: 1993.04.08	(86) PCT/EP94/01087, 1994.04.06
(33) Țara: EP	(87) WO 94/23579; 1994.10.27
(41) Data publicării cererii: 1998.02.28, BOPI nr. 2/1998	
(71) Solicitant: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., NL	
(72) Inventatori: HAMMOND, Robert, Bryan, GB; WEDLOCK, David, John, GB	
(73) Titular: SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., NL	
(74) Reprezentant: GLAZUNOV Nicolai, MD	

(54) **Procedeu de combatere a afidelor, utilizarea concentratului solid pentru
obținerea dispersiei apoase și utilizarea ei pentru combaterea afidelor**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la agricultură și anume la
protecția culturilor agricole.

Se propune un procedeu de combatere a
afidelor, care include aplicarea pe locul infestării a
unei dispersii apoase, obținute din concentrat solid

2
5 constituit din insecticid piretroid și circa 50% masă
polivinilpirolidonă, și utilizarea ei pentru com-
bateră afidelor în focarul infestării.

Revendicări: 7

MD 1606 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la agricultură și anume la protecția culturilor agricole, în special la formulări sub formă solidă, de exemplu pulberi, granule sau tablete.

5 Agenții de protecție a culturii sunt formulați în compoziții lichide sau solide, de regulă sub forma unui concentrat pentru ușurința manipulării și transportării și care este diluat cu apă de către utilizator, înainte de aplicare. Deseori, pentru a ușura diluarea este necesar un agent activ de suprafață care rămâne incorporat în formulare.

10 Formulările lichide sub forma concentratelor emulsionabile conțin o proporție foarte ridicată de solvent organic (adesea până la 80%), care sunt tot mai mult cercetați pentru efectul lor asupra mediului. Concentratele sub formă de emulsii au un conținut ridicat de apă dar tot mai conțin solvenți organici. Concentratele sub formă de suspensii reprezintă o altă formă lichidă pe bază de apă, sunt deseori foarte vâscoase și ridică probleme de manipulare, ducând la pierderi de ingredient activ prin retenția pe ambalaj.

15 Formulările solide pot avea și ele dezavantaje; formele cele mai obișnuite, granulele și pulberile, în special, pot fi greu măsurabile dar cele mai importante sunt efectele nocive legate de inhalarea prafului de către formulator și utilizator. Tabletele nu s-au prea folosit pe scară largă deoarece, deseori, se dizolvă lent. În plus, formulările solide au o activitate biologică mai mică decât cele lichide. De asemenea, folosind tehnici de amestecare nesofisticate în special în cazul utilizării în fermele mici, tendința formelor solide de a nu se dispersa imediat poate produce nu numai

20 colmatarea echipamentului de pulverizare ci poate conduce și la o aplicare neadecvată a ingredientului activ pe cultura care trebuie tratată. Astfel, este necesară o formulare solidă pentru protecția culturilor care să se disperseze rapid, să se manipuleze ușor și să aibă o activitate biologică mai bună decât formele convenționale pentru a satisface atât cerințele ecologice cât și de a oferi un produs eficient pentru fermieri, care îl utilizează

25 într-o manieră nesofisticată. Se prezintă o formulare pesticidă care are ca ingredient activ un compus organostanic și utilizarea acestei formulări în combaterea dăunătorilor [1].

Exemplul de comparație 12 se referă la prepararea prin evaporarea solventului, a unui concentrat solid de polivinilpirolidonă și concentrat al insecticidului piretroid alfa-cimpermترین, accesibil comercial. Activitatea acaricidă a formulării polivinilpirolidonă/alfa-cimpermترین este comparată cu cea a formulării de concentrat sub formă de suspensie, standard, de alfa-cimpermترین. Rezultatele indică că o formulare sub formă de concentrat solid de insecticid piretroid alfa-cimpermترین prezintă numai o activitate acaricidă echivalentă comparativ cu concentratele standard sub formă de suspensie.

35 Prezenta invenție, constă într-un procedeu de combatere a afidelor, care include aplicarea pe locul infestării a unei dispersii apoase preparate prin dispersarea în apă a unui concentrat care conține un insecticid piretroid, concentratul reprezentând un solid, conținând insecticid piretroid și cca 50% mas. polivinilpirolidonă.

40 S-a așteptat ca dispersia concentratului solid de polivinilpirolidonă și un insecticid piretroid în apă să aibă o activitate contra afidelor de aceeași mărime cu a unui concentrat sub formă de suspensie a insecticidului piretroid. În mod surprinzător, s-a găsit că lucrurile nu stau așa - dispersia apoasă conform invenției are o activitate care este similară cu cea a unui concentrat sub formă de emulsie a insecticidului piretroid. Astfel, invenția poate oferi o metodă avantajoasă de combatere a dăunătorilor din clasa afidelor, folosind un piretroid, care înlătură dezavantajul livrării

45 insecticidului piretroid într-o formulare lichidă având o cantitate foarte mare de solvent organic. O gamă largă de insecticide piretroide care pot fi folosite în prezenta invenție sunt prezentate în următoarele publicații: Bv. UK 1 413 491 (NRDC), EP 22 382 (FMC), EP 107296 (ICI), UK 1 565 932 (Bayer), UK 1 439 615 (Sumitomo), Bv. UK 1 560 303 (Sumitomo), Bv. UK 2 013 206 (Sumitomo) și Bv. UK 2 064 528 (Shell).

