



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.10.77 (P. 201356)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.05.79

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1981

Int. Cl.²

A01N 9/02

A01N 17/10

Twórcy wynalazku: Aniela Choinka, Kazimierz Górecki, Jadwiga Gorska-Poczopko, Stanisława Kwiczak, Marian Budziar

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

Sposób wytwarzania środka grzybobójczego zawierającego jako substancję czynną mieszaninę siarki z karbendazymem

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania środka grzybobójczego, który jako substancje biologicznie czynne zawiera mieszaninę siarki z karbendazymem a ponadto składniki pomocnicze takie jak nośniki, dyspergator i zwilżacz. Środki zawierające tego typu substancje czynne stosowane są do zwalczania chorób grzybowych zbóż, i krzewów owocowych, roślin ozdobnych np. róż.

O skuteczności działania środka grzybobójczego decydują, oprócz własności toksycznych substancji biologicznie czynnej, w znacznym stopniu jego parametry fizykochemiczne takie jak łatwość zwilżania środka, przyczepność do rośliny, rozdrobnienie cząstek i ich zdolność do samorzutnej dyspersji w wodzie. Działanie zespołu tych parametrów jest ściśle ze sobą sprzężone i niedotrzymanie jednego z nich może osłabić działanie pozostałych, nawet optymalnie dobranych. Stąd przy typowaniu składu środka i ustaleniu sposobu jego wytwarzania rozpatrywane one muszą być kompleksowo.

Znane środki grzybobójcze, stosowane do zwalczania chorób grzybowych kultur uprawnych, zawierające siarkę lub karbendazym występują głównie w formie proszków zwilżalnych, środki zawierające mieszaninę siarki z karbendazymem w formie emulsji w rozpuszczalnikach organicznych.

Z uwagi na stałą rozpuszczalność siarki i karbendazymu w rozpuszczalnikach organicznych spo-

2

ządzane emulsje są niskoprocentowe dochodzące zaledwie do 8% substancji aktywnych. Resztę formy emulsyjnej stanowi rozpuszczalnik — do 65% i środki powierzchniowo czynne — nawet do 35% wagowych.

Możliwości stosowania takiej emulsji są ograniczone, ponieważ przy większym nasłonecznieniu i wyższej temperaturze otoczenia występuje działanie fitotoksyczne zawartych w niej rozpuszczalników, a przy większej ilości opadów łatwe zmywanie preparatu z powierzchni liści. Celowe jest więc sporządzenie formy użytkowej środka zawierającego siarkę z karbendazymem, która zastosowana w małych ilościach byłaby skuteczna i nie wywiera niekorzystnego wpływu na rośliny uprawne. Taką formą jest wysokoskoncentrowany proszek zwilżalny charakteryzujący się dobrym rozdrobnieniem cząstek, samorzutną ich dyspersją w wodzie i dobrą przyczepnością do powierzchni liści.

Sporządzenie wysokoskoncentrowanego proszku zwilżalnego, zawierającego siarkę i karbendazym wg znanych sposobów wytwarzania tego typu formy użytkowej nie dało spodziewanych rezultatów.

Środek otrzymany sposobem mieszania składników a następnie ich mikronizacji wykazywał słabą zwilżalność i nie rozpraszał się samorzutnie w wodzie. Słaba jego zwilżalność utrudniała sporządzenie zawiesiny opryskowej a brak zdolności do samorzutnej dyspersji cząstek powodował szybką

ich sedimentację. Powierzchnia liścia, opryskana zawiesiną takiego preparatu nie była pokryta jednolicie, co przy zwalczaniu chorób grzybowych posiada pierwszorzędne znaczenie.

Sporządzenie proszku zwilżalnego zawierającego siarkę z karbendazymem wg znanego sposobu poprzez dodawanie sodu do mieszaniny surowców nie dało również spodziewanych wyników, ponieważ wilgotna siarka zbryla się i nie pozwalała zhomogenizować mieszaniny surowców.

