



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01191**

(22) Data de depozit: **25.11.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.08.2012 BOPI nr. **8/2012**

(71) Solicitant:
• **FILIPESCU LAURENȚIU**,
STR. SIRENELOR NR.10-12, SC.B, AP.19,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **ȘTEFAN AURA DANA**,
STR. PRELUNGIREA GHENCEA NR.45,
BL.D1, SC.1, AP.14, BRAGADIRU, IF, RO;
• **CRISTEA CAMELIA**,
BD. 30 DECEMBRIE 1918, NR. 52, BL.14,
SC.1, AP.42, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO

(72) Inventatori:
• **FILIPESCU LAURENȚIU**,
STR. SIRENELOR NR.10-12, SC.B, AP.19,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **ȘTEFAN AURA DANA**,
STR. PRELUNGIREA GHENCEA NR.45,
BL.D1, SC.1, AP.14, BRAGADIRU, IF, RO;
• **CRISTEA CAMELIA**,
BD. 30 DECEMBRIE 1918, NR. 52, BL.14,
SC.1, AP.42, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **PROCEDEU DE FABRICARE A FLUIDELOR FOLIARE,
EMULSIONATE, PENTRU PROTECȚIA PLANTELOR ȘI
ASIGURAREA PARAMETRILOR DE CALITATE A RECOLTEI**

(57) Rezumat:

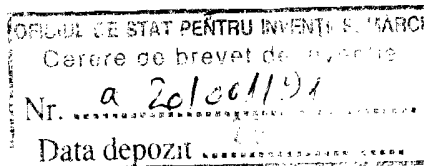
Prezenta invenție se referă la un procedeu de fabricare a unor fluide foliare, emulsionate, pentru protecția plantelor, constând din omogenizarea, la o temperatură de 70...80°C, a unor acizi naftenici cu masă moleculară mai mică de 500 Da, cu o soluție apoasă 30...40% de hidroxid de potasiu și aditivi de emulsionare, la un raport molar KOH:acizi naftenici:aditivi de 6:1:0,2...2:1:0,2, după care, la amestecul omogenizat, se adaugă treptat, sub agitare continuă, fără răcire, sulf elementar pulbere, la un raport molar S:KOH de 1,3:1...2,5:1, până când sulful reacționează complet cu KOH și soluția devine limpede, după care, sub răcire la

30...40°C, se adaugă, pe rând, compuși cu azot, ca macronutrienți, în raport molar N:KOH de 1:1...2:1, micronutrienți în concentrații de ordinul sutelor de mg/l, etanol în raport molar de 1:1...2:1 față de KOH și fungicide organice compatibile, iar în final, amestecul se diluează cu apă demineralizată, până la o concentrație a ionului de K de 1...2 mol/l, rezultând un fluid, prin aplicarea căruia se asigură parametri de calitate a recoltei.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





33

PROCEDEU DE FABRICARE A FLUIDELOR FOLIARE EMULSIONATE PENTRU PROTECTIA PLANTELOR SI ASIGURAREA PARAMETRILOR DE CALITATE A RECOLTEI

Autori:

Laurentiu Filipescu

Aura Dana Stefan

Camelia Cristea

Invenția se referă la un procedeu de fabricare a unei clase de fluide nutritive emulsionate, aplicabile foliar, formulate pe baza criteriilor ecologice de selecție a componentilor și destinate pentru protecția plantelor în cursul creșterii vegetative, precum și pentru îmbunătățirea parametrilor de calitate a recoltelor, atunci când sunt aplicate în faza de maturare și coacere a fructelor. Fluide nutritive emulsionate formulate în scopul menționat mai sus, prin constituenții săi și entitățile chimice generate la suprafața frunzelor și fructelor servește la: a) nutriția controlată în doze adecvate perioadei de aplicare (prin sinergia acțiunii dozelor sporite de potasiu și a stimulării creșterii datorată prezenței naftenaților superbazici de amoniu și potasiu în formă micelara); b) controlul calității fructelor (prin echilibrarea dozelor de nutrienți, biostimulatori fungicizi/biocizi în perioada de maturare și coacere a fructului); c) protecția calității fructelor (prin acțiunea sinergică a trei clase de substanțe biocide și fungicide – naftenați superbazici, oleați superbazici și sulf coloidal, disponibilizat la suprafața fructului și a frunzei în formă amorfă sau nanoparticulată).