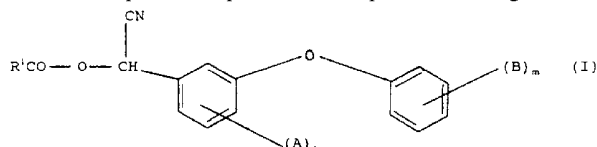
50 Exemple de insecticide piretroide care pot fi folosite în prezenta invenție sunt următoarele: 5-benzil-3-furilmetil(E)-(IR)-cis-2,2-dimetil-3-(2-oxo-tiolan-3-ilidenmetil)ciclopropancarboxilat; permترین (3-fenoxibenzil(1RS)-cis-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat); fenpropatrin ((RS)- α -cian-3-fenoxibenzil 2,2,3,3-tetrametilciclopropancarboxilat); esfenvalerat ((S)- α -cian-3-fenoxibenzil(S)-2(4-clorfenil)-3-metilbutirat; fenvalerat ((RS)-cian-3-fenoxibenzil(RS)-2(4-clorfenil)-3-metilbutirat); ciflutrin ((RS)- α -cian-4-fluor-3-fenoxibenzil(1RS)-cis-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat; beta-ciflutin (amestec de reacție conținând două perechi enantiomere în rapoarte aproximative de 1:2, adică (S)- α -cian-4-fluor-3-fenoxibenzil(1R)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- α -cian-4-fluor-3-fenoxibenzil(1S)-cis-

MD 1606 G2

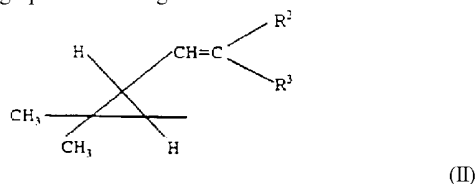
4

- 3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat cu (S)- α -cian-4-fluor-3-fenoxibenzil (1R)-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- α -cian-4-fluor-3-fenoxibenzil (1S)-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat); lambda-cihalotrin (un produs de reacție conținând cantități egale de (S)- α -cian-3-fenoxibenzil (Z)-(1R)-cis-3-(2-clor-3,3,3-trifluorpropenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- α -cian-3-fenoxibenzil (Z)-(1S)-cis-3-(2-clor-3,3,3-trifluorpropenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat; cihalotrin ((RS)- α -cian-3-fenoxibenzil (Z)-(1RS)-cis-3-(2-clor-3,3,3-trifluorpropenil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat); deltametril ((S)- α -3-cian-fenoxibenzil (1R)-cis-3-(2,2-dibromvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat); cipermetrin ((RS)- α -cian-3-fenoxibenzil (1RS)-cis-trans-3-(2,2-diclorvinil-1,1 dimetilciclopropancarboxilat); și alfa-cipermetrin (un racemat conținând (S)- α -cian-3-fenoxibenzil (1R)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- α -cian-3-fenoxibenzil (1S)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat).

De preferință, insecticidul piretroid reprezintă un compus cu formula generală:



- 15 în care A și B reprezintă, independent, un atom de halogen sau o grupă metil; n este 0,1 sau 2; m este 0,1 sau 2; și R¹ reprezintă o grupă cu formula generală:



- 20 în care R² și R³ reprezintă independent un atom de hidrogen sau un atom de halogen, sau o grupă alchilică C₁₋₄, opțional substituită; sau R¹ reprezintă o grupă cu formula generală:



în care R⁴ reprezintă o grupă fenilică opțional substituită cu unul sau mai mulți substituenți aleși independent dintre atomii de halogen, sau grupele alchilice C₁₋₄alchil, C₁₋₄alchilio, C₁₋₄alcoxi, nitro și metilendioxi.

- 25 De preferință, A reprezintă un atom de halogen. Atomul de halogen preferat este atomul de fluor sau clor, în mod special fiind preferat atomul de fluor.

De preferință B reprezintă un atom de halogen. Atomul de halogen preferat este atomul de fluor sau atomul de clor.

- 30 De preferință n este 0 sau 1. Când n este 1, respectivul atom sau grupă A este de preferință substituit în poziția 4 față de grupa cianometil din compusul cu formula generală I.

De preferință, m este 0.

- 35 Când R¹ reprezintă o grupă cu formula generală II, R² și R³ reprezintă, independent, un atom de halogen sau o grupă alchil C₁₋₂ eventual substituită. De preferință, R² și R³ reprezintă independent, un atom de brom sau de clor sau o grupă trifluormetil. Când R² și R³ reprezintă, fiecare un atom de halogen, R² și R³ reprezintă de preferință același atom de halogen. Când R² reprezintă o grupă trifluormetil, R³ reprezintă de preferință un atom de clor.

- 40 Când R¹ reprezintă o grupă cu formula generală III, R⁴ reprezintă de preferință o grupă fenil eventual substituită cu unul sau mai mulți atomi de halogen. Atomii de halogen preferați includ atomii de fluor și de clor. R⁴ reprezintă de preferință o grupă fenil substituită în poziția 4 și mai preferat reprezintă o grupă fenil substituită cu un atom de clor. Cel mai preferat, R⁴ reprezintă o grupă 4-clorfenil.