Problem otrzymywania zwilżalnego proszku do tychczas rozwiązuje się również w ten sposób, że oddzielnie miele się substancję biologicznie czynną i środki pomocnicze a następnie je miesza. Korzystny efekt uzyskuje się jedynie wtedy, gdy zachowany jest odpowiedni stosunek wielkości cząstek pomiędzy poszczególnymi surowcami.

W przypadku siarki lub siarki z karbendazymem do mielenia stosowany musiałby być gaz obojętny i młyny sztyftowe. W tego typu młynach nie osiąga się jednak dobrego rozdrobnienia,żądanego dla cząstek siarki grzybobójczej.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że sposób według wynalazku polegający na zhydrolizowaniu nośnika środkiem powierzchniowo czynnym, zmieszaniu go z uwodnionym metakrzemianem, solą kwasów ligninosulfonowych, solą metalu trójwartościowego a następnie zmieleniu mieszaniny, pozwala otrzymać wysokostężony środek o korzystnych właściwościach fizykochemicznych i wysokiej skuteczności grzybobójczej.

Według wynalazku rozdrobnione składniki w ilości 10—30 cz. wag. dodaje się do siarki z karbendazymem w ilości 70—90 cz. wag. a następnie homogenizuje i mikronizuje.

Stosując sposób wg wynalazku można otrzymać środek o zawartości do 90% substancji czynnej, wykazujący wysokie parametry fizykochemiczne.

Otrzymany środek posiada subtelnie rozdrobnione cząstki substancji czynnych i charakteryzuje się dobrą zwilżalnością i samorzutną dyspersją w wodzie. Po oprysku jego zawiesiną wodną

utworzona warstewka ochronna jest jednolita i trudnozmywalna. Środek, ze względu na swe właściwości i małą zawartość wypełniacza, pozwala na sporządzanie stężonych zawiesin wodnych, które mogą być stosowne do niskoobjętościowych oprysków naziemnych i samolotowych.

Przykłady własności fizykochemicznych środka otrzymanego sposobem wg wynalazku w porównaniu do środka otrzymanego znanymi sposobami wytwarzania ilustruje tablica 1.

Własności fizykochemiczne środka zawierającego siarkę z karbendazymem, w zależności od sposobu jego wytwarzania

Z danych wynika, że środek otrzymany sposobem wg wynalazku zwilża się w wodzie w ciągu 30—50 sek. i tworzy w wodzie twardej stabilną zawiesinę. Trwałość zawiesiny, zarówno w stężeniu 1,0; 2,5; 5,0 i 10,0%, po 30 min. sedimentacji w cylindrze o pojemności 250 ml, wynosi ponad 80% wagowych.

Dobrze rozproszone cząstki w wodzie tworzą po oprysku jednolitą warstewkę ochronną.

Przykład I. Odważone surowce w ilości 70 kg siarki, 10 kg karbendazymu, 7 kg krzemionki syntetycznej, 6 kg uwodnionego metakrzemianu magnezowego, 5 kg soli wapniowej kwasów ligninosulfonowych, 1 kg soli sodowej kwasu butylo-naftalenosulfonowego, 1 kg siarczanu glinowego miesza się w mieszalniku planetarnym i mikronizuje w młynie strumieniowym. W wyniku otrzymuje się środek o zawartości 80% substancji czynnej i właściwościach podanych w tablicy 1, lp. 1.

Przykład II. Odważone surowce w ilości 70 kg siarki, 10 kg karbendazymu, 7 kg krzemionki syntetycznej, 6 kg uwodnionego metakrzemianu magnezowego, 5 kg soli wapniowej kwasów ligninosulfonowych, 1 kg soli sodowej kwasu butylo-naftalenosulfonowego i 1 kg siarczanu glinowego miesza się z 2—5 kg wody w mieszalniku szybkoobrotowym, fluidyzacyjnym a następnie mikronizuje w młynie strumieniowym.

