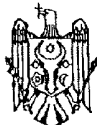




MD 3068 C2 2006.06.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3068** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.: *A01N 25/02* (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2003 0132 (22) Data depozit: 2001.11.23 (31) Nr.: 00126276.5 (32) Data: 2000.12.01 (33) Țara: EP (41) Data publicării cererii: 2003.08.31, BOPI nr. 8/2003	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2006.06.30, BOPI nr. 6/2006 (85) 2003.05.30 (86) PCT/EP01/13658 2001.11.23 (87) WO 02/43488 2002.06.06
(71) Solicitant: BAYER CROPSCIENCE S.A., FR (72) Inventatori: TARANTA Claude, DE; MANSOUR Peter, DE; BOURGOGNE Michel, DE; HENRIET Michel, DE (73) Titular: BAYER CROPSCIENCE S.A., FR (74) Reprezentant: SIMANENKOVA Tatiana	

(54) **Compoziție de emulsie ulei-în-apă cu conținut de insecticide și metodă de control a dăunătorilor**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la o compoziție de emulsie
ulei-în-apă cu conținut de insecticide. 5
Compoziția, conform invenției, include:
a) unul sau mai multe insecticide, în particular
piretroide;
b) unul sau mai mulți solvenți din grupa
esterilor acizilor monocarboxilici alifatici, esterilor
acizilor dicarboxilici alifatici, esterilor acizilor
monocarboxilici aromatici, esterilor acizilor
dicarboxilici aromatici și tri-n-alcilfosfaților; 10

2
c) un sistem emulgator care conține una sau
mai multe substanțe tensioactive anionice și două
sau mai multe substanțe tensioactive neionice, la
una din care valoarea HLB (balanța hidrofil-lipofilă)
constituie de la 4 la 12 și la una din care valoarea
HLB constituie de la 12 la 20;
d) unul sau mai mulți agenți peliculogeni/aglu-
tinanți;
e) apă.
Revendicări: 9

MD 3068 C2 2006.06.30

3

Descriere:

Invenția se referă la o compoziție de emulsie ulei-în-apă cu conținut de insecticide.

Datorită pagubelor enorme cauzate semănăturilor, pădurilor, țesăturilor de către dăunători și, de asemenea, datorită rolului acestora în etiologia și transmiterea unui șir de afecțiuni ființelor umane, animalelor și culturilor, utilizarea pesticidelor chimice este totuși inevitabilă. Insecticidelor le revine un rol important în controlul integrat asupra dăunătorilor și ele sunt esențiale în garantarea productivității acceptabile a recoltelor în toată lumea.

Piretroidele naturale și cele sintetice, în particular, constituie o clasă importantă de pesticide lipofile. Proprietățile lor artropodicide se bazează pe influența puternică asupra canalelor de sodiu în membranele nervului artropodelor.

Utilizarea compozițiilor lichide pentru aplicații prin pulverizare este un mijloc avantajos pentru consumatorul final în protecția semănăturilor contra dăunătorilor. Produsele lichide se dozează ușor înainte de incorporarea în apă, dispersându-se și diluându-se repede la adăugarea în rezervorul de pulverizare.

Aceste compoziții insecticide, în special cele lichide, conțin unul sau mai multe piretroide în calitate de substanțe active. Insecticidul lichid obișnuit și, în particular, compozițiile cu conținut de piretroide sunt concentrate emulsionabile (CE) bazate, de obicei, pe solvenți de hidrocarburi aromatice, cum ar fi xilen și altele asemenea.

Sunt cunoscute compozițiile de emulsii cu conținut de piretroide [1], în care partea de solvent organic se substituie cu apă asigurând un produs favorabil pentru mediul ambiant.

Compozițiile de emulsii ulei-în-apă (EA) sunt, de asemenea, avantajoase pentru consumatorul final, deoarece fiind diferite de CE, ele sunt deja emulsii înainte de preparare și sunt gata pentru aplicarea imediată în formă de amestec pulverizat fiind posibilă diluarea lor ușoară. Problemele tehnice asociate producerii unor compoziții EA stabile sunt considerabil diferite și mult mai complexe decât cele întâlnite la producerea formulărilor CE.

Deși compozițiile EA cunoscute cu conținut de piretroide au demonstrat deja proprietăți remarcabile, totuși mai există posibilități de îmbunătățire, de exemplu în ceea ce privește profilul lor toxicologic.

În mod surprinzător s-a determinat că pot fi obținute compoziții stabile EA cu conținut de insecticid, în caz particular piretroide, având o toxicitate redusă, în bază de esteri ai acidului carboxilic în calitate de solvent organic. Spre deosebire de compozițiile cunoscute [1], compozițiile din această invenție nu necesită adăugarea hidrocarburilor aromatice în calitate de solvent sau cosolvent.

Sunt cunoscute, de asemenea, compoziții CE cu conținut de piretroide, în care hidrocarburile aromatice pot fi înlocuite cu o combinație de unul sau mai mulți derivați bifenil, cosolventul polar și uleiul vegetal realizând o toleranță ameliorată a inhalatiei [2].