MD 1606 G2

5

De preferință, respectivul insecticid piretroid utilizat în metoda conform invenției este ales dintre alfa-cipermetrin, deltametrin, ciflutrin și esfenvalerat. Cel mai preferat, respectivul insecticid piretroid este alfa-cipermetrin.

5 Insecticidul piretroid poate fi preparat folosind procedee cunoscute, de exemplu, în modul descris în publicațiile prezentate.

Concentratul solid poate fi preparat prin dizolvarea polivinilpirolidonei și a cel puțin unui insecticid piretroid într-un solvent, urmată de îndepărtarea solventului din soluția rezultată cu formarea unui concentrat solid.

10 Solventul ales pentru utilizare în procedeul de preparare a concentratului trebuie să fie un solvent în care atât insecticidul piretroid cât și polivinilpirolidona sunt suficient de solubile. Asemenea solvenți sunt ușor identificabili de specialiștii în domeniu. Exemplele de solvenți adecvați includ haloalcanii, de preferință având de la 1 la 8 atomi de carbon, mai preferat de la 1 la 4 atomi de carbon, cetone, de preferință acetona și alcoolii, de preferință alcoolii inferiori având de la 1 la 8 atomi de carbon, mai preferat de la 1 la 4 atomi de carbon. Solvenții preferați sunt
15 cloralcanii având de la 1 la 4 atomi de carbon, preferați în mod special fiind diclorometanul și triclorometanul.

Îndepărtarea solventului poate fi efectuată prin metode cunoscute specialiștilor în domeniu, de exemplu evaporarea solventului din soluția de piretroid și de polivinilpirolidonă. De preferință, solventul este îndepărtat din soluție prin evaporare la o presiune sub presiunea atmosferică.
20 Evaporarea solventului la o presiune sub presiunea atmosferică poate fi efectuată folosind tehnica uscării în vid convenționale, la o presiune până la valoarea minimă de operare a aparatului. Îndepărtarea solventului este efectuată, de preferință, la o presiune sub 400 mbar ($4 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}$). O altă variantă de îndepărtare a solventului o constituie tehnica uscării prin pulverizare. Solventul mai poate fi îndepărtat prin tratarea soluției cu solvent pentru a produce precipitarea piretroidului și a
25 polivinilpirolidonei. Un astfel de solvent este ușor de ales de un specialist în domeniu. Un exemplu îl constituie hexanul.

După îndepărtarea solventului, concentratul solid rezultat poate fi presat (fără încălzire) în tablete sau aglomerat în granule. Concentratul solid poate fi sfărâmat sau măcinat pentru a reduce mărimea particulelor ajutând în acest fel dispersia.

30 De preferință, concentratul solid este preparat prin coextrudarea insecticidului piretroid cu polivinilpirolidona, urmată de răcirea extrudatului până devine sfărâmicos și apoi măcinarea acestuia.

Măcinarea este un proces de sfărâmare, mărunțire și pulverizare care produce granule mărunte. Dacă se dorește, extrudatul măcinat poate fi presat (fără temperatură) în tablete sau aglomerat în
35 granule fără a se pierde caracteristicile de dispersie rapidă.

Răcirea extrudatului trebuie efectuată imediat după extrudare și poate fi efectuată în orice manieră convențională adecvată. S-a găsit a fi util să se treacă extrudatul pe un ansamblu cu valțuri care este răcit cu apă sau eventual cu un amestec răcit de apă-agent de anticongelare. Extrudatul este, de preferință, răcit rapid la o temperatură în intervalul de la 5 la 25°C, în special de la 10 la
40 15°C. Extrudatul poate fi apoi răzuit sau tăiat de pe valț și transportat direct la echipamentul de măcinare adecvat, de exemplu la o moară cu ciocane sau de preferință într-un malaxor cu valțuri. Folosind un ansamblu combinat de valț cu răcire și malaxor cu valțuri există posibilitatea de a realiza atât operația de răcire cât și cea de măcinare într-o singură piesă a echipamentului.

45 După măcinare este de preferat să se claseze sau să se situeze extrudatul sub formă de particule pentru a obține o mărime de particule optimă pentru utilizare în prelucrări ulterioare. Particulele subdimensionale pot fi reciclate la etapa de extrudare, cele supradimensionale pot fi reciclate la etapa de măcinare.

Echipamentul de măcinare trebuie să fie astfel încât să se obțină granule cu un diametru în domeniul a 250 μm . O formulare solidă preparată în acest mod conține puțin praf astfel că nu ridică
50 probleme de manipulare și de pierderi de produs.

Pentru extrudare se poate folosi orice echipament de extrudare adecvat. Extrudatele sunt formate, în general, dintr-un corp cilindric în care materialele sunt încălzite și deplasate prin corpul cilindric cu mijloace formate din cel puțin un șnecc rotativ. Astfel, acțiunea în corpul cilindric este de forfecare, frecare și amestecare la temperaturi ridicate. În acest mod, piretroidul și polivinilpirolidona se amestecă la scară moleculară și sub acțiunea combinată a temperaturii și a forței de
55 forfecare internă, care creează în amestec mai multă căldură internă se formează o soluție solidă de piretroid în polivinilpirolidonă.

