

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

147429

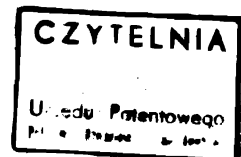
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 86 03 11 /P. 258363/

Pierwszeństwo: 85 04 11 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 87 04 06

Opis patentowy opublikowano: 89 09 30



Int. Cl.⁴ A01N 25/02//
A01N 53/00

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Bayer Ag., Leverkusen /Republika Federalna Niemiec/

MAKROEMULSJA AGROCHEMICZNA

Przedmiotem wynalazku jest nowa makroemulsja agrochemiczna. Znane są liczne wodne emulsje agrochemicznych substancji czynnych. Preparaty takie wytwarza się na przykład w ten sposób, że substancje czynne, najczęściej nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszcza się w takiej ilości organicznych rozpuszczalników i zadaje taką ilość emulgatorów, aby przy rozcieńczeniu tych preparatów wodą do stężeń użytkowych tworzyły się wystarczająco trwałe emulsje. Jednak wskutek zawartości tych rozpuszczalników koncentraty te mają liczne wady, takie jak palność, właściwości toksykologiczne, gorsza tolerancja przez rośliny i zapach.

W przypadku agrochemicznych substancji czynnych, które przy nastawieniu określonej wartości pH nie ulegają w wodzie hydrolizie albo które same z siebie nie są wrażliwe na hydrolizę, rozpuszczalniki organiczne albo mieszaniny organicznych rozpuszczalników przy wytwarzaniu preparatów ochrony roślin można zastąpić całkowicie albo przynajmniej częściowo wodą. Po dodaniu odpowiednich emulgatorów otrzymuje się przy tym mikroemulsje, mianowicie emulsje oleju w wodzie, w których faza olejowa rozproszona jest w fazie wodnej w postaci kropelek o średnicy poniżej 0,1 μ /europejskie opisy patentowe nr 61 181, 107 009 i 107 023/. Wadą tych mikroemulsji jest to, że zawarte tam substancje czynne są na ogół bardzo szybko uwalniane, wskutek czego toksyczność tych preparatów nie jest korzystniejsza, lecz nawet często gorsza niż w przypadku koncentratów zawierających większe ilości rozpuszczalników organicznych. Ponadto takie koncentraty mikroemulsji są często odporne na rozdzielanie faz tylko w wąskim zakresie temperatur.

Znane są też makroemulsje agrochemicznych substancji czynnych, mianowicie emulsje oleju w wodzie, w których faza olejowa rozproszona jest w postaci kropelek o średniej średnicy 1-200 μ . W znanych makroemulsjach w celu stabilizowania obecne są dodatki środków zagęszczających /opis patentowy St. Zjedn. Ameryki nr 4 303 640/. Jednak wskutek obecności zagęszczaczy lepkość tych makroemulsji jest tak wysoka, że utrudnione jest objętościowe dozowanie tych preparatów. Ponadto w opróżnionych zbiornikach pozostają znaczne ilości środków ochrony roślin.

Znane są także emulsje oleju w wodzie określonych agrochemicznych substancji czynnych zawierające alkohol poliwinylowy jako środek stabilizujący obok znanych emulgatorów /europejski opis patentowy nr 111 580/. Toksykologiczne właściwości takich emulsji, których średnia wielkość kropelki jest $< 1 \mu$, są jednak gorsze niż odpowiednich emulsji, w których obecny jest tylko alkohol poliwinylowy jako środek stabilizujący. Zwłaszcza w niektórych przypadkach przy nanoszeniu cieczy do opryskiwania rozcieńczonych do stężeń użytkowych występuje niepożądane działanie drażniące skórę i śluzówkę.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że wad znanych rozwiązań nie wykazują nowe makroemulsje o specjalnie dobranym niżej określonym składzie i stopniu rozproszenia.

W przeciwieństwie do znanych preparatów makroemulsja według wynalazku nie wywołuje podrażnienia skóry, a ponadto wykazuje dłuższy okres odporności na składowanie.