Mai sunt cunoscute CE conținând piretroide cu toleranță ameliorată pentru ochi, uleiuri vegetale sau alți esteri, cum ar fi un solvent organic [3]. Însă, în aceste documente nu sunt examinate compozițiile EA.

Conform unui prim aspect prezenta invenție asigură o emulsie ulei-în-apă ce conține:

a) unul sau mai multe insecticide, în particular piretroide;

b) unul sau mai mulți solvenți din grupa esterilor acizilor monocarboxilici alifatici, esterilor acizilor dicarboxilici alifatici, esterilor acizilor monocarboxilici aromatici, esterilor acizilor dicarboxilici aromatici și tri-n-alcilfosfaților;

c) un sistem emulgator ce conține una sau mai multe substanțe tensioactive anionice și două sau mai multe substanțe tensioactive neionice, la una din care valoarea HLB (balanța hidrofil-lipofilă) constituie de la 4 la 12 și la una din care valoarea HLB constituie de la 12 la 20;

d) unul sau mai mulți agenți peliculogeni/aglutinanți;

e) apă.

Compozițiile EA, conform invenției, demonstrează o reducere remarcabilă a profilului toxicității acute; în numeroase cazuri ele nu manifestă toxicitate orală acută. Pentru ele, printre altele, LD 50 orală acută pentru șobolani depășește 2000 mg/kg de masă corporală și ele nu irită nici pielea, nici ochii. În același timp compozițiile demonstrează o eficacitate biologică excelentă și dispunând de toate avantajele suplimentare ale compozițiilor EA, cum ar fi accesibilitatea pentru utilizator și reducerea conținutului de solvenți aromatici.

Termenul de compoziție EA definește compoziția nediluată.

Compozițiile, conform invenției, conțin una sau mai multe, de preferință 1 sau 2, în particular 1, insecticide, din grupa piretroidelor naturale sau sintetice.

Insecticidele includ, de exemplu:

1) din grupa compușilor de fosfor: acefat, azametifos, etil de azinfos, metil de azinfos, bromofos, etil de bromofos, cadusafos (F-67825), cloretoxifos, clorfenvinfos, clormefos, clorpirifos, metil de clorpirifos, demeton, demeton-S-metil, demeton-S-metil sulfon, dialifos, diazinon, diclorvos, dicrotofos, dimetoat, disulfoton, EPN, etion, etoprofos, etrimfos, famfur, fenamifos, fenitriotion, fensulfotion, fention, fonofos, formotion, fostiazat (ASC-66824) heptenofos, isazofos, isotioat, isoxation, malation, metacrifos, metamidofos,

MD 3068 C2 2006.06.30

4

metidation, salition, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoat, oxidemeton-metil, paration, paration-metil, fentoat, forat, fosalon, fosfolan, fosfocarb (BAS-301), fosmet, fosfamidon, foxim, pirimifos, etil de primifos, metil de pirimifos, profenofos, propafos, proetamfos, protiofos, piraclofos, piridapention, cuinalfos, sulprofos, temefos, terbufos, tebupirimfos, tetraclorvinfos, tiometon, triazofos, triclorfon, vamidotion;

2) din grupa carbamaților: alanicarb (OK-135), aldicarb, 2-sec-butil fenilmetil carbamat (BPMC), carbaril, carbofuran, carbosulfan, cloetocarb, benfuracarb, etiofencarb, furatiocarb, HCN-801, isoprocarb, metomil, 5-metil m-cumenilbutiril(metil)carbammat, oxamil, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, 1-metilthio(etilideneamino)-N-metil-N-(morfolinotio)carbammat (UC51717), triazamat;

3) din grupa piretroidelor: acrinatrină, aletrină, alfametrină, 5-benzil-3-furilmetil (E)-, (1R)-cis-2,2-di-metil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenemetil)ciclopropan-carboxilat, beta-ciflutrină, beta-cipermetrină, bioaletrină, bioaletrină (izomer (S)-ciclopentil), bioresmetrină, bifentrină, (RS)-1-ciano-1-(6-fenoxi-2-piridil)metil(1RS)-trans-3-(4-terț-butilfenil)-2,2-dimetilciclopropan-carboxilat (NCI 85193), cicloprotrină, ciflutrină, cihalotrină, cititrină, cipermetrină, cifenotrină, deltametrină, empenrină, esfenvalerat, fenflutrină, enpropatrină, fenvalerat, flucitrat, flumetrină, fluvalinat (izomer D), imiprotrină (S-41311), lambda-cihalotrină, permetrină, fenotrină (izomer (R)), praletrină, piretrine (produse naturale), resmetrină, teflutrină, tetrametrină, teta-cipermetrină (TD-2344), tralometrină, transflutrină, zeta-cipermetrină (F-56701);

4) din grupa amidinelor: amitraz, clorodimeform;

5) din grupa compușilor de staniu: cihexatin, oxid de fenbutatin;