Produsii aparținând acestei clase nu sunt un îngrășămintă foliare, nu sunt biostimulatori și nici agenți de control a creșterii. Natura componentilor acestei clase de produse și natura entităților chimice generate pe suprafața frunzei, precum și rapoartele molare și concentrațiile entităților active, au fost ajustate pentru atingerea scopurilor menționate mai sus prin modificări profunde ale mecanismului specific de acțiune.

Formularea fluidelor emulsionate a luat în considerație două categorii de parametri a căror măsurare în condiții experimentale poate justifica eficacitatea produsului în raport cu martorii netratați sau cu alte substanțe similare aplicate în același scop: a) parametri obiectivi (măsurători fizico-chimice), care sunt producția de fructe, diametrul fructului și greutatea fructului; b) parametri subiectivi (indicatorii testelor comerciale), care sunt fracția colorată a suprafeței

fructului, fermitatea fructului, scăderea fermității fructului în cursul depozitării, pierderile de fructe în cursul depozitării și compoziția chimică a pulpei și a epidermei fructului.

Modul de acțiune a acestor produși se realizează prin:

- Schimbarea mecanismului de transport al nutrienților prin membranele cuticulare, ca urmare a trecerii de la forma ionică la forma non-ionică a entităților active (asigurarea nutriției controlate);
- Sinteza entităților biologice active pe suprafața frunzei prin hidroliza și carbonatarea naturală a fluidului dispersat, respectiv evaporarea solventului (partea organică a produsului formează o structură micelară, iar partea anorganică este adsorbită de filmul micelar ca material amorf sau semicristalizat);
- Realizarea unui fluid microemulsionat cu o compoziție complexă în care intră sărurile superbazice ale acizilor carboxilici, compuși ai sulfului și sulf coloidal (asigurarea proprietăților fungicide);
- Controlul antifungicid al calității fructelor prin înlocuirea substanțelor cu impact negativ asupra fructului și mediului ambiant cu produse biodegradabile, al căror stres asupra vegetației este minor (conferă produsului simplitate în utilizare și efecte secundare postaplicare ne semnificative).

Produsele foliare cunoscute pentru efectul lor fungicid sau pentru îmbunătățirea calității recoltei furnizează plantei fie nutrienții ca produși anorganici de sinteză, fie substanțe organice ca stimulatorii de creștere, fie substanțe anorganice sau organice ca fungicizi. Mixtura celor trei clase de produse reduce substanțial cheltuielile de aplicare, însă prezenta obligatorie a agenților de compatibilizare modifică în limite nerezonabile proprietățile amestecurilor obținute și nu asigură în mod cert eficacitatea individuală a fiecărei categorii de compuși chimici din amestecul aplicat. Se cunoaște o gamă largă de formulări de pesticide, fungicide și bactericide și numeroase procedee de preparare și de mixtare a acestora în scopul conferirii specificității, selectivității, spotirii capacității de acțiune și limitării interferențelor cu mediul ambiant. Multe din formulări se bazează pe proprietățile substanțelor organice, anorganice sau a substanțelor fabricate prin biosinteză de distrugere daunătorii sau a le reduce efectul distrugător asupra plantelor. Brevetele RU 2256602/2005, RU 2361016/2009 și JP 2006282553/2006 descriu noi modalități de preparare a fungicizilor anorganici bazati pe vechile formule cu derivați ai cuprului, sulfului și hipocloritilor activați cu fosfați de potasiu. În brevetul CN 101300983/2008 capacitatea bactericida a argintului este exploatată în formule bazate pe argint nanometric rezultat prin reducerea azotatului de argint cu glucoza și vitamina C. Noi clase de substanțe organice, precum produse rezultate din reacția alchilamidelor cu acizii malic și tartaric, derivații acidului 12-