MD 1606 G2

6

Echipamentul de extrudare este un extruder cu două șnecuri corotative, cum se folosesc în prelucrarea alimentelor, produselor farmaceutice și în industria prelucrării polimerilor. Extrudarea este efectuată într-un extruder cu două șnecuri având un corp cu o zonă de alimentare răcită și cu cel puțin o zonă de topire. În cazul a două sau mai multe zone de topire, fiecare zonă de topire are temperatură diferită în conformitate cu un profil de temperatură gradual. Temperatura de topire sau profilul temperaturii este astfel încât extrudatul la ieșirea din corpul extruderului are o temperatură în intervalul de la 50 la 200°C, de exemplu de la 150 la 200°C, de preferință de la 80 la 200°C. Pot fi mai multe zone în corpul extruderului, de exemplu de la 4 la 9, fiecare având o temperatură definită, de obicei obținută prin combinarea încălzirii electrice exterioare a corpului, a forțelor de forfecare interne și, dacă este necesar, a răcirii cu apă. Temperatura materialelor amestecate din corpul extruderului este deseori semnificativ mai mare decât temperatura aplicată datorită căldurii generate de forța de forfecare internă; pentru a menține o temperatură definită pentru fiecare zonă poate fi necesară răcirea exterioară, de exemplu cu apă sau încălzire. Extruderul poate fi prevăzut cu filieră pentru a facilita prelucrarea ulterioară a extrudatului, dar de fapt nu este necesară filiera, iar dacă se folosește un valț răcit sau un ansamblu răcit valț/moară este chiar preferat ca să nu existe o filieră pe aparat. Extruderul mai poate fi prevăzut, dacă este necesar, cu o secțiune de amestecare preliminară.

Orice piretroid poate fi formulat folosind procedeul de coextrudare descris cu condiția ca acesta să se dizolve în polivinilpirolidonă cu formarea unei soluții solide și să nu se descompună chimic în timpul extrudării. Profilul de temperatură al procesului de extrudare trebuie adaptat să fie operabil la temperaturi compatibile cu punctele de topire ale piretroidului și polivinilpirolidonei. De preferință extrudarea este efectuată la sau peste punctul de topire al amestecului piretroid/polivinilpirolidonă. Mai mult, cantitatea de piretroid folosită depinde de gradul în care acesta este solubil în polivinilpirolidonă.

Extinderea limitei de solubilitate a piretroidului în polivinilpirolidonă este totuși posibilă pentru a prepara o formulare solidă prin procedeul conform invenției, dar dispersia și caracteristicile biologice pot fi afectate. În mod firesc pentru fiecare piretroid, optimizarea temperaturii de operare și proporția ingredientelor poate fi realizată prin experimente de rutină. Se folosește, în general, un piretroid având o temperatură de topire în intervalul de la 60 la 200°C.

Polivinilpirolidona este un produs comercial cunoscut, accesibil în diferite forme, de exemplu, de la BASF și ISP; polimerul solubil în apă și prepararea lui este descrisă, printre altele, și în The Merck Index, Ed.11, Monograph 7700. Polimeri polivinilpirolidonici adecvați pentru utilizare în prezenta invenție sunt oricare dintre formele accesibile, fără nici o restricție. De dorit ca ei să aibe o valoare K Fikentscher, vezi Bv. US 2.706.701 sau Cellulose-Chemie 13 (1932), pg. 58-64 și 71-74, în intervalul de la 10 la 100, ceea ce corespunde unei mase moleculare cuprinse între 5000 și 700000. Polimerii polivinilpirolidonici preferați au o valoare K cuprinsă între 20-40, în special între 25-35.

Polimerul este de preferință un homopolimer al monomerilor vinilpirolidonei, dar pot fi folosiți și copolimeri cu condiția ca cel puțin 50% sau mai mult din unitățile polimere să fie monomeri ai vinilpirolidonei.

Polivinilpirolidona poate fi obținută în orice manieră convențională, de exemplu prin polimerizarea inițiată cu apă oxigenată sau cu peroxid organic într-un solvent adecvat cum ar fi apa sau un solvent organic adecvat.

Când concentratul solid este obținut prin coextrudare, polivinilpirolidona trebuie să se topească la temperatura de lucru a extruderului și deci, poate fi necesar să se aleagă o polivinilpirolidonă compatibilă pe baza punctului de topire a ingredientului activ și prin urmare, de temperatura de extrudare necesară. Pentru extrudare cu alfa-cipermetrin s-a găsit a fi foarte bună polivinilpirolidona "Agrimer 30" de la ISP. Agrimer 30 are o valoare K de 30. Această polivinilpirolidonă are o temperatură de tranziție în stare vitroasă de 156-157°C; când se amestecă cu alfa-cipermetrin, care are un punct de topire de 77°C, temperatura de tranziție în fază vitroasă a amestecului este de 146°C. Temperatura de extrudare sau profilul de temperatură pentru aceste amestecuri este astfel încât extrudatul să fie o topitură având o temperatură peste 77°C și de dorit peste 110°C (determinat prin experiențe de rutină); aceste amestecuri se extrudează satisfăcător până la 185°C.