6) alți compuși: abamectină, ABG-9008, acetamiprid, *Anagrapta falcitara*, AKD-1022, AKD-3059, ANS-118, *Bacillus thuringiensis*, *Beauveria bassiana*, bensultap, bifenazat (D-2341), binapacril, BJJ-932, bromopropilat, BTG-504, BTG-505, buprofezin, camfeclor, cartap, clorbenzilat, clorfenapir, clorfluazuron, 2-(4-clorofenil)-4,5-difeniltiofen (UBI-T 930), clorfentezin, cromafenozid (ANS-118), CG-216, CG-217, CG-234, A-184699, (2-naftilmetil)ciclopropan-carboxilat (Ro12-0470), ciromazin, diaclofen (tiametoxam), diafentiuron, etil de N-(3,5-diclor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluor-1-propioxi)fenil)carbamoil)-2-clorbenzocarboximidat, DOT, dicofol, diflubenzuron, N-(2,3-dihidro-3-metil-1,3-tiazol-2-iliden)-2,4-xilidin, dinobuton, dinocap, diofenolan, DPX-062, emamectin benzoat (MK-244), endosulfan, etiprol (sulfetiprol), etofenprox, etoxazol (YI-5301), fenazacuin, fenoxicarb, fipronil, fluazuron, flumit (Flufenzin, SZI-121), eter de 2-fluor-5-(4-(4-etoxifenil)-4-metil-1-pentil)difenil (MTI 800), virusuri ai polisiderozei granuloase și nucleare, fenpiroximat, fentocarb, flubenzimin, flucicloxuron, flufenoxuron, flufenprox (ICI-A5683), fluproxifen, gamma-HCH, halofenozid (RH-0345), halofenprox (MTI-732), hexaflumuron (DE 473), hexitiazox, HOI-9004, hidrametilnon (AC 217300), lufenuron, imidacloprid, indoxacarb (DPX-MP062), kanemit (AKD-2023), M-020, MTI-446, ivermectină, M-020, metoxifenozid (intrepid, RH-2485), milbemectin, NC-196, nimgard, nitenpiram (TI-304), 2-nitrometil-4,5-dihidro-6H-tiazină (DS 52618), 2-nitrometil-3,4-dihidrotiazol (SD 35651), 2-nitrometilen-1,2-tiazinan-3-ilcarbamaldehyd (WL 108477), piriproxifen (S-71639), NC-196, NC-1111, NNI-9768, novaluron (MCW-275), OK-9701, OK-9601, OK-9602, propargit, pimetozin, piridaben, pirimidifen (SU-8801), RH-0345, RH-2485, RYI-210, S-1283, S-1833, SB7242, SI-8601, silafluofen, silomadin (CG-177), spinosad, SU-9118, tebufenozid, tebufenpirad (MK-239), teflubenzuron, tetradifon, tetrasul, tiacloprid, tiociclam, TI-435, tolfenpirad (OMI-88), triazamat (RH-7988), triflumuron, verbutin, vertalec (Mykotal), YI-5301.

Grupa potrivită de insecticide o constituie piretroidele naturale sau sintetice, de exemplu: acrinatrină, aletrină, alfametrină, 5-benzil-3-furilmetil (E)-(1R)-cis-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenemetil)ciclopropan-carboxilat, beta-ciflutrină, beta-cipermetrină, bioaletrină, bioaletrină ((S)-ciclopentilizomer), bioresmetrină, bifentrină, (RS)-1-ciano-1-(6-fenoxi-2-piridil)metil (1 RS)-trans-3-(4-terț-butilfenil)-2,2-dimetilciclopropan-carboxilat (NCI 85193), cicloprotrină, ciflutrină, cihalotrină, cititrină, cipermetrină, cifenotrină, deltametrină, empenrină, esfenvalerat, fenflutrină, fenpropatrină, fenvalerat, flucitrat, flumetrină, fluvalinat (izomer D)), imiprotrină (S-41311), lambda-cihalotrină, permetrină, fenotrină (izomer (R)), praletrină, piretrine (produse naturale), resmetrină, teflutrină, tetrametrină, teta-cipermetrină (TD-2344), tralometrină, transflutrină și zeta-cipermetrină (F-56701).

Preferate sunt acrinatrina, bioaletrina, (S)-bioaletrina și deltametrina. Îndeosebi de potrivite sunt acrinatrina și/sau deltametrina, preferabilă fiind deltametrina.

Este de asemenea potrivită utilizarea unui amestec din una sau mai multe piretroide și una sau mai multe insecticide nepiretroide, cum ar fi fiprolele, nitrometilenenele, carbamații.

Insecticidele nepiretroide: fiprole, acetamiprid și pirimicarb sunt deosebit de potrivite.

Concentrația de substanță(e) activă(e) constituie în general 0,05...200 g/l, mai potrivită fiind 0,1... 50 g/l, în particular 1... 25 g/l.

Piretroidele și alte insecticide sunt bine cunoscute și comercial disponibile. Ele sunt descrise, de exemplu în The Pesticide Manual, 11th ed., British Crop Protection Council, Farnham 1997.

Esterul utilizat ca solvent organic este din grupa esterilor acizilor monocarboxilici alifatici, esterilor acizilor di- sau tricarboxilici alifatici, esterilor acizilor monocarboxilici aromatici, esterilor acizilor di- sau tricarboxilici aromatici și tri-n-alcilfosfații, de preferință tri-n-(C₁-C₆)alcilfosfații, cum ar fi tri-n-butilfosfații.