oxophytodienoic, derivatii substituiti ai compusilor 4'4'-Dioxaspiro-spirociclici si respectiv, derivatii acizilor carboxilici heterociclici sunt descrise sa pesticizi, fungicizi ci bactericizi ecologici in brevetele KR 20050008556/2005, WO 2007111566/2007, EP 2103615/2009, EP 2014661/2009. Ecologizarea acestor produse este realizata chimic prin functionalizarea lor in mase de polimeri silanizati sau in cosolventi biodegradabili, conform brevetelor JP 2002316838/2002 si RO 121249/2007. Mixtarea si compatibilizarea componentilor de natura organica si respectiv, de natura anorganica, ca in brevetele EP 1798212/2007, DE 102007027267/2008, US 2010178359/2010, precum si compatibilizarea produsilor de biosinteza cu pesticizii si fungicizii anorganici ca in brevetul JP2006096753/2006 sunt alte cai de fabricarea a produsilor cu impact redus asupra mediului ambiant. Recent, conform brevetului MX2009000539/2010 s-a dovedit ca geopolimerii cu anumite rapoarte silice/oxid de aluminiu/metale alcaline/apa pot fixa agentii folositi in mod curent ca pesticizi, fungicizi sau bactericizi si ii pot elibera cu o viteza convenabila in mediul ce urmeaza a dezinfestat.

În brevetele RO 116080, US 4125395 și US 4243676, sunt descrisi naftenații neutri și superbazici ai micronutrientilor folositi in fertilizantii foliari, condiționați ca emulsii diluabile cu apa sau ca soluții în uleiuri minerale pentru a exploata capacitatea acestora de a penetra cuticului și membranele celulare. Din brevetele US 4003994, GB 1532085 și JP 61233606 rezultă că aceiași naftenați superbazici sunt si fungicizi cu putere mare de dezinfestare. Tot ca fungicizi pot fi condiționate si sarurile superbazice ale acizilor oleici, respectiv sărurile acestora cu micronutrienții, cu sau fără adaosuri de naftenați superbazici și bicarbonați alcalini, conform procedeelelor descrise de brevetele US5518987, WO 9418831 și JP 57131708. Puterea de dezinfestare a acestor produse creste atunci cand sunt amestecate cu acizii carboxilici alifatici și sarurile lor.

Dezavantaje cunoscute ale procedeelelor descrise mai sus sunt stabilitatea chimica și termica redusa, lipsa omogenitatii la manipulare si dificultatile intalnite la prepararea soluției diluate înainte de aplicare. Astfel, stabilitatea chimica este asigurata de utilizarea aditivilor la concentratii mari pentru controlul proprietăților fizice și reglarea fină a pH-ului într-un interval îngust de variație. Chiar in aceste conditii apa dura folosita la diluare provoaca segregarea componentilor din diverse clase de substante active. Dezavantajul major al tuturor sortimentelor de pesticide si fungicide multicomponente aplicabile foliar, descrise mai sus, stă in principiul de formulare bazat mai mult pe puterea de distrugere a daunatorilor si mai puțin pe proprietatile foliare si pe capacitatea fluidelor aplicate de acoperi intreaga suprafata in contact cu mediul infestat.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele formulării produselor pentru protecția plantelor împotriva daunătorilor, prin aceea că funcționalizarea fluidelor foliare emulsionate pentru protecția plantelor și asigurarea parametrilor de calitate a recoltei se bazează pe: selecția componentelor și eliminarea tuturor interacțiunilor posibile, ce limitează puterea de acțiune a fiecărei substanțe biologice active în parte, controlul proceselor fizice și chimice implicate în fazele de obținere a fluidului concentrat și în faza de diluare cu apele dure, ajustarea proprietăților produsului pentru a corespunde scopului pentru care a fost formulat.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele formulării produselor pentru protecția plantelor împotriva daunătorilor, prin aceea că produsele de hidroliză ale sărurilor superbazice ale acizilor carboxilici sunt suportul purtător al proprietăților foliare precum aderența la suprafața frunzei și a fructului, puterea de acoperire a suprafeței stropite, pH-ul moderat alcalin al emulsiei diluabile cu apa dură, puterea de penetrare prin cerurile care acoperă suprafața frunzelor și fructelor, stabilitatea chimică a emulsiilor concentrate și diluate, compatibilitatea cu apele dure utilizate pentru diluare, iar ceilalți componente sunt greșați pe acest suport, pentru a completa proprietățile foliare și a aduce celelalte proprietăți specifice agenților de combatere a daunătorilor și formula nutritivă, precum și aditivii folosiți pentru ajustarea în limite rezonabile a proprietăților enumerate mai sus.