Tablica 1

Lp.	Sposób wytwarzania środka	Stężenie subst. aktywnej %	Własności fizykochemiczne		
			czas zwilżania *	rozproszenie cząstek	
				w zawieszynie **	na szkle ***
1.	mieszanie suchych składników i ich mikronizacja	80	10 min.	60%	nie-jednolite
2.	mieszanie wilgotnych składników i ich mikronizacja	80	4 min.	58%	niejednolite, aglomeraty
3.	Przykład 3 wg wynalazku	75%	30 sek.	82%	jednolite
4.	Przykład 4 wg wynalazku	85	30 sek.	88%	jednolite
5.	Przykład 5 wg wynalazku	90	50 sek.	85%	jednolite

*) oznacza czas, w którym 5 g środka, wsypanego do 100 cm³ wody o powierzchni ok. 30 cm², uległo całkowitemu zwilżeniu.

**) oznacza ilość preparatu, w procentach, pozostających w zawieszynie wody twardej (10°N) po 30 min. sedimentacji.

***) oznacza jakość rozproszenia cząstek, po oprysku zawiesiną wodną szkiełka mikroskopowego. Pokrycie oceniano wzrokowo za pomocą lanometru.

W trakcie mikronizacji dodana woda zostaje odprowadzona przez strumień powietrza mielącego. W wyniku otrzymuje się środek o zawartości 80% substancji czynnej i własnościach podanych w tablicy 1 lp. 2.

Przykład III. 4 kg 25% — roztworu soli sodowej kwasu butylonaftalenosulfonowego miesza się z 7 kg krzemionki syntetycznej i suszy. Wyszuszony produkt miesza się w mieszalniku planetarnym z 6 kg uwodnionego metakrzemianu magnezowego, 5 kg soli wapniowej kwasów ligninosulfonowych, 1 kg siarczanu glinowego i miele..

Uzyskany produkt miesza się z 10 kg karbendazymu, 70 kg siarki i mikronizuje w młynie strumieniowym. W wyniku otrzymuje się środek o zawartości 80% substancji czynnej i własnościach podanych w tablicy 1, lp. 3.

Przykład IV. 4 kg 25%, roztworu soli sodowej kwasu butylonaftalenosulfonowego miesza się z 8 kg krzemionki syntetycznej i suszy. Wyszuszony produkt miesza się w mieszalniku planetarnym, z 5 kg soli wapniowej kwasów ligninosulfonowych, 1 kg siarczanu glinowego i miele.

Uzyskany produkt miesza się z 5 kg karbendazymu, 80 kg siarki i mikronizuje w młynie strumieniowym. W wyniku otrzymuje się środek o zawartości 85% substancji czynnej i własnościach podanych w tablicy 1, lp. 4.

Przykład V. 4 kg 25% — roztworu soli sodowej kwasu butylonaftalenosulfonowego miesza się z 2 kg krzemionki syntetycznej i suszy. Wyszuszony produkt miesza się z 1 kg uwodnionego metakrzemianu magnezowego, 5 kg soli wapniowej kwasów ligninosulfonowych, 1 kg siarczanu glinowego i miele.

Uzyskany produkt miesza się z 10 kg karbendazymu i 80 kg siarki a następnie mikronizuje w młynie strumieniowym. W wyniku otrzymuje się środek o zawartości 90% substancji czynnej i własnościach podanych w tablicy 1, lp. 5.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania środka grzybobójczego zawierającego jako substancję czynną mieszaninę siarki z karbendazymem, **znamienny tym**, że 10—30 cz. wag. mieszaniny zawierającej 10—60 cz. wag. krzemionki syntetycznej hydrofilizowanej korzystnie roztworem soli sodowej kwasu butylonaftalenosulfonowego, 10—30 cz. wag. nośnika korzystnie uwodnionego metakrzemianu magnezowego, 20—50 cz. wag. soli kwasów ligninosulfonowych i 1—10 cz. wag. siarczanu glinowego, miesza się z 70—90 cz. wag. substancji czynnej a następnie mikronizuje.