Potrivii sunt acei din grupa esterilor acizilor monocarboxilici alifatici, esterilor acizilor di- sau

MD 3068 C2 2006.06.30

5

tricarboxilici alifatici și esterilor acizilor monocarboxilici aromatici.

Exemplele de ester monocarboxilici alifatici includ esterii alifatici (cum ar fi metil, etil, n-propil, izopropil, n-butil, izobutil, n-pentil, izopentil, neopentil, n-hexil, izohexil, n-heptil, izoheptil, n-octil, etilhexil, n-nonil și izononil) și aromatici (cum ar fi benzil) ai acizilor grași, cum ar fi acidul acetic (de exemplu, acetat de etil și acetat de n-butil), acidul caproic, acidul caprilic, acidul capric, și amestecul de acid caprilic și acid capric, acidul lauric, acidul miristic, amestecul de acid lauric și miristic, acidul palmitic, acidul stearic, amestecul de acid palmitic și acid stearic, acidul miristoleic, acidul palmitoleic, acidul oleic, acidul linolic sau acidul linolenic sau acizii carboxilici cu următoarele grupe funcționale, cum ar fi acidul lactic (de exemplu, etil lactat, butil lactat, etilhexil lactat sau 1-metoxi-2-propil acetat).

Grupa potrivită de ester ai acizilor monocarboxilici alifatici o constituie uleiurile vegetale și animale. Termenul de uleiuri vegetale, utilizat în această descriere, include uleiuri din plante oleaginoase, cum ar fi, ulei de rapiță, ulei de soia, ulei de palmier, ulei de floarea soarelui, ulei de bumbac, ulei de porumb, ulei din semințe de in, ulei de cocos, ulei de ciulin sau ulei de ricin. Termenul uleiuri animale, utilizat în această descriere, include uleiurile de origine animală, cum ar fi seul. Alte exemple de ester ai acidului monocarboxilic includ produse de transesterificare ale acestor uleiuri, cum ar fi alchil esterii, asemenea esterului metilic al uleiului de rapiță, de exemplu Radia 7961 (Fina Chemicals, Belgium), sau esterului etilic al uleiului de rapiță.

Uleiurile vegetale sunt de preferință ester C_{10} - C_{22} , mai potriviți fiind acizii alifatici C_{12} - C_{20} . Acești ester ai acidului alifatic C_{10} - C_{22} sunt, de exemplu, esterii ai acizilor alifatici C_{10} - C_{22} nesaturați sau saturați, în special cu un număr egal de atomi de carbon, de exemplu ai acidului cis-erucic, acidului izo-erucic, acidului lauric, acidului palmitic, acidului miristic, în particular ai acizilor cis-alifatici, asemenea ai acidului stearic, acidului linoleic sau acidului linolenic.

Exemplele de ester ai acidului alifatic C_{10} - C_{22} includ esterii obținuți prin reacția glicerolului sau glicolului cu acizii alifatici C_{10} - C_{22} și care conțin, de exemplu uleiuri din plante oleaginoase, cum ar fi esterii acidului alifatic(C_{1} - C_{20})-alchil (C_{10} - C_{22}) care pot fi obținuți, de exemplu, prin transesterificarea glicerol- sau glicolului esterilor acidului alifatic C_{10} - C_{22} cu alcoolii C_{1} - C_{20} (cum ar fi metanol, etanol, propanol sau butanol). Transesterificarea poate fi realizată prin procedeele cunoscute în domeniu descrise de exemplu în Romps Chemie Lexikon, 9th edition, Volume 2, pag. 1343, Thieme Verlag, Stuttgart.

Esterii potriviți ai acidului alifatic C_{1} - C_{20} -alchil C_{10} - C_{22} sunt metil esterii, etil esterii, n-propil-esterii, izopropil esterii, n-butil-esterii, izobutil esterii, n-pentil esterii, izopentil esterii, neopentil esterii, n-hexil esterii, izohexil esterii, n-heptil esterii, izoheptil esterii, n-octil esterii, 2-etil-hexil esterii, n-nonil esterii, izononil esterii și dodecil esterii. În calitate de glicerol și glicol esterii ai acidului alifatic C_{10} - C_{22} într-o formă unică sau în formă de amestec de glicerol sau glicol esterii ai acizilor alifatici C_{10} - C_{22} sunt de preferință, în particular, cei ai acizilor alifatici cu un număr egal de atomi de carbon, cum ar fi ai acidului cis-erucic, izo-erucic, ai acidului lauric, acidului palmitic, acidului miristic, în particular ai acidului alifatic C_{18} -, cum ar fi ai acidului stearic, acidului linolic sau acidului linolenic.