Polivinilpirolidona preparată prin polimerizare în apă poate avea, deseori, un conținut mai ridicat de apă (de ordinul a 5% în greutate); polivinilpirolidona preparată prin alte mijloace poate, de asemenea, să imbibe apă din atmosferă datorită naturii sale higroscopice. Când concentratul solid este obținut prin coextrudare, conținutul de apă al polivinilpirolidonei înainte de coextrudare nu este critic. Dacă conținutul de apă al polivinilpirolidonei este mai mare, de exemplu peste 3,5% în

MD 1606 G2

7

greutate, și se dorește un conținut rezidual de apă în extrudat mai mic, se îndepărtează apa sub vid, de exemplu cu ajutorul unei pompe de vid, în timpul operației de extrudare. Astfel, se utilizează, de preferință, un extruder care are una sau mai multe guri de evacuare prevăzute cu material de umplutură pentru a evita pierderile de material și cu o pompă de vid pentru îndepărtarea vaporilor de apă.

Cantitatea minimă de polivinilpirolidonă în concentratul solid depinde de valoarea dorită și de viteza de dispersie a concentratului în apă. Cantitatea de polivinilpirolidonă prezentă în concentratul solid este, de preferință, mai mare de 50% g/g, mai preferat în intervalul de la 50 la 90, cel mai preferat fiind în intervalul de la 60 la 70% g/g.

Pe lângă polivinilpirolidonă și un insecticid piretroid, concentratul solid mai poate conține și alte componente cunoscute în domeniul formulărilor pentru combaterea dăunătorilor din clasa afidelor, cum ar fi agenți activi de suprafață, inhibitori de coroziune și stabilizatori. În plus, concentratul solid mai poate conține unul sau mai mulți agenți de umplutură. Dacă componentele sus-menționate sunt prezente în concentratul solid, raportul dintre compusul piretroid și polivinilpirolidonă este de preferință în intervalul de la 1:1 la 1:5, mai preferat de la aprox. 1:2 la 1:3.

Includerea agentului activ de suprafață în concentratul solid nu este necesară pentru a asigura o dispersie ușoară și rapidă a compusului piretroid în apă. Exemplele de agenți activi de suprafață adecvați a fi introduși în concentratele conform invenției includ sărurile de sodiu ale xilensulfonaților, sărurile de sodiu ale alchilbenzensulfonaților, sărurile de sodiu sau calciu ale acizilor poliacrilici și acizii ligninsulfonici și sărurile de sodiu sau calciu ale acizilor carboxilici. Grupa agenților activi de suprafață cei mai adecvați este cea a ligninsulfonaților de sodiu, de exemplu produsul comercial "VANISPERSE" (denumire comercială).

Agenții de umplutură inerti, adecvați a fi introduși în concentratele conform invenției, sunt argilele naturale și sintetice și silicații, de exemplu silicațele naturale cum ar fi pământurile diatomitice; silicații de magneziu, de exemplu talcurile; silicații de aluminiu și magneziu, de exemplu, caoliniții, montmoriloniții și micile; carbonatul de calciu, sulfatul de calciu, sulfatul de amoniu; silicații sintetici de calciu sau aluminiu; elemente, cum ar fi carbonul și sulful; rășinile naturale și sintetice, de exemplu rășinile cumaronice, policlorura de vinil și polimerii și copolimerii stirenici; policlorfenolii solizi și îngrășămintele solide cum ar fi superfosfații.

Atunci când concentratul solid conține și alte ingrediente utilizate în mod curent în domeniu, acestea pot, atunci când concentratul este obținut prin procedeu de îndepărtare a solventului cum s-a prezentat anterior, să fie dizolvate sau suspendate în soluția de piretroid și polivinilpirolidonă înainte de îndepărtarea solventului.

Când concentratul solid este obținut prin coextrudarea piretroidului cu polivinilpirolidona, celelalte ingrediente pot fi coextrudate cu piretroidul și polivinilpirolidona. Se pot folosi și alți auxiliari de prelucrare sau ingrediente active suplimentare cum ar fi de exemplu plastifiantii convenționali.

Orice ingredient suplimentar utilizat în procedeul de coextrudare depinde de utilizarea finală a formulării și/sau de ingredientele principale de extrudare. Astfel, de exemplu, pentru extrudarea alfa-cipermetrinei tehnice, care este un amestec racemic a doi izomeri cis-2, materialul de extrudare trebuie făcut ușor acid pentru a preveni epimerizarea sau inversia izomerilor cis-2 în izomeri cis-1. În ingredientele de extrudare se introduc de la 0,5 la 0,9% m/m acid organic cum ar fi acidul benzoic sau, de preferință, acidul toluensulfonic; rezultate bune se obțin și cu săruri solubile în apă cum ar fi sulfatul acid de potasiu sau sulfatul de sodiu; sulfatul acid de potasiu fiind preferat în mod deosebit. De preferință, totuși, în etapa de extrudare nu se introduc auxiliari de prelucrare.

Invenția se referă, într-un al doilea aspect, la un procedeu de combatere a dăunătorilor din clasa afidelor, la un loc prin aplicarea pe locul respectiv a unei dispersii apoase de polivinilpirolidonă și un insecticid piretroid.

Într-un al treilea aspect, invenția se referă la utilizarea unui concentrat solid care conține polivinilpirolidonă și un insecticid piretroid pentru prepararea unei soluții apoase pentru combaterea dăunătorilor din clasa afidelor.

Într-un al patrulea aspect, invenția se referă la utilizarea unei dispersii apoase preparate prin dispersarea unui concentrat solid care conține polivinilpirolidonă și un insecticid piretroid în apă pentru combaterea dăunătorilor din clasa afidelor.

Concentratul solid și/sau insecticidul piretroid conform celui de-al doilea aspect al prezentei invenții și/sau al treilea și/sau al patrulea, poate fi așa cum s-a descris anterior cu referire la primul aspect al prezentei invenții.

MD 1606 G2

8

Exemplele următoare ilustrează prezenta invenție.

Anumiți termeni folosiți în exemple sunt explicați în cele ce urmează.

FASTAC este denumirea comercială pentru alfa-cipermetrin și este un racemat conținând (S)- α -cian-3-fenoxibenzil(1R)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat și (R)- α -cian-3-fenoxibenzil(1S)-cis-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat.

DECIS este o denumire comercială pentru deltametrin care este (S)- α -cian-3-fenoxibenzil (1R)-cis-3-(2,2-dibromvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat.

BAYTHROID este denumirea comercială pentru ciflutrin care este (RS)- α -cian-4-fluor-3-fenoxibenzil(1RS)-cis-trans-3-(2,2-diclorvinil)-2,2-dimetilciclopropancarboxilat.

Esfenvalerat este (S)- α -cian-3-fenoxibenzil(S)-2(4-clorfenil)-3-metilbutirat.

“m/m” înseamnă “masă/masă”; “ia” înseamnă ingredient activ; “wg” înseamnă “granule dispersabile în apă”; “TB” înseamnă “sub formă de tablete”; “SC” înseamnă “concentrat sub formă de suspensie”; “EC” înseamnă “concentrat sub formă de emulsie”.

Exemplul 1. Prepararea concentratului solid FASTAC/polivinilpirolidonă (333 g/kg ia).

S-a obținut, într-un amestecător, următorul amestec din materialele sub formă de pulbere:

	% m/m
FASTAC (material tehnic de la Shell International Chemical Company)	333
Polivinilpirolidonă (Agrimor 30 de la ISP (Europe) Ltd)	662
Acid benzoic	5

O probă de 5 kg material amestecat s-a alimentat într-un extruder cu dublu șneac APV MP2030, L/D 25/1 (raport lungime/diametru). Pentru alimentarea extruderului s-a folosit un alimentator volumetric K-tron T20 cu buncăr cu agitare. Corpul extruderului, care s-a încălzit electric și s-a răcit cu apă a fost legat la o pompă de vid printr-o gură de evacuare utilizată în cazul formării unei închideri cu topitură. Temperaturile zonei de topire a corpului (în total nouă) s-au stabilit între 25 și 75°C (de la început spre capătul corpului) și până la 25 și 175°C (de la început spre capătul corpului).

La formarea unei închideri de topitură s-a pornit vacuumul pentru a îndepărta vaporii de apă formați în corpul extruderului din conținutul de umiditate reziduală al polivinilpirolidonei. Șnecurile extruderului au fost astfel construite încât să dea cel puțin o secțiune de transport urmată de o secțiune de forfecare/amestecare. Extrudatul a fost, în final, transportat spre capătul corpului și extrudat, fără filieră, direct pe un valț răcit (răcit cu apă de 4°C). Extrudatul s-a răcit rapid la un material sticlos friabil care s-a îndepărtat de pe valțul mai mare, cub formă de așchii, de către niște dornuri. Materialul obținut s-a măcinat într-o moară cu ciocane și sitat la o dimensiune de aproximativ 250 μ m. S-a amestecat apoi cu materiale inerte specifice formulărilor de tablete și s-a tabletat folosind o mașină de tabletat.

Extrudatul nu a prezentat FASTAC cristalin, decelabil prin DSC (aparatură Perkin Elmer DSC 7), atunci când s-a încălzit la temperatura de topire a FASTAC.

Exemplul 2. Prepararea concentratului solid Deltametrin/polivinilpirolidonă (WG).

S-a preparat un concentrat solid de 90 g/kg deltametrin și polivinilpirolidonă prin evaporarea solventului după cum urmează.

S-a dizolvat deltametrin și polivinilpirolidonă într-un amestec de solvenți 90:10 acetonă:metanol. Soluția s-a evaporat la sec folosind un evaporator rotativ. S-a mărunțit reziduul solid obținut.

Exemplele 3 la 6. Procedând în mod analog cu exemplele 1 și 2, s-au preparat formulările ingredient activ/polivinilpirolidonă din tab. 1. Tab. 1 include și datele din exemplele 1 și 2, ca referință.

Tabelul 1

Exemplul nr.	Preparat prin procedul din exemplul nr.	Ingredient activ	Concentrație de ia m/m, g/kg	Wg sau TB
1	1	FASTAC	333	WG
2	2	DELTAMETRIN	90	WG
3	2	CIFLUTRIN	90	WG
4	2	ESFENVALERAT	77	WG
5	1	FASTAC	350	WG
6	1	FASTAC	150	TB

Exemplul de comparație C 1. Prepararea concentratului sub formă de emulsie (EC) al FASTAC.

MD 1606 G2

9

100 g/L concentrat, sub formă de emulsie, de FASTAC s-a preparat astfel: s-a dizolvat, până la omogenitate, FASTAC într-un amestec de solvenți SHELLSOL A (denumire comercială) și ciclohexanonă, împreună cu o pereche de emulgatori comerciali.

Exemplul de comparație C 2. Prepararea concentratului sub formă de suspensie al FASTAC (SC).