Według wynalazku makroemulsja agrochemiczna typu olej w wodzie zawierająca znane substancje czynne, aromatyczne rozcieńczalniki, alkohol poliwinylowy jako środek stabilizujący oraz ewentualnie dalsze dodatki, jest znamienna tym, że zawiera 0,001 - 20% wagowych co najmniej jednego stałego piretroidu, 0,005 - 20% wagowych aromatycznego rozcieńczalnika, 0,001 - 10% wagowych alkoholu poliwinylowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 20000-50000 i zawartości grup octanowych 2 - 30% molowych, ewentualnie w mieszaninie z alkoholem poliwinylowym o średnim ciężarze cząsteczkowym 75000-125000 i zawartości grup octanowych 2-30% molowych, 0,0001-0,5% wagowych kwasu, jak również ewentualnie dalsze dodatki w ilości 0,01-15% wagowych takie jak barwniki, środki konserwujące, przeciwpienne środki chroniące przed mrozem, substancje hamujące krystalizację i/lub polepszające zapach, przy czym procentowy udział wody wynosi różnicę 100% wagowych i sumy procentowych udziałów pozostałych składników, przy czym faza olejowa rozproszona jest w fazie wodnej w postaci kropelek o średniej średnicy cząstek 0,1 - 3,0 μ .

Makroemulsje według wynalazku wytwarza się w ten sposób, że roztwór co najmniej jednego stałego pyretroidu w aromatycznym rozcieńczalniku zadaje się w temperaturze 10-30°C wodnym roztworem zawierającym 1-25% wagowych alkoholu poliwinylowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 20000 - 50000 i zawartości grup octanowych 2-30% molowych oraz ewentualnie traktuje wodnym roztworem zawierającym 1-15% wagowych alkoholu poliwinylowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 75000 - 125000 i zawartości grup octanowych 2-30% molowych, po czym uzyskaną emulsję, ewentualnie po uprzednim dodaniu dodatków, takich jak barwniki, środki konserwujące, środki przeciwpienne, środki chroniące przed mrozem, substancje hamujące krystalizację i substancje polepszające zapach, homogenizuje się w temperaturze 10-70°C za pomocą wysokociśnieniowego homogenizatora lub dyspergatora strumieniowego i następnie traktuje kwasem i ewentualnie dodatkami takimi jak barwniki, środki konserwujące, środki przeciwpienne, substancje chroniące przed mrozem, substancje hamujące krystalizację i substancje polepszające zapach i dopełnia się wodą do żadanego stężenia.

Stwierdzono, że makroemulsje według wynalazku bardzo dobrze nadają się do stosowania przy zwalczaniu szkodników.

Nieoczekiwanie makroemulsje według wynalazku są mniej drażniące dla skóry i śluzówki niż odpowiednie znane emulsje zawierające rozpuszczalniki organiczne i zwykłe emulgatory. Niespodziewanie też emulsje według wynalazku są w szerokim zakresie temperatur trwałe w odniesieniu do obudowy substancji czynnej, krystalizacji substancji czynnej i rozmiarstwienia.

Makroemulsje według wynalazku wykazują szereg zalet. I tak można je wytwarzać w prosty sposób z zastosowaniem zwykłych środków pomocniczych. Nie jest potrzebne dozowanie zagęszczaczy i emulgatorów. Ponadto makroemulsje według wynalazku posiadają niską lepkość, tak że bez trudu można stosować dozowanie objętościowe. Należy również podkreślić korzystne właściwości toksykologiczne, łatwość dyspergowania w wodzie oraz występującą zarówno w temperaturach niskich, jak i wysokich dobrą fizyczną trwałość emulsji według wynalazku. Jako substancję czynną makroemulsje według wynalazku zawierają jedną lub kilka stałych w temperaturze pokojowej, owadobójczo i/lub roztoczobójczo czynnych substancji z klasy piretroidów. Pod pojęciem stałych substancji czynnych rozumie się tu także substancje, które w temperaturze pokojowej są półkrystaliczne. Jako przykłady takich substancji wymienia się zwłaszcza ester α -cyjano-3'-fenoksy-4'-fluoro-benzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-/ β , β -dwuchlorowinylo/-cis/trans-cyklopropanokarboksylowego i 2,3,4,5,6-pięciofluorobenzyl-3-/2,2-dwuchlorowinylo/-2,2-dwumetylo-cyklopropanokarboksylan.