Compozițiile EA, conform prezentei invenții, pot conține uleiuri vegetale în formă de compoziții auxiliare uleioase comercial disponibile, de exemplu pe bază de ulei de rapiță, cum ar fi Hasten® (Victorian Chemical Company, Australia, component principal – esterul etilic al uleiului de rapiță), Actirob®B (Novance, Franța, component principal – esterul metilic al uleiului de rapiță), Rako-Binol® (Bayer AG, Germania, component principal – uleiul de rapiță), Renol® (Stefes, Germania, component principal – esterul metilic al uleiului de rapiță) sau Stefes Mero® (Stefes, Germania, component principal – esterul metilic al uleiului de rapiță).

Exemplele de ester ai acizilor monocarboxilici aromatici includ esterii ai acidului benzoic (cum ar fi n-butil benzoat, benzil benzoat, decil benzoat, dodecil benzoat, hexil benzoat, izostearil benzoat, metil benzoat, octadecil benzoat, C_{12} - C_{15} alchil benzoat) sau ai acidului salicilic.

Exemplele de ester ai acidului di- sau tricarboxilic alifatic includ esterii ai acidului maleic (metil, etil), derivați diesteri sau triesteri ai acidului adipic (cum ar fi diizopropil adipat (de exemplu Crodamol® DA (Croda Oleochemicals, UK), diizobutil adipat), ai acidului citric (de exemplu tributil citrat, acetil tributil citrat), acidului glutaric, acidului succinic (cum ar fi esterii dibazici: un amestec de metil esterii ai acizilor adipic, glutaric și succinic), sau ai acidului sebecic (de exemplu n-octil sebecat).

Exemplele de ester ai acidului dicarboxilic aromatic includ ftalați (de exemplu dimetil ftalat, dietil ftalat, dibutil ftalat sau diizononil ftalat).

Adițional la utilizarea unui ester ca solvent, este potrivită de asemenea utilizarea a doi sau mai mulți esterii.

Mai poate fi avantajoasă, în special în cazul în care substanța activă nu este foarte solubilă în esterul-solvent, incorporarea unui sau a mai mulți cosolvenți polari. Cosolvenții polari utilizați includ cosolvenții care sunt complet sau parțial solubili în apă (de exemplu de la 0,1 până la 100%). Cosolventul în general se selectează în vederea unei toxicități joase și a unui potențial redus ca iritant pentru piele și ochi.

Exemplele de cosolvenți polari includ cetone (de exemplu ciclohexanone, acetofenone, metil n-amil cetone sau 2-heptanone), alcoolii (de exemplu alcool benzilic), alchil amide (de exemplu n,n-dimetilacetamidă), alchilpirolidone (de exemplu n-metilpirolidonă, n-octilpirolidonă, n-dodecilpirolidonă sau n-hidroxi 2-etilpirolidonă), dialchilsulfoxizi (de exemplu dimetilsulfoxid), eteri (de exemplu anisol și 1-metoxi-2-propanol) sau derivați ai ureei (de exemplu dimetilpropilen uree).

MD 3068 C2 2006.06.30

6

Cosolvenți polari potriviți sunt ciclohexanona (solubilitate în apă: 8% la temperatura camerei), 2-heptanona, alcoolul benzilic (solubilitate în apă: 4% la temperatura camerei), n,n-dimetilacetamida (solubilitate în apă: solubilă, date nu sunt), n-metilpirolidona (solubilitate în apă: 100% la temperatura camerei), dimetilsulfoxid (solubilitate în apă: 100% la temperatura camerei) și 1-metoxi-2-propanol (solubilitate în apă: 100% la temperatura camerei), în special în combinație cu deltametrina ca substanță activă.

Conținutul de cosolvent polar constituie în general de la 1 la 25% mas., de preferință de la 2 la 20% mas., în particular de la 8 la 20% mas. Conținutul de cosolvent poate fi în general selectat cât de puțin posibil, dar suficient de înalt pentru a majora solubilitatea substanței active pentru a obține conținutul necesar de substanță activă în produsul final și pentru a evita cristalizarea în timpul diluării înainte de aplicare.

Într-una din realizările preferate compoziția, conform invenției, nu conține nici un solvent adițional la compusul (compuzii) de ester ca solvent principal și opțional un cosolvent polar, adică ca solvent - parte a compoziției ce constă în esență dintr-un component ester și opțional unul sau mai mulți cosolvenți polari.

Compozițiile conțin în continuare un sistem emulsionat ce conține unul sau mai mulți emulgatori anionici și doi sau mai mulți emulgatori ionici.