Procedeul, conform invenției, permite obținerea unei noi clase de produse cu proprietăți multifuncționale net diferite de cele ale altor clase de pesticide, fungicide și bactericide, iar formularea produselor individuali din această clasă pe baza selecției componentelor și a interacțiunilor dintre componente determină, pe lângă funcția fungicidă și bactericidă susținută de naftenatii superbazici, bicarbonatul de potasiu și de sulf coloidal, și alte funcții biologice cum sunt: accelerarea procesului de maturare și coacere a fructelor prin mărirea dozei de potasiu în dauna dozelor de azot și fosfor, intensificarea proceselor de creștere datorată acțiunii biostimulatoare a naftenatilor superbazici de potasiu, intensificarea culorii pigmentilor din coaja fructelor datorată acțiunii combinate a supradozării potasiului și a prezentei compușilor cu sulf, controlul echilibrat al proprietăților nutritive, biostimulatoare și fungicide.

Procedeul, conform invenției, permite obținerea unor emulsii concentrate din materii prime emulsionabile în soluțiile apoase ale naftenatilor superbazici de potasiu, care, după diluare și carbonatare în aer, hidrolizează până la atingerea echilibrului corespunzător tamponării $\text{OH}^- / \text{HCO}_3^-$, formând noi specii ionice și neionice, cu proprietăți foliare adecvate aplicării pe suprafața fructelor și frunzelor și cu proprietăți fungicide, nutritive și biostimulatoare cu eficacitate biologică sporită, datorată dimensiunii nanometrice a micelilor acizilor carboxilici

hidratati si ale particulelor anorganice amorfe rezultate in urma hidrolizei, precum si datorita formarii sulfului coloidal (tabelul 1).

Procedeu, conform inventiei, consta in omogenizarea la temperatura de 70-80°C a acizilor naftenici cu masa moleculara mai mica de 500Da cu o solutie apoasa de hidroxid de potasiu 30-40% si cu aditivii de emulsionare, la un raport molar KOH/acizi naftenic/aditivi de emulsionare 6/1/0,2 – 2/1/0,2, dupa care se adauga treptat sub agitare continua sulf elementar pulbere pana la un raport molar S/KOH de 1,3/1 – 2,5/1 si se agita fara racire pana cand sulful reactioneaza complet cu hidroxidul de potasiu si solutia devine limpede, apoi dupa racire la 30-40°C, se adauga pe rand compusii cu azot ca macronutrienti alaturi de potasiu (de preferinta uree) in raport molar N/KOH 1/1 - 3/1, micronutrientii in concentratii de ordinul sutelor de mg/L, etanol in raport molar C₂H₅OH/KOH 1/1 - 2/1 si fungicide organice compatibile cu formularile specificate mai sus, iar in final amestecul de reactie se dilueaza cu apa demineralizata pana la o concentratie a ionului potasiu de 1-2 mol/L.

Procedeu, conform inventiei, poate fi aplicat in multiple variante, modificand simultan rapoartele molare intre componentii majori mentionati mai sus si in tabelul 1, modificand natura componentilor cu azot utilizati ca macronutrienti alaturi de potasiu si natura fungicidelor organice sau excludandu-le partial sau in totalitate, pentru a obtine produse emulsionate cu actiune specifica pentru o categorie de plante sau cu actiune selectiva fata de o anumita clasa de daunatori.

Se dau în continuare 2 exemple care ilustrează invenția:

Exemplul 1. Intr-un vas de reactie cu volumul de 3 litri se alimenteaza 2 moli KOH sub forma de solutie 40% (561 grame) si 0,5 moli acizi naftenici cu masa moleculara 240 Da (120grame). Amestecul se incalzeste pana la 70°C si sub agitare se adauga 60 ml amestec 2/1 molar trietanolamina/monoetanol amina. Dupa limpezirea amestecului de reactie se adauga 2,5 moli de sulf elementar (80 grame) si se continua fara incalzire suplimentara reactia de conversia a sulfului in sulfuri aproximativ 60 minute, pana cand intraga cantitate de de sulf trece in faza lichida. Amestecul de reactie se raceste la 30°C si se dilueaza cu apa demineralizata pana la un volum de aproximativ 1500 mL. In continuare se adauga 0,5 moli acid oleic cu masa moleculara 282 Da (141 grame), 2 moli etanol masa moleculara 46 Da (92 grame), 0,05 moli cupru sub forma de solutie concentrata de azotat de cupru, 0,05 moli zinc sub forma de solutie concentrata de azotat de zinc si, apoi, intreaga masa de reactie este adusa cu apa demineralizata la volumul de 2000 ml si se carbonateaza cu bioxid de carbon pana la pH 10. Produsul rezultat este o emulsie concentrata avand in compozitia sa, ca principali componentii, speciile ionice si moleculare din tabelul 1. Destinatia produsului este eradicarea fungilor prin aplicare foliara in plantatiile de pomi

fructiferi si legume. Pentru aplicare produsul se dilueaza cu apa dura in proportie de 50-100 parti apa la 1 parte masa de emulsie concentrata. Produsul a fost testat pe o plantatie de mar Jonathan la concentratiile recomandate fiind aplicat in 5 doze succesive de 3L/ha. Aplicarea, a condus la eliminarea completa a fungilor din genul *Aspergillus* spp.

Exemplul 2. Emulsionarea naftenatilor superbazici de potasiu si reactia hidroxidului de potasiu cu sulful au fost conduse ca in exemplul 2, cu aceleasi cantitati de materiale si in aceleasi conditii de concentratie si temperatura. Dupa racirea amestecului de reactie la 30°C si diluarea cu apa demineralizata pana la un volum de aproximativ 1500 mL, s-a adaugat, in continuare, 1 mol uree (60 grame), 0,5 moli acid oleic cu masa moleculara 282 Da (141 grame) si 2 moli etanol masa moleculara 46 Da (92 grame). In final, amestecul de reactie a fost neutralizat pana la pH 10,5 cu o solutie 10% fosfat momoamoniacal si, apoi, intreaga masa de reactie a fost adusa cu apa demineralizata la volumul de 2000 ml. Produsul rezultat este o emulsie concentrata avand in compozitia sa, ca principali componentii, speciile ionice si moleculare din tabelul 1. Destinatia produsului este controlul infestatiei cu fungi a plantelor si imbunatatirea parametrilor de calitate a recoltei prin aplicare foliara in plantatiile de pomi fructiferi si legume. Pentru aplicare, produsul se dilueaza cu apa dura in proportie de 50-100 parti apa la 1 parte masa de emulsie concentrata. Produsul a fost testat pe o plantatie de mar Jonathan la concentratiile recomandate fiind aplicat in 5 doze succesive de 3L/ha. Aplicarea a condus la eliminarea satisfactoare a fungilor din plantatie, la cresterea recoltei si a calitatii fructelor, precum si la extinderea cu 35% a suprafetei colorate a merelor recoltate.

Procedeeul, conform inventiei, prezinta avantajul ca emulsiile concentrate dupa diluarea cu apa dura prezinta o tensiune superficiala in jurul valorii de 30-35 mN/m, proprietate care le maresc capacitatea de acoperire a suprafetei fructelor si frunzelor si in aceleasi timp le maresc si capacitatea de penetrare in cerurile care acopera fructele si frunzele, adica le maresc aderența la suprafata de aplicare, raza de actiune ca fungicizi si eficacitatea ca nutrienti si biostimulatori.