Un concentrat sub formă de suspensie, 250 g/L, al FASTAC s-a preparat în felul următor: FASTAC s-a suspendat în apă în care s-a dizolvat un dispersant comercial (ORTAN 731 - denumire comercială - Rohm & Haas). Suspensia s-a adus la un diametru mediu cuprins în intervalul 2 la 2,5 μm, prin măcinare. S-a adăugat, apoi, gumă xantan (ex. Kelco International Limited) până la o concentrație de 3 g/kg, raportată la formularea totală, pentru a preveni depunerea particulelor.

Exemplele de comparație C 3 la C 6. Procedând în mod analog cu exemplele descrise în C 1 și C 2, s-au preparat formulările din tab. 2. Tab. 2 include și datele corespunzătoare exemplelor de comparație C 1 și C 2, ca referință.

Tabelul 2

Exemplul de comparație nr.	Preparat prin procedeul din exemplul nr.	Ingredient activ (ia)	Concentrație de ia, g/L	SC sau EC
C 1	C 1	FASTAC	100	EC
C 2	C 2	FASTAC	250	SC
C 3	C 2	DECIS (deltametrin)	25	SC
C 4	C 1	DECIS (deltametrin)	25	EC
C 5	C 1	Baytroid (ciflutrin)	50	EC
C 6	C 1	Esfenvalerat	25	EC

Evaluarea activității antiafidice față de păduchele de mazăre (*Acyrtosiphum pisum*).

Exemplul 7. Activitatea antiafidică a formulării FASTAC/polivinilpirolidonă din exemplul 1 s-a comparat cu cea a concentratului sub formă de emulsie FASTAC 100 g/L din exemplul de comparație C 1 și cu a concentratului sub formă de suspensie FASTAC 250 g/L din exemplul de comparație C 2, în modul următor.

(i) Fiecare formulare s-a diluat cu apă curentă pentru a obține o serie de concentrații de pulverizare în intervalul de la CC₉₉ (doza de ingredient activ necesară pentru a omori 99% din speciile de testat) la LC₅₀ (doza de ingredient activ necesară pentru a omori 50% din speciile de testat). Concentrația maximă pulverizată a fost 0,0025%, estimată a fi echivalentă cu 10 g ingredient activ/hectar (ia/ha), doza de FASTAC recomandată în mod curent pentru combaterea păduchelului de mazăre. Când a fost necesar s-au aplicat concentrații mai mici.

(ii) Răsăd de mazăre cu o înălțime de 6 cm s-a pus în cutii Petri, cu diametrul de 9 cm, căptușite cu hârtie de filtru. S-au introdus 10 păduchi de mazăre adulți (*Acyrtosiphum pisum*) în fiecare cutie Petri și s-au lăsat să stea înainte de stropire cu formulările descrise. Evaluarea activității de cădere și a mortalității s-a făcut la 1 h și la 24 h după tratament.

Rezultate. Activitatea formulărilor FASTAC împotriva păduchelului de mazăre (*Acyrtosiphum pisum*), prin stropire directă, evaluată la 24 h după tratament este prezentată în tab. 3.

S-a observat că pentru fiecare formulare de FASTAC din tab. 3, căderea a fost extrem de rapidă. Căderea completă, pentru fiecare formulare, s-a realizat într-o jumătate de oră.

Tabelul 3

Tratament	Concentrație % ia*	Mortalitatea <i>Acyrtosiphum pisum</i> după 24 h					
		1		2		Media (n=5)	
FASTAC 100 g/L concentrat sub formă de emulsie din exemplul C 1	0,00125	100	100	100	100	100	100
	0,0006	100	100	80	100	100	96
	0,0003	80	60	80	90	90	80
	0,00015	60	70	70	50	20	54
250 g/L concentrat sub formă de suspensie din exemplul C 2	0,0025	-	-	-	40	60	50
	0,00125	80	40	60	20	60	52
	0,0006	30	50	50	20	20	34
	0,0003	60	50	40	10	0	32
	0,00015	30	40	20	-	-	30
333 g/kg FASTAC/PVP formulare din Ex. 1	0,00125	90	80	60	100	100	86
	0,0006	80	80	80	90	100	86

MD 1606 G2

10

0,0003	50	60	80	100	100	78
0,00015	30	50	50	100	100	66
	0	0	10	0	0	

*Concetrația de stropire de 0,00125% este echivalentă cu 5 g ia/ha.

Exemplul 8. Activitatea antifidică a formulărilor de polivinilpirolidonă din exemplele 2-6 s-a comparat cu cea a formulărilor din exemplele de comparație C 1 - C 6, după cum urmează.

5 Formulările s-au diluat cu apă curentă la o concentrație de 0,001% ingredient activ (ia) din care s-au preparat alte 4 diluții. Soluțiile s-au aplicat pe o cutie Petri conținând răsad de mazăre infestat cu 10 păduchi de mazăre adulți (*Acyrtosiphum pisum*). Tratamentele s-au aplicat la o doză de aproximativ 400 L/ha (adică, 0,001% ia corespunde unei doze de 4 g ia/ha). În funcție de activitatea/inactivitatea formulărilor individuale din primul test, s-au făcut ajustări ale dozelor aplicate în testele care s-au repetat.

10 Viteza de acțiune s-a evaluat prin % de cădere (KD) după 1 h, iar mortalitatea s-a evaluat după 24 h. Datele doză/KD și doză/mortalitate s-au analizat pentru a estima concentrațiile care conduc la 50% KD după 1 h și 50% mortalitate (LC50) după 24 h. Fiecare formulare s-a testat de 2 ori și valorile s-au mediat.

15 Pe lângă valorile LC50, s-au calculat și indicii de toxicitate (TI) comparativ cu un standard. Luând ca standard formularea comercială FASTAC EG din exemplul de comparație C 1 i s-a atribuit o valoare TI de 100. Orice formulare mai puțin activă decât FASTAC EC va avea o valoare TI mai mică de 100 sau dacă este mai activă va avea TI mai mare de 100.

Rezultate. Rezultatele din exemplul 8 sunt rezumate în tab. 4.

Tabelul 4

Formulare din exemplul nr.	KD după 1 h		Mortalitate după 24 h	
	LC50	TI	LC50	TI
2	0,000053	210	0,00016	210
C 3	>0,001	<10	0,00053	65
C 4	0,000095	130	0,00012	290
3	0,00039	29	0,00052	68
C 5	0,00029	39	0,00053	65
5	0,000040	230	0,00010	290
C 7	0,000058	170	0,000094	310
6	0,00011	100	0,00034	100
7	0,00012	92	0,00031	110
C 1	0,00010	100	0,00031	100

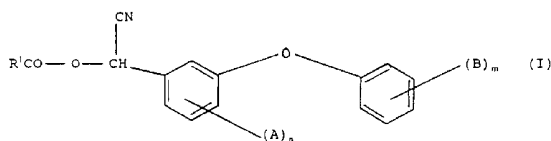
MD 1606 G2

11

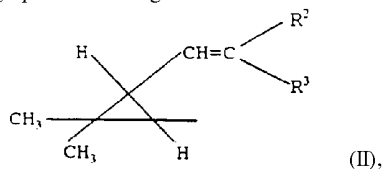
(57) Revendicări:

1. Procedeu de combatere a afidelor, care include aplicarea pe locul infestării a unei dispersii apoase preparate prin dispersarea în apă a unui concentrat care conține un insecticid piretroid, **caracterizat prin aceea că** concentratul reprezintă un solid, conținând insecticid piretroid și circa 50% masă polivinilpirolidonă.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** insecticidul piretroid reprezintă un compus cu formula generală:



în care A și B reprezintă, independent, un atom de halogen sau o grupă metil; n este 0, 1 sau 2; m este 0, 1 sau 2 și R¹ reprezintă o grupă cu formula generală:



în care R² și R³ reprezintă, independent, un atom de hidrogen sau un atom de halogen, sau o grupă alchilică C₁₋₄ opțional substituită; sau R¹ reprezintă o grupă cu formula generală:



în care R⁴ reprezintă o grupă fenilică opțional substituită cu unul sau mai mulți substituenți, aleși independent dintre atomii de halogen sau grupele alchilice C₁₋₄-alchil, C₁₋₄-alchilio, C₁₋₄-alcoxi-, nitro- și metilendioxi.

3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** insecticidul piretroid reprezintă un compus, selectat din grupa alfa-cipermetrină, delta-metrină, ciflutrină și esfenvalerat.

4. Procedeu, conform uneia din revendicările 1-3, **caracterizat prin aceea că** concentratul solid reprezintă un produs, obținut prin diluarea polivinilpirolidonei și a insecticidului piretroid într-un solvent, după care din soluție se înlătură solventul pentru obținerea concentratului solid.

5. Procedeu, conform uneia din revendicările 1-3, **caracterizat prin aceea că** concentratul solid reprezintă un produs obținut prin extrudarea comună a insecticidului piretroid și a polivinilpirolidonei.

6. Utilizare a concentratului solid, care conține un insecticid piretroid și circa 50% masă de polivinilpirolidonă pentru prepararea dispersiei apoase, folosite pentru combaterea afidelor.

7. Utilizare a dispersiei apoase obținute prin dispersarea concentratului solid, constituit din insecticid piretroid și circa 50% masă de polivinilpirolidonă pentru combaterea afidelor.

(56) Referințe bibliografice:

1. EP 0413402 A

Șef Direcție
Invenții:

JOVMIR Tudor

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 96-0298	(85) Data fazei naționale PCT: 1996.08.06	
(22) Data depozit: 1994.04.06	(86) Cerere internațională PCT: PCT/EP94/01087, 06.04.1994	
Prioritatea invocată : (31) nr.: 93302792.2 32) data : 08.04.1993 33) țara :EP (51) Int. Cl. (7) : A 01 N 53/00// (A 01 N 53/00, 25:10, 25:12, 25:14, 25:34) Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de combatere a afidelor, utilizarea concentratului solid pentru obținerea dispersiei apoase și utilizarea ei pentru combaterea afidelor (71) Solicitantul : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., NL Termeni caracteristici : insecticid piretroid, polivinilpirolidonă		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. - 7)		
MD 1994		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	EP 0413 402	1-7
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozitului național reglementat dar după data priorității invocate
A - document care definește statutul general al tehnicii		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la data publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data efectuării de documentare 2000.02.15		
Examinatorul Egorova Tamara		

ANEXĂ

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr. depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4

--	--	--	--