Exemplele de emulgatori anionici includ fosfat ester și sulfat ester ai alcoolilor alifatici poli (de preferință 2 la 30) etoxilați (de preferință C₆ la C₂₂), de exemplu fosfat esterul oleat alcoolului etoxilat (2 EO (EO este o unitate de oxid de etilenă) (de exemplu Empiphos® O3D, Albright & Wilson, UK), fosfat esterii oleat alcoolului etoxilați (e.g. Crodafos® N serie, Croda Oleochemicals, UK), fosfat esterii ceto/stearil alcoolului etoxilați (2-10 EO) (de exemplu Crodafos® CS serie, Croda Oleochemicals, UK), fosfat esterii tridecil alcoolului etoxilați (4-6 EO) (de exemplu Empiphos® PS serie, CK Witco, USA), fosfat esterii alcoolului alifatic etoxilați (de exemplu Crafol® AP serie, Henkel Iberica, Spain), fosfat esterii alcoolului alifatic etoxilați (3-6 EO) (de exemplu Rhodafac® serie, Rhodia Chimie, France), acizi liberi ai complexului organic fosfat esterilor (de exemplu Beycostat® serie, Ceca S.A., France), fosfat esterii arilfenolilor polietoxilați (8 la 25 EO) (cum ar fi di- și trisilfenoli polietoxilați) (de exemplu Soprophor 3D33, Rhodia Chimie, Franța), sulfat esterii arilfenolilor polietoxilați (cum ar fi di- și trisilfenoli polietoxilați) (de exemplu Soprophor DSS/7, Soprophor 4D384, Rhodia Chimie, Franța), săruri neorganice ale alchilbenzensulfonaților (cum ar fi dodecilbenzensulfonat de calciu) sau săruri neorganice ale acizilor policarboxilici, potrivite fiind, de exemplu, sărurile de sodiu și potasiu.

Emulgatorii neonici sunt în general din clasa alchilfenolilor polietoxilați. Exemplele potrivite de emulgatori neonici includ uleiul de ricin polietoxilat (30 la 40 EO), alcooli alifatici (C₈ la C₂₂) polietoxilați (6 la 20 EO), arilfenoli polietoxilați (8 la 25 EO) (cum ar fi di- și trisilfenoli polietoxilați), poliglicol eterii tridecil alcoolului (cum ar fi tridecil alcoolul etoxilat (6 EO): Genapol® X-060, Clariant, Germania) alchil eterii polialcoilați (de exemplu butil eter polialcoilat: Witconol® NS 500 K, CK Witco, S.U.A.), bloc copolimerii oxid de etilenă/oxid de propilenă (greutatea moleculară în limitele de la 4,000 la 20,000, de preferință în limitele de la 6,500 la 15,000).

În compoziție se utilizează, în general, un emulgator anionic cu o combinație din doi sau mai mulți, de preferință doi emulgatori neonici, în care unul din emulgatorii neonici are HLB (balanța hidrofil-lipofilă) în limitele de la 4 la 12, de preferință de la 8 la 12, alt emulgator neionic are HLB în limitele de la 12 la 20, de preferință de la 14 la 18. Aceasta asigură în special o comportare fizico-chimică bună a compoziției EA la temperaturi înalte și joase.

HLB (balanța hidrofil-lipofilă) reprezintă o scală empirică definită de către W.C. Griffin (J. Soc. Cosmetic Chemists, 1, 311 (1949)), care exprimă natura amfifilică a emulgatorilor (în special a substanțelor tensioactive neionice). Cel puțin substanțelor tensioactive hidrofile le sunt atribuite cele mai mici valori ale HLB.

Compoziția, în general, conține 0,01...20% mas., de preferință 0,1...10% mas. combinație de emulgatori anionici și neonici, mai potrivită fiind combinația din 0,01...10% mas., mai potrivită fiind din 0,1...3% mas. de emulgator anionic și 0,01...15% mas., mai potrivită fiind din 0,1...7% mas. de doi sau mai mulți emulgatori neonici.

Compoziția conține de asemenea unul sau mai mulți agenți pelculogeni/aglutinanți. Exemplele potrivite de agenți pelculogeni/aglutinanți includ rășini termoplastice, de exemplu polivinil pirolidone (cum ar fi ®Luviskol K 90 caracterizat prin indicele K între 88 și 96, care se referă la viscozitatea unei soluții apoase cu conținut de 1% mas./mas. de genul polivinil pirolidonă, BASF AG, Germania), sau polivinil alcoolii obținuți prin hidroliza parțială a polivinil acetaților (de exemplu produse Mowiol caracterizate prin viscozitatea unei soluții apoase cu conținut de 4% mas./mas. de produse Mowiol, Clariant, Germania), sau a copolimerilor vinilpirolidonă/acetat de vinil (de exemplu Agrimer VA 6, care conține 60% de vinilpirolidonă, ISP, S.U.A.).

Utilizarea emulgatorilor adecvați combinați cu agenți pelculogeni/aglutinanți este o particularitate avantajoasă care asigură o stabilitate bună compoziției.

Agenții pelculogeni/aglutinanți se adaugă în cantitate de la 0,1 la 5,0% mas., în particular de la 0,5 la 3,0% mas.

Compoziția, în general, conține 5...99% mas., de preferință 10...85% mas., mai potrivite fiind 45...65 % mas. de apă.

Compoziția mai conține opțional în continuare aditivi sau substanțe auxiliare, de preferință agenți de

MD 3068 C2 2006.06.30

7

antigel, stabilizatori, agenți antispumanți, substanțe de protecție, coloranți și/sau preparate care maschează mirosul.

Exemplele de agenți de antigel potrivit includ etilen glicol, monopropilen glicol, glicerol, hexilen glicol, 1-metoxi-2-propanol, ciclohexanol, în particular monopropilen glicol.

5 Ei se adaugă opțional în cantitate de la 1 la 30% mas., în particular de la 5 la 15% mas.

Agenții de stabilizare care se adaugă opțional în compoziție sunt acizi, de preferință acizi organici, cum ar fi acid dodecilbenzen sulfonic, acid acetic, acid propionic sau acid citric, în particular acid citric și antioxidanți, de exemplu butil hidroxi tolue (BHT), butil hidroxi anisol (BHA), în particular butil hidroxi tolue.

10 Agenții de stabilizare se adaugă opțional în cantitate în general de la 0,01 la 2% mas., în particular de la 0,1 la 1% mas.

15 Agenții antispumanți potriviți se bazează pe silicon, în particular este potrivită o emulsie apoasă de dialchilpolisiloxani comercial disponibilă, de exemplu Rhodorsil® 426R furnizată de Rhodia Chimie, Franța; seria Wacker SE furnizată de Wacker, Germania și un amestec de dialchilpolisiloxani cu un ulei, comercial disponibil, de exemplu Rhodorsil® 416 furnizat de Rhodia Chimie, Franța; Wacker S184 sau Wacker SL furnizat de Wacker, Germania.

15 Agenții antispumanți se adaugă opțional, în general, în cantitate de la 0,01 la 2% mas., de preferință de la 0,1 la 1,5% mas.

20 Agenții de protecție, de obicei, se adaugă opțional și includ de exemplu printre altele derivați ai acidului benzoic, ai acidului sorbic, formaldehidă, în particular o combinație de metil parahidroxibenzoat (de exemplu Preserval® M (Laserson & Sabetay, Franța)) și propil parahidroxibenzoat (de exemplu Preserval® P (Laserson & Sabetay, Franța)), în general în cantitate de la 0,1 la 1,0% mas., în particular de la 0,2 la 0,5% mas.

În continuare aditivii opționali reprezintă coloranți, de exemplu Vitasyn® Patentblau (Clariant, Germania) și preparate care maschează mirosul, de exemplu un amestec de aromatizatori naturali și sintetici, cum ar fi Perfume® TM 4242 (Technicoflor, Franța).

25 Ei se adaugă opțional, în general, în cantitate de la 0,01 la 1% mas., în particular de la 0,1 la 0,5% mas. de colorant și de la 0,02 la 2% mas., în particular de la 0,1 la 1% mas. de preparat care maschează mirosul.

Într-un alt aspect prezența invenției asigură un procedeu de obținere a insecticidului, în particular a piretroidei, emulsiei ulei-în-apă (EA) descrise mai sus, care include următoarele trei etape:

30 A. Prepararea fazei organice care cuprinde dizolvarea insecticidului, în particular a substanțe (substanțelor) active (piretroidei) în unul sau câțiva solvenți organici și opțional cosolvent (cosolvenți) polar(i) și aditivii emulgatorilor și, opțional, a unui agent de stabilizare și/sau a unui agent de protecție, utilizând de preferință un malaxor, de exemplu un malaxor cu palet.

Opțional, etapa de încălzire (depășind 30°C) se include pentru o solubizare mai ușoară a emulgatorului hidrofil.

35 B. Prepararea fazei apoase cuprinde amestecarea apei cu un antigel opțional, utilizând de exemplu un rotor-stator Ultra-Dispersor (cu viteză mică) urmată de încorporarea unui agent pelicologen/aglutinant. Este avantajoasă pulverizarea unei pudre polimerice (agent pelicologen) pe faza apoasă pentru controlul formării unor conglomerate.

40 Utilizând un malaxor, de exemplu malaxorul cu palet, la temperatura camerei în faza lichidă menționată mai sus pot fi încorporate următoarele ingrediente opționale:

- colorant;
- preparat ce maschează mirosul;
- antispumanți.

Amestecarea continuă până la obținerea unei faze apoase omogene.

45 C. A treia etapă cuprinde prepararea insecticidului ce reprezintă piretroide în emulsie ulei-în-apă (EA) prin dispersarea apei sau a fazei apoase obținute în etapa B în faza organică obținută în etapa A de preferință, la temperatura camerei și la agitare rapidă, utilizând un malaxor cu tăiere rapidă, de exemplu un malaxor rotor stator disponibil de la așa companii cum ar fi Silverson (Marea Britanie) și IKA (Germania). Primele două faze este preferabil să fie combinate fără amestecare. Acest amestec este puternic supus efectelor de agitare rapidă (T=35°C max).

50 Insecticidul, în particular piretroida, emulsia ulei-în-apă (EA) obținută prin procedeul menționat manifestă următoarele caracteristici:

- viscozitatea compoziției EA, conform prezentei invenții, constituie 50...150 mPas, fiind măsurată cu aparatul Brookfield echipat cu modulul LV2 cu 30 și 60 rpm. Măsurarea s-a realizat la temperatura de 25±5°C;

55 - activitatea sau spontaneitatea deosebită a compoziției la diluare cu apă (amestecând de la 0,01 la 5% masă/volum de compoziție cu apă într-un cilindru cu un volum de 100 ml) se datorează viscozității joase;

- dimensiunea picăturii de distribuție se caracterizează prin media diametrului cuprins între 0,3 și 0,8 microni și 80% din populația totală sub 1 micron, măsurările fiind realizate cu un analizator laser pentru determinarea dimensiunii particulelor, cum este echipamentul comercializat de companiile Cilas și Malvern.

