



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37234 (13) C2

(51) 7 A01N43/88, C07D285/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ТВЕРДА, НЕГІГРОСКОПІЧНА МАГНІЄВА СІЛЬ 3-ІЗОПРОПІЛ-2,1,3-БЕНЗОТІАДІАЗИН-4-ОН-2,2-ДИОКСИДУ, СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ ТА ГЕРБИЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ НА ЇЇ ОСНОВІ

(21) 95125153

(22) 02.05.1994

(24) 15.05.2001

(31) P 43 15 878.1

(32) 12.05.1993

(33) DE

(86) PCT/EP94/01391, 02.05.1994

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Карл-Фридрих Йегер (DE), Адольф Парг (DE),
Альфонс Дюрайн (DE)

(73) БАСФ АГ (DE)

(56) DE, 1 542 836.

DE, 2 164 459.

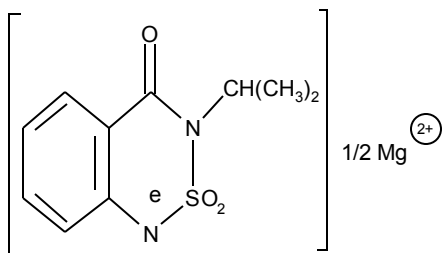
CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 9, abstract
no. 92230u.(57) 1. Твердая, негигроскопичная магниевая
соль 3-изопропил-2,1,3-бензотиадазин-4-он-2,2-
диоксида.

2. Гербицидная композиция в виде твердого вещества на основе активного вещества и добавок, **отличающаяся** тем, что в качестве активного вещества она содержит не менее 20 мас.% магниевой соли 3-изопропил-2,1,3-бензотиадазин-4-он-2,2-диоксида по п.1 и остальное - обычные добавки.

3. Способ получения твердой, негигроскопичной магниевой соли 3-изопропил-2,1,3-бензотиадазин-4-он-2,2-диоксида, **отличающийся** тем, что 3-изопропил-2,1,3-бензотиадазин-4-он-2,2-диоксид обрабатывают в водном растворе неорганическим соединением магния с последующим выделением полученной соли в твердом виде посредством сушки.

4. Способ по п.3, **отличающийся** тем, что сушку осуществляют методом распылительной сушки, вакуумной сушки или методом псевдоожижения.

Настоящее изобретение относится к твердой, негигроскопичной магниевой соли 3-изопропил-2,1,3-бензотиадазин-4-он-2,2-диоксида формулы I:



Кроме того, изобретение относится к гербицидной композиции на основе этой соли в виде твердого вещества, к способу получения этой соли, средствам, в частности порошкам и гранулам, а также к растворимым или диспергируемым в воде пакетам из пленки, содержащим эту соль, и к применению названных средств для борьбы с нежелательными растениями.

Из существующих в настоящее время публикаций известны бензотиадазин-4-он-2,2-диок-

сиды и их соли, применяемые в качестве гербицидов (заявки Германии DE-A 1542836, DE-A 2164459, DE-A 2217722). Относительно использования солей в указанных заявках Германии в общем виде, без конкретизации, как одна из форм применения, упоминаются среди прочих также соли щелочноземельных металлов, причем особо отмечены соли калия. Однако в указанных заявках не раскрываются особые свойства солей, в частности солей магния.

Применение растворимых либо диспергируемых в воде пакетов из пленки, обеспечивающих пользователю удобную и надежную работу со средствами защиты растений, известно, например, из европейских патентных заявок EP-A 449773 и EP-A 493553.

Из 3-изопропил-2,1,3-бензотиадазин-4-он-2,2-диоксида (название по номенклатуре INN: бентазон) по обычной методике приготавливают высококонцентрированный водный раствор. При этом соли натрия или соли диэтаноламмония в силу ее лучшей растворимости отдается предпочтение перед кислотой. При практическом применении эти бентазоновые растворы разбавляют водой и проводят обработку ими методом опрыскивания.

Однако, как с точки зрения простоты и надежности применения бентазоновых композиций, также и с учетом того, чтобы их упаковка не создавала проблем с удалением отходов, более желательными являются композиции в виде твердых веществ (например, в виде гранулятов).

Беспылевые композиции в виде гