

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG (11) 51333A
5(51) A 01 N 43/12



ОПИСАНИЕ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
ПО ПАТЕНТ

ИНСТИТУТ ЗА ИЗОБРЕТЕНИЯ И РАЦИОНАЛИЗАЦИИ

(21) Регистров № 89633
(22) Заявено на 28.08.89
(23) Изложбен приоритет

Приоритетни данни

(31) 3282
(32) 02.09.88
(33) CH
(45) Отпечатано на 30.04.93
(46) Публикувано в бюл.№ 4 на 15.04.93
(56) Информационни източници:
US 2819198; US 4319918;
EP 0107023; EP 0257286

(73) Патентоприетел:
Ciba-Geigy AG, Basel (CH)

(72) Изобретател (и):
Zoltan Damo, Eppstein (DE)
ErnstNeuenschwander, Riehen (CH)

(61) Доп. към авт. №
(62) Разд. от рег. №

(89) № на документа
в страната-заявител:

(54) ВОДНИ ФОРМУЛИРОВКИ И МЕТОД ЗА ПРИЛОЖЕНИЕТО ИМ

(57) Формулировките намират приложение за обеззаразяване на посевен материал. Те остават физически непроменени при продължително съхранение при температури от -10 до +54°. Формулировките съдържат от 10 до 70% тегл. трудно разтворим във вода фуратиокарб/0-бутил-0-2,3-дихидиро-2,2-диметилбензофуран-7-ил-N,N'-диметил-N,N'-тиодикарбамат и инхибиращо кристализацията на активното вещество и/или разделянето на фазите на емулсията съединение с формула

R-O-M

I

в която R означава алкил с 12 до 20 въглеродни атома, алкенил с 12 до 20 въглеродни атома, фенил или заместен фенил с 2- или 3-α -метилбензилови радикала, или с един до три алкилови радикала, като сборът от въглеродните атоми в алкилната част е от 1 до 18, а M означава водород или катион на алкален или алкалоземен метал.

7 претенции

BG 51333 A

(54) ВОДНИ ФОРМУЛИРОВКИ И МЕТОД ЗА ПРИЛОЖЕНИЕТО ИМ

Изобретението се отнася до водни формулировки, представляващи емулсии на вода в масло или на масло във вода, на трудно разтворими във вода агрохимически активни вещества, които намират приложение като средство за обеззаразяване на посевни семена.

Известно е, че емулсии, съдържащи трудно разтворими във вода активни вещества, имат склонност към разслояване при продължителен престой или към изкрystalизиране на активното вещество, поради което са с доста ограничена стабилност на съхранение и приложение /1/. За избягване на тези недостатъци са създадени различни течни формулировки, например с използване на ксилол като органичен разтворител /2/, на хомогенни водни формулировки /3/ и на концентрирани водни микроемулсии /4/, като последните две включват в състава си циклоксанон. Но известните водни емулсии от обичайния тип на трудно разтворими във вода активни вещества, особено при използване на активното вещество фуратиокарб/0-бутил-2,3-дихидро-2,2-диметилбензофуран-7-ил-N,N'-тиодикарбамат/, показват силно изразена тенденция към изкрystalизиране на активното вещество при престояване.

Задачата на изобретението е да се създадат водни формулировки на база фуратиокарб, които да са стабилни при съхранение, без да проявяват склонност към разделяне на фазите.

Задачата се решава с водни формулировки, които съдържат от 20 до 70% тегл. от трудно разтворимия във вода фуратиокарб заедно с инхибиращо кристализацията на фуратиокарба или разделянето на фазите на емулсията количество от съединение с обща формула



в която R означава алкил, съдържащ от 12 до 20 въглеродни атома, алкенил, съдържащ от 12 до 20 въглеродни атома, фенил или фенил, заместен с два или три алфа-метилбензильови радикала или с 1 до 3 алкилфенилови радикала, при което сборът от наличните в алкилната група въглеродни атоми е от 1 до 18, а M означава водород, катйон на алкален или ал-

калоземен метал заедно с други помощни вещества при желание. Като обичайни за хидрохимическите формулировки помощни вещества могат да се споменат емулгатори, диспергатори, съгъстители, противопенители, стабилизатори, багрила, прилепители, консервиращи вещества, буфери и стабилизатори срещу замръзване, тъй като водните агрохимически формулировки трябва да са стабилни на студ, например при ниски температури, например при лагеруване в неотоплени помещения.

Като агрохимически активно вещество се използва известният инсектицид фуратиокарб /5/.

В обща формула I се включват феноли и наситени и ненаситени алкохоли. От групата на фенолите се предпочитат фенол, фенол, заместен с 1 до 3 алкилови групи, съдържащи от 1 до 6 въглеродни атома, например монобутилфенол, особено предпочитани са секундерните бутилфеноли като моно сек.-бутилфенол, заместените с една алкилна група, съдържаща от 6 до 18 въглеродни атома, феноли, например нонилфенол, октилфенол, додецилфенол, заместените с две алкилни групи, съдържащи от 4 до 9 въглеродни атома, фенол, например динонилфенол, диоктилфенол.

От групата на наситените и ненаситените алкохоли се предпочитат първичните мастни алкохоли, например алеилалкохол.

Съединенията с обща формула I могат да бъдат и под формата на техните алкални соли или соли с алкалоземни метали, например натриеви или калциеви соли.

Минималното количество от съединението с обща формула I, необходимо за предотвратяването на кристализацията на фуратиокарба, обикновено се установява по опитен път. За предпочитане тегловното съотношение на фуратиокарба към съединенията от общата формула I във водните формулировки съгласно изобретението е от 20:1 до 3:1, по-специално от 10.1 до 5:1.

За предпочитане фуратиокарбът се разваря в съединенията от общата формула I и след това се диспергира във водата (водната фаза).

Установено е, че съединенията от общата формула I във водните формулировки съгласно изобретението притежават и известно емулгиращо действие. Това е допълнително предимство, тъй като при използването на съединенията от общата формула I може да се намали участието на обичайните помощни вещества.

Освен посочените съединения от общата формула I водните формулировки съгласно изобретението могат да включват също и емулгатори. Предпочитани са нейногенните и анионните емулгатори в количество от 0,1 до 10% тегл., по-специално от 0,5 до 5% тегл. Като подходящи емулгатори могат да се използват така наречените водоразтворими сапуни и синтетичните повърхностноактивни вещества. От типа на сапуните са алкалните, алкалоземните соли и в даден случай заместените амониеви соли на по-висши мастни киселини, съдържащи от 10 до 22 въглеродни атома, например натриевите или калиевите соли на маслената или стеариновата киселина, или на естествени смеси от мастни киселини, които могат да се получат от кокосово масло или от лой. По-често обаче се използват т.н. синтетични емулгатори, по-специално мастни сулфонати, мастни сулфати, сулфонирани бензимидазолови производни или алкил-арил сулфонати, например калциев додецилбензолсулфонат. Като нейногенни емулгатори могат да се използват на първо място полигликолетерните производни на алифатни или циклоалифатни алкохоли, които съдържат от 3 до 10 гликолетерни групи и от 8 до 20 въглеродни атома в алифатния въглеводороден радикал, и от 6 до 16 въглеродни атома в алкиловата част на алкилфенолите. Нейногенни емулгатори са нонилфенолполиетоксиетаноли, рициново-маслени полигликолови етери, адукти на полипропиленовия окис, трибутилфеноксиполиетоксиетанол, полиетиленгликол и октилфенокси, и полиетоксиетанол.

Водните формулировки съгласно изобретението могат да включват още и консервиращи средства, багрила, буфери, стабилизатори срещу ниски температури /антифризи/ и средства за подобряване стабилността на активното

съединение. Подходящи консерванти могат да са 2-хидроксибифенила и сорбиновата киселина. Подходящи багрила са тези от групата на азобагрилата и фталоциониновите багрила. Подходящи буфери, които могат да се използват при водните формулировки съгласно изобретението например са дихидрогенфосфат, амониев ацетат и диамониев фосфат. Подходящи антифризи предимно са глицерин, карбамид, етиленгликол, пропиленгликол, полигликоли-те, различни захари и соли като амониев сулфат и натриев алеат. Във водните формулировки съгласно изобретението антифризите могат да са в количество от 2 до 20, предимно от 5 до 15, % тегл. Инхибиторите на кристализацията се прибавят към водните формулировки съгласно изобретението за подобряване на устойчивостта при ниски температури на водната фаза, докато съединенията от общата формула I наред с другите си действия подобряват и устойчивостта на емулгираните органични фази при ниски температури. Като помощни вещества, които при желание могат да бъдат включени в състава на водните формулировки съгласно изобретението, са и полимерните суспензии, например латексите.

Водните формулировки съгласно изобретението се получават по обичайните начини, като обикновено сместа от фуратиокарба и съединенията от общата формула I се емулгира при разбъркване във вода в необходимото количество. Ако във водните формулировки съгласно изобретението трябва да се включат и други помощни вещества от посочените видове, обикновено водоразтворимите се разтварят предварително в необходимото количество вода. След това при разбъркване се емулгира сместа от фуратиокарба и съединенията с формула I, последвано от прибавянето на всички останали неразтворими във вода компоненти. Получената смес след това се емулгира във вода.

Целесъобразно е прибавянето на различните фази една към друга да се осъществява бавно при равномерно разбъркване и стайна или повишена температура, например от 10 до 60°C по обичайните начини. Получава се фина емулсия. Допълнителна обработка на получената емулсия обикновено не е необходима, но може

да се допусне, ако това е необходимо.

Водните формулировки съгласно изобретението могат да се прилагат или като готова форма, или след предварително разреждане. Необходимото количество се определя в зависимост от концентрацията на фуратиокарба в съответствие със съответните указания. Прилагането на водните формулировки съгласно изобретението се осъществява по обичайните начини, например чрез напръскване, навлажняване или разпръскване.

Водните формулировки съгласно изобретението са подходящи предимно за прилагане в случаите, когато не е необходимо предварително разреждане на препаратите.

Водните формулировки съгласно изобретението се прилагат за обеззаразяване на семена за посев.

Предимствата на водните формулировки съгласно изобретението са, че тъй като не образуват кристали при продължително съхранение при температури от -10 до + 54°C, остават физически непроменени, и че в състава им липсват органични разтворители и имат висока точка на възпламеняване. Освен това нямат неприятен мирис на органичните разтворители и се получават лесно. Друго предимство е високата им поносимост от страна на растенията.

По-специално е установено, че третираниите с формулировките съгласно изобретението посевни семена в сравнение с нетритираниите контроли имат много добра способност за покълване /поникване/. Поради това формулировките съгласно изобретението могат да се влагат с особено голямо предимство като средства за обеззаразяване на посевните семена.

Под понятието "посевни семена" се разбират всички генеративни части на растението, които могат да се вложат за размножение на културното растение, например семена /посевни семена в по-тесен смисъл/, корени, плодове и грудки.

На първо място се използват средства за обеззаразяване на посевните семена за третиране на самите семена. От особено значение при това са посевните семена на следните видове

растения: житни /пшеница, ечемик, ръж, овес, ориз, соргум и сродните им/; цвекло /захарно и кърмно/; шушулкови растения /боб, леща грах, соя/; маслодайни култури /рапица, хрян, мак, маслини, краставици, пъпеши и дини/; влакнести растения /памук, лен, коноп, юта/; зеленчукови сортове /спанак, картофи, аспержи, видове зеле, моркови, лукоподобни, домати, чушки, салати/; или царевица, а също така и декоративни цветя и треви. С предимство се третират посевните семена на царевица и захарно цвекло.

Изобретението се отнася още и до метод за обеззаразяване на посевни семена при приложение на водните формулировки съгласно изобретението и третираниите посевни семена.

Пример 1. Посочените в следващата таблица формулировки се приготвят, като се смесват активното вещество фуратиокарб при 40 до 50°C със съединенията с формула I и в даден случай - с други емулгатори. Полученият при това хомогенен разтвор се емулгира след това в продължение на 2 до 4 минути при разбъркване в необходимото количество вода. След приключване прибавянето се разбърква в продължение на още 5 минути. Получават се леко оцветени, вискозни емулсии. Тези емулсии се съхраняват при 20°C, респ. -5°C до 54°C, като се наблюдава стабилността им.

В примерите за формулиране от 1 до 29 са дадени рецепти, които в продължение на шестмесечно съхранение не показват никакво изкристализиране на активното вещество. Ако обаче при формулировките съгласно примери от 1 до 29 не се постави съединение с формула I, активното вещество изкристализира още след няколко дни.

Всички формулировки от примери от 1 до 29 съдържат вода до съответно допълващото се до 100% тегл. количество.

Емулгатор 1 е калциев-додецилбензолсулфонат, емулгатор 2 е н-бутанол-пропиленов окис-етиленов окис блок-полимер;

Тегловното съдържание на пропиленов окис- 44%, тегловно съдържание на етиленов окис 54%.

Таблица 1

Формулировка №		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Фуратиокарб	%	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Емулгатор I	%	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	-	-	0,4	0,4	-	-
Емулгатор II	%	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	-	-	0,6	0,6	-	-
Моно-сек.- бутилфенол	%	10,0	15,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ди-сек.бу-тилфе- нол	%	-	-	10,0	15,0	20,0	-	-	-	-	-	-
Три-сек.-бутил- фенол	%	-	-	-	-	-	10,0	15,0	10,0	15,0	-	-
Олеилов алкохол	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,0	30,0

Формулировка №		12	13	14	15	16
Фуратиокарб	%	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Моно-н-нонил- фенол	%	5,0	10,0	15,0	-	-
н-нонилфенол	98,9%					
Na-н-нонил- фенолат	1,1%	-	-	-	10,0	15,0

Формулировка №		17	18	19	20	21	22	23	24	25
Фуратиокарб	%	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Ди-н-нонилфенол	%	10,0	15,0	10,0	-	-	-	-	-	-
Емулгатор I	%	-	-	0,4	-	0,4	-	-	-	-
Емулгатор II	%	-	-	0,6	-	0,6	-	-	-	-
Н-октилфенол	%	-	-	-	10,0	10,0	-	-	-	-
Н-додecilфенол	%									
Н-додecilфенол	98,6%									
Na-н-додecil- фенолат	1,4%		-	-	-	-	-	-	10,0	15,0

Формулировка №		26	27	28	29
Фуратиокарб	%	50,0	50,0	50,0	50,0
Триметилстирил- фенол	97,6%	15,0	10,0	-	-
Триметилстирил- фенол 2,4%					
Триметилстирил- фенол	%	-	-	15,0	10,0

Пример 2. Обработка на семена от захарно цвекло.

1 кг семена от захарно цвекло сорт КВС /кавевара/ се обеззаразяват с 40 г от воден разтвор на формулировка, съставена както следва: 50% фуратиокарб; 15% три-сек-бутилфенол; 5% 1,2-пропиленгликол и 30% вода.

Формулировката се нанася върху семената в уред за обеззаразяване с помощта на центрофужена шайба и се разбърква допълнително още 2 минути, така че да се получи равномерно разпределение.

В сравнителни опити се нанасят аналогични формулировки, които вместо 15% трисек-бутилфенол съдържат ксилол или диоктилестер на адипинова киселина, по същия начин върху семена от захарно цвекло.

Третираните посевни семена се изпитват за кълноспособност, като 4 x 25 зърна от семената се поставят в навлажнен нагънат филтър, който се поставя в продължение на 7 дни в шкаф за поникване /температура 25°C, отн.влажност на въздуха и 95%, светлина- 8 часа на ден/. След това се преброяват покълналите за всеки опит общо 100 семена.

При този пример резултати са следните.

	брой покълвания в %	
контроли	95	30
формулировка с три-сек-бутилфенол	93	
формулировка с ксилол	93	
формулировка с диоктилестер на адипиновата киселина	15	35

Пример 3. Обработка на царевични семена

1кг царевича сорт "Блицард" се байцва с 44 г водна формулировка със следните съставки:

30% фуратиокарб;	
6% три-сек-бутилфенол	
33% залепващи средства водни /суспензии на латекс/;	45
1,5% емулгатор /нейонен тензил/;	
0,3% противопенесто средство /силиконово масло/;	
0,2% багрило / ^R иргалит-червено/;	50
29% вода	

Продуктът се полива в барабанен смесител върху посевните семена и веднага се разбърква интензивно в продължение на 3 минути. След това се прибавят 18 г от смес от талк и натриево-алуминиев силикат в съотношение 2:1 и 1% багрило, след което се разбърква още 5 минути. В сравнителен опит се нанасят аналогични формулировки, които вместо 6% три-сек-бутилфенол съдържат циклохексанон, ксилол или димителфталат, по същия начин върху царевичните посевни зърна.

Третираните посевни зърна се изпитват както в пример 2 за способност за покълване.

Резултатите са следните:

	брой покълвания в %
контроли	96
формулировка с три-сек-бутилфенол	99
формулировка с циклохексанон	54
формулировка с ксилол	31
формулировка с диметилфталат	23

Патентни претенции

1. Водни формулировки за обеззаразяване на посевни семена на база фуратиокарб, характеризиращ се с това, че съдържат от 10 до 70% тегл.от трудно разтворимия във вода 0-бутил-0-2,3-дихидро-2,2-диметилбензофуран-7-ил -N,N'-диметил -N,N'-тиодикарбамат заедно с инхибиращо кристализацията на активното вещество и/или разделянето на фазите на емулсията количеството от съединения с обща формула

R-0-M

в която R означава алкил, съдържащ от 12 до 20 въглеродни атома, алкенил, съдържащ от 12 до 20 въглеродни атома, фенил или фенил, заместен с два или три α -метилбензильови радикала, или фенил, заместен с един до три алкилови радикала, като сборът на наличните в алкалната група въглеродни атоми е от 1 до 18; M означава водород или катийон на алкален или алкалозомен метал, и по желание с други обичайни агрохимически помощни вещества.

2. Водни формулировки съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че съдържат от 30 до 50% тегл.фуратиокарб.

3. Водни формулировки съгласно претенция 1 или 2, характеризиращ се с това, че съдържат моно-,ди- или трибутилфенол, оленов алкохол, моно- или дионилфенол, моно- или ди-

октилфенол, додецилфенол, или 2,4,6- три/ α - метилбензил/фенол или техни соли в качеството на съединение от общата формула I съгласно претенция 1.

4. Водни формулировки съгласно претенция 3, характеризиращи се с това, че съдържат в качеството на съединение с обща формула I най-малко един секундерен бутилфенол.

5. Водни формулировки съгласно една или повече претенции от 1 до 4, характеризиращи се с това, че тегловното съотношение на фуратиокарба към съединението от общата формула I е от 20:1 до 3:1.

6. Водни формулировки съгласно една или повече от претенциите от 1 до 5, характеризиращи се с това, че съдържат от 0,1 до 10% тегл.емулгатор.

7. Метод за обеззаразяване на посевен материал, характеризиращ се с това, че посевният материал се обработва с инсектицидно ефективно количество от водна формулировка съгласно една или няколко от претенциите от 1 до 6.

Литература

1. US 2 819 198.
2. US 4 319 918.
3. EP BI 0107023.
4. EP A2 0257286.
5. The Pesticide Manual, 7 th Ed. The British Crop.Prot.Counc. 6850.
6. GB 1583713.

Издание на Института за изобретения и рационализации
София - 1156, бул. "Г. М. Димитров" № 52-Б

Експерт: Р.Йовович

Редактор: Н.Божинова

Пор.№ 35923

Тираж: 40

СК