60 Compoziția (compozițiile) EA, conform prezentei invenții sunt de preferință stabile pentru cel puțin 2 săptămâni la 54°C, 6 săptămâni la 50°C și -10°C și cel puțin doi ani la temperatura camerei.

MD 3068 C2 2006.06.30

8

5

Compozițiile, conform prezentei invenții, se aplică simplu prin diluția emulsiilor EA cu o cantitate dezinabilă de apă, agitarea ușoară a amestecului și aplicarea pe plante, sol, suprafețe etc.

10

Tabel

(Concentratia de fiecare ingredient exprimată în g/l)

[illegible]

MD 3068 C2 2006.06.30

9

Acid citric	Agent de stabilizare								0,2	0,2	0,2	
Perfume TM 4242	Aromatizant					0,5						
Vitasyn Patentblau	Colorant							0,2				
Propylene Glycol	Antigel			80,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	120,0	100,0
Apă, până la		1 L	1 L	1 L	1 L	1 L	1 L	1 L	1 L	1 L	1 L	1 L

(57) Revendicări:

1. Compoziție de emulsie ulei-în-apă cu conținut de insecticide care conține:
 - a) unul sau mai multe insecticide, în particular piretroide;
 - b) unul sau mai mulți solvenți din grupa esterilor acizilor monocarboxilici alifatici, esterilor acizilor dicarboxilici alifatici, esterilor acizilor monocarboxilici aromatici, esterilor acizilor dicarboxilici aromatici și tri-n-alcilfosfaților;
 - c) un sistem emulgator care conține una sau mai multe substanțe tensioactive anionice și două sau mai multe substanțe tensioactive neionice, la una din care valoarea HLB (balanța hidrofil-lipofilă) constituie de la 4 la 12 și la una din care valoarea HLB constituie de la 12 la 20;
 - d) unul sau mai mulți agenți peliculogeni/aglutinanți;
 - e) apă.
2. Compoziție conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că insecticidul reprezintă o piretroidă.
3. Compoziție conform revendicării 2, caracterizată prin aceea că piretroida reprezintă deltametrină.
4. Compoziție, conform oricărei din revendicările precedente, caracterizată prin aceea că conține un cosolvent polar.
5. Compoziție, conform oricărei din revendicările precedente, caracterizată prin aceea că conține următoarele aditive și/sau substanțe auxiliare din grupele: agenți de antigel, agenți de stabilizare, agenți antispumanti, agenți de protecție, coloranți și preparate care maschează mirosul.
6. Compoziție, conform oricărei din revendicările precedente, caracterizată prin aceea că conține 0,05 ...200 g/l de substanță activă (substanțe active).
7. Metodă de control a dăunătorilor care prevede aplicarea unei soluții apoase a compoziției de emulsie ulei-în-apă cu conținut de insecticide, definită în revendicarea 1, pe dăunători sau pe plante, sau pe alte locuri infestate cu dăunători sau frecvent afectate de aceștia.
8. Metodă, conform revendicării 7, caracterizată prin aceea că insecticidul reprezintă piretroidă.
9. Metodă, conform revendicării 8, caracterizată prin aceea că piretroida reprezintă deltametrină.

(56) Referințe bibliografice:

1. WO 9009103 A 1990.08.23
2. EP 0567368 B1 1997.03.12
3. WO 9601047 A 1996.01.18

Director adjunct Departament:

GUȘAN Ala

Examinator:

COLESNIC Inesa

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2003 0132	(85) Data fazei naționale PCT: 2003.05.30
(22) Data depozit: 2001.11.23	(86) Cerere internațională PCT: PCT/EP01/13658 2001.11.23
Prioritatea invocată : (31) nr.: 00126276.5 (32) data : 2000.12.01 (33) țara : EP (51) : Int.Cl: A01N 25/02 (2006.01) A01P 7/04 (2006.01) Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Compoziție de emulsie ulei-in-apă cu conținut de insecticide și metodă de control a dăunătorilor. (71) Solicitantul : BAYER CROPSCIENCE S.A., FR Termeni caracteristici : a) limba română: emulsie de ulei-apă, insecticide, peritroide b) limba engleză: oil-in-water emulsion, insecticides, pyrethroids	
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)	
Int. Cl. ⁷	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	

MD 1993-2006
 SU 1924-1993
 FIPR.RU 1994-2006
 EAO 1996-2006
 RoPatentSearch
 Espacenet
 EPATS
 Yandex.ru
 Rambler.ru

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	WO 9009103 A 1990.08.23	1
A	EP 0567368 B1 1997.03.12	1
A	WO 9601047 A 1996.01.18	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în rubrica IV ☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează		
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		
A - document care definește stadiul anterior general	P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate 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 evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția	
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data	X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă cand documentul este luat de unul singur	
L - document care poate pune in discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei 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 divulgare	& - document care face parte din aceeași familie de documente	
Data finalizării documentării	2006.03.12	
Examinatorul	Colesnic Inesa	

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