W makroemulsjach według wynalazku mogą występować wszelkie zwykłe używane aromatyczne rozcieńczalniki lub mieszaniny rozcieńczalników. W szczególności bierze się pod uwagę tulurn, etylobenzen, chlorobenzen, ksyleny, alkilobenzeny o średnio 9 atomach węgla, znane pod nazwą Solvesso[®], jak również ewentualnie podstawiony rodniem alkilowym o 1-3 atomach węgla anaftalen.

Jako przykłady alkoholi poliwinylowych wymienia się alkohol poliwinylowy o średnim ciężarze cząsteczkowym 47000 i zawartości grup octanowych 12% molowych, alkohol poliwinylowy o średnim ciężarze cząsteczkowym 99000 i zawartości grup octanowych 12% molowych, alkohol poliwinylowy o średnim ciężarze cząsteczkowym 81000 i zawartości grup octanowych 12% molowych, alkohol poliwinylowy o średnim ciężarze cząsteczkowym 25000 i zawartości grup octanowych 12% molowych, alkohol poliwinylowy o średnim ciężarze cząsteczkowym 82000 i zawartości grup octanowych 17% molowych, alkohol poliwinylowy o średnim ciężarze cząsteczkowym 85000 i zawartości grup octanowych 23% molowych, alkohol poliwinylowy o średnim ciężarze cząsteczkowym 27000 i zawartości grup octanowych 29% molowych, alkohol poliwinylowy o średnim ciężarze cząsteczkowym 75000 i zawartości grup octanowych 4% molowych. Zawartość grup octanowych stanowi miarę stopnia zmydlania wytworzonego z octanu poliwinylowego alkoholu poliwinylowego.

Jako kwasy występujące w makroemulsjach według wynalazku bierze się pod uwagę kwasy nieorganiczne i organiczne, zwłaszcza kwas fosforowy, kwas cytrynowy i kwas benzoowy. W makroemulsjach według wynalazku mogą występować dodatki, takie jak barwniki, środki konserwujące, substancje przeciwpienne, środki chroniące przed mrozem, substancje hamujące krystalizację i środki polepszające zapach. Jako barwniki stosuje się na przykład barwniki antrachinonowe, azowe i ftalocyjaninowe. Jako przykłady środków konserwujących wymienia się 2-hydroksybyfenyl, kwas sorbowy, p-hydroksybenzaldehyd, ester metylowy kwasu p-hydroksybenzoowego, benzaldehyd, kwas benzoowy, ester propylowy kwasu p-hydroksybenzoowego, p-nitrofenol. Jako środki przeciwpienne stosuje się oleje silikonowe. Jako przykłady środków chroniących przed mrozem wymienia się glicerynę, glikol, mocznik, cukier i vlikol polietylenowy. Przykładami substancji hamujących krystalizację są alkilofenole skondensowane na 1 mol z 1-8 molami tlenu etylenu. Wymienia się tu zwłaszcza nonylofenol skondensowany na mol z 2 molami tlenu etylenu. Jako środki polepszające zapach można stosować olejki zapachowe.

Makroemulsje według wynalazku zawierają wodę jako fazę ciągłą. W przypadki koncentratów ilość wody jest stosunkowo mała. Emulsje silnie rozcieńczone zawierają duże ilości wody.

W makroemulsjach według wynalazku faza olejowa /faza dyspersyjna/ jest rozproszona w fazie wodnej w postaci kropelek. Wielkość kropelek oleju może zmieniać się w ramach określonego zakresu. Na ogół średnia średnica cząstek wynosi 0,1 - 3,0 μ , korzystnie 0,4 - 2,5 μ .

Do wytwarzania makroemulsji według wynalazku można korzystnie stosować te wszystkie składniki, które zostały już wymienione w związku z opisem makroemulsji według wynalazku jako korzystne lub przykładowe.

Alkohol poliwinylowy stosuje się na ogół w postaci roztworów wodnych. Stężenia tych roztworów mogą zmieniać się w ramach określonego zakresu. Na ogół stosuje się roztwory wodne zawierające 0,1-30% wagowych, korzystnie 1-25% wagowych alkoholu poliwinylowego.

Zarówno w pierwszym, jak i w drugim etapie temperatury reakcji mogą się zmieniać w określonym zakresie. W pierwszym etapie reakcję prowadzi się na ogół w temperaturze 10-30°C, korzystnie 15-25°C. W drugim etapie reakcję prowadzi się na ogół w temperaturze 10-70°C, korzystnie 15-65°C.

Homogenizowanie w drugim etapie prowadzi się korzystnie za pomocą wysokościennej homogenizatorów lub dyspergatorów strumieniowych. Korzystnie stosuje się wielostopniowe dyspergatory strumieniowe, w których spadek ciśnienia przypadający na dyszę strumieniową wynosi 10-50 x 10⁵ Pa. Takie dyspergatory strumieniowe są znane /europejski opis patentowy nr 101 007/.

Postępuje się na ogół tak, że w pierwszym etapie roztwór co najmniej jednego stałego piretrioidu w aromatycznym rozcieńczalniku w temperaturze 10-30°C zadaje się mieszając, jednym lub kilkoma wodnymi roztworami alkoholu poliwinylowego oraz ewentualnie dodatkami, następnie w drugim etapie uzyskaną emulsję wstępną homogenizuje się w temperaturze 10-70°C za pomocą odpowiedniego urządzenia, po czym traktuje kwasem oraz ewentualnie dalszymi dodatkami i dopełnia wodą do żądanego stężenia.

Ilość składników dobiera się przy tym tak, że powstają makroemulsje, w których stężenia poszczególnych składników leżą w wyżej podanym zakresie.

Makroemulsje według wynalazku wykazują bardzo dobre właściwości owadobójcze i roztoczobójcze. Można je w związku z tym stosować do zwalczania owadów i pajęczaków w rolnictwie, ogrodnictwie, w gospodarstwie domowym i w dziedzinie higieny, jak również w dziedzinie weterynarii.

Makroemulsje według wynalazku można stosować w wyżej opisanej postaci albo po uprzednim rozcieńczeniu. Dawka zależy przy tym od stężenia substancji czynnej w preparacie i od celu stosowania. Makroemulsje według wynalazku stosuje się, ewentualnie po uprzednim rozcieńczeniu, znanymi metodami, na przykład drogą opryskiwania, rozpylania lub podlewania.

Następujące przykłady bliżej wyjaśniają wytwarzanie makroemulsji według wynalazku.

P r z y k ł a d I. 5 części wagowych estru α -cyjano-3'-fenoksy-4'-fluorobenzylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3-/ β , β -dwuchlorowinylo/-cis/trans-cyklopropanokarboksylowego rozpuszcza się w 9 częściach wagowych aromatycznego rozpuszczalnika znanego pod nazwą Solvesso 100[®]. Następnie w temperaturze pokojowej, mieszając, wprowadza się 32 części wagowych 10% wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 47000 i zawartości grup octanowych 12% molowych oraz 8 części wagowych 10% wag. wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 99000 i zawartości grup octanowych 12% molowych. Uzyskaną emulsję wstępną homogenizuje się w temperaturze pokojowej za pomocą dwustopniowego dyspergatora strumieniowego, w którym spadek ciśnienia przypadający na dyszę strumieniową wynosi 40 x 10⁵ Pa. Następnie dopełnia się odmineralizowaną wodą i 40% wag. wodnym roztworem kwasu cytrynowego do 100 części wagowych tak, aby wartość pH emulsji wynosiła około 3,5. W ten sposób otrzymuje się makroemulsję, w której faza olejowa rozproszona jest w fazie wodnej w postaci korperek o średniej średnicy cząsteczki wynoszącej 1,3 μ .

Otrzymana makroemulsja pozostaje trwała nawet po ośmiotygodniowym składowaniu w pomieszczeniu o zmiennych temperaturach w temperaturze od -15°C do +15°C oraz przy +50°C.

P r z y k ł a d II. Opisaną w przykładzie I makroemulsję rozcieńcza się przez dodanie wody i 40% wag. wodnego roztworu kwasu cytrynowego tak, że otrzymuje się makroemulsję, której wartość pH wynosi 3,5 i która zawiera 0,015 części wagowych estru α -cyjano-3'-fenoksy-4'-fluoro-benzylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3-/ β , β -dwuchlorowinylo/-cis/trans-cyklopropanokarboksylowego.

Tak otrzymana makroemulsja pozostaje trwała nawet po ośmiotygodniowym składowaniu w pomieszczeniu o zmiennych temperaturach w temperaturze od -15°C do $+30^{\circ}\text{C}$ oraz przy $+50^{\circ}\text{C}$.

P r z y k ł a d III. 1,66 części wagowych estru α -cyjano-3'-fenoksy-4'-fluoro-benzylowego kwasu 2,2-dwumetylo-3-/ β , β -dwuchlorowinylo/-cis/trans-cyklopropanokarboksylowego i 3,33 części wagowych 2,3,4,5,6-pięciofluorobenzyl-3-/2,2-dwuchlorowinylo/-2,2-dwumetylocyklopropanokarboksylanu rozpuszcza się w 11 częściach wagowych aromatycznego rozpuszczalnika znanego pod nazwą Solvesso 100[®]. Następnie dodaje się w temperaturze pokojowej, mieszając 77,2 części wagowych 10% wag. wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 47000 i zawartości grup octanowych 12% molowych. Uzyskaną emulsję wstępną ogrzewa się do temperatury 50°C i homogenizuje za pomocą dwustopniowego dyspergatora strumieniowego, w którym spadek ciśnienia przypadający na dyszę strumieniową wynosi $40 \times 10^5 \text{ Pa}$. Następnie dopełnia się odmineralizowaną wodą i 40% wag. wodnym roztworem kwasu cytrynowego do 100 części wagowych tak, aby wartość pH emulsji wynosiła 3,5. W ten sposób otrzymuje się makroemulsję, w której faza olejowa rozproszona jest w fazie wodnej w postaci kropelek o średniej średnicy cząsteczek wynoszącej $1,1 \mu$.

Otrzymana makroemulsja pozostaje trwała nawet po ośmiotygodniowym składowaniu w pomieszczeniu o zmiennych temperaturach w temperaturze od -15°C do $+30^{\circ}\text{C}$ oraz przy $+50^{\circ}\text{C}$.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Makroemulsja agrochemiczna typu olej w wodzie zawierająca znane substancje czynne, aromatyczne rozcieńczalniki, alkohol poliwinylowy jako środek stabilizujący oraz ewentualnie dalsze dodatki, z n a m i e n n a t y m, że zawiera 0,001 - 20% wagowych co najmniej jednego stałego piretroidu, 0,005 - 20% wagowych aromatycznego rozcieńczalnika, 0,001 - 10% wagowych alkoholu poliwinylowego o średnim ciężarze cząsteczkowym 20000-50000 i zawartości grup octanowych 2-30% molowych, ewentualnie w mieszaninie z alkoholem poliwinylowym o średnim ciężarze cząsteczkowym 75000-125000 i zawartości grup octanowych 2-30% molowych, 0,0001-0,5% wagowych kwasu i ewentualnie dalsze dodatki w ilości 0,01-15% wagowych, takie jak barwniki, środki konserwujące, przeciwpienne, środki chroniące przed mrozem, substancje hamujące krystalizację i/lub polepszające zapach, przy czym procentowy udział wody wynosi różnicę 100% wagowych i sumy procentowych udziałów pozostałych składników, przy czym faza olejowa rozproszona jest w fazie wodnej w postaci kropelek o średniej średnicy cząstek wynoszącej $0,1 - 3,0 \mu$.

2. Makroemulsja według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że jako stałe piretroidy zawiera ester α -cyjano-3'-fenoksy-4'-fluorobenzylowy kwasu 2,2-dwumetylo-3-/ β , β -dwuchlorowinylo/-cis/trans-cyklopropanokarboksylowego i/lub 2,3,4,5,6-pięciofluorobenzyl-2,2-dwumetylo-cyklopropanokarboksylan.

3. Makroemulsja według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że jako aromatyczne rozpuszczalniki zawiera toluen, etylobenzen, chlorobenzen, ksyleny, alkilobenzeny o średnio 9 atomach węgla i/lub ewentualnie podstawiony rodnikami alkilowymi o 1-3 atomach węgla naftalen.

4. Makroemulsja według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że jako kwasy zawiera kwas fosforowy, kwas cytrynowy i/lub kwas benzoowy.

5. Makroemulsja według zastrz. 1, z n a m i e n n a t y m, że zawiera fazę olejową rozproszoną w fazie wodnej w postaci kropelek o średniej średnicy cząsteczek wynoszącej 0,4 - 2,5 μ .