Procedeeul, conform inventiei, prezinta avantajul ca emulsiile concentrate dupa diluare si aplicare foliara formeaza pelicule reactive, iar componentii majori hidrolizeaza dand nastere la noile speciile ionice si neionice prezentate in tabelul 1.

Procedeeul, conform inventiei, prezinta avantajul ca peliculele hidrolizate la suprafata de aplicare sunt formate din micellele speciilor organice si din particulele nanometrice ale speciilor anorganice anorganice aflate in stare amorfa.

Procedeeul, conform inventiei, prezinta avantajul ca in peliculele hidrolizate la suprafata de aplicare se gasesc specii ionice si anionice diverse care asigura polifunctionalitatea fluidelor emulsionate, ca nutrienti, biostimulatori si fungicide, astfel incat acestea pot asigura nu numai protectia plantelor impotriva fungilor si a bacteriilor, ci pot asigura si cresterea parametrilor de calitate a recoltei.

Tabelul 1. Compoziția și natura entităților active în in emulsiile concentrate si diluate

Materii prime	Microemulsia concentrată	Microemulsia destabilizată prin diluare și carbonatare
Hidroxid de potasiu	R ₁ K	R ₁ H KHCO ₃ hidrolizat; KHCO ₃ ; K ₂ CO ₃
Acizi naftenici	R ₁ K	R ₁ H KHCO ₃ hidrolizat; KHCO ₃ ; K ₂ CO ₃
Acizi oleici	R ₂ K	R ₂ H KHCO ₃ hidrolizat
Sulf	K ₂ S _n K ₂ S ₂ O ₃	KHSO ₃ ; KHS; KHCO ₃ ; K ₂ CO ₃ ; K ₂ S ₂ O ₃ ; S
Alte: - compusi cu azot -fungicide organice - microelemente - adjuvati - CO ₂ - etanol	Alte: - compusi cu azot -fungicide organice - R ₁ M + R ₂ M - adjuvanti - CO ₂ - etanol	Alte: - compusi cu azot -fungicide organice - R ₁ M + R ₂ M - adjuvanti - etanol

R₁H- acizi naftenici; R₂H- acizi oleici; M-microelemente

Revedicari

Procedeu de fabricare a unei noi clase de fluide foliare emulsionate pentru protectia plantelor si asigurarea parametrilor de calitate a recoltei, caracterizat prin aceea că, principalii componentii, acizii naftenici cu masa moleculara mai mica de 500Da si hidroxidul de potasiu sub forma de solutie apoasa cu concentratia de 30-40% se omogenizeaza la temperatura de 70-80°C impreuna cu aditivii de emulsionare la un raport molar KOH/acizi naftenic/aditivi de emulsionare de 6/1/0,2 pana la 2/1/0,2, dupa care in emulsia formata se adauga sulf elementar pulbere la un raport molar S/KOH de 1,3/1 - 2,5/1 si se agita intens pana cand sulful reactioneaza complet cu hidroxidul de potasiu formand un amestec complet solubil de sulfura, polisulfura si tiosulfat de potasiu solubil in emulsia naftenatului superbazic de potasiu si, apoi, in continuare, dupa racirea emulsiei la 30-40°C se adauga succesiv compusii cu azot ca macronutrienti alaturi de potasiu (de preferinta uree) in raport molar N/KOH 1/1 - 3/1, micronutrientii in concentratii de ordinul sutelor de mg/L, etanol in raport molar C₂H₅OH/KOH 1/1 - 2/1 si fungicide organice compatibile cu fiecare din componentii majori a emulsiei formate anterior, iar in final emulsia concentrata se dilueaza cu apa demineralizata pana la o concentratie a ionului potasiu de 1 pana la 2 mol/L.

Procedeu, conform inventiei, caracterizat prin aceea că, specificitatea pentru o anumita clasa de plante sau selectivitatea fata de o anumita clasa de daunatori se obtine prin eliminarea sau reducerea concentratiei unui numar limitat de componentii, sau prin schimbarea rapoartelor intre componentii biologic activi si a dozelor aplicate foliar dupa diluarea emulsiilor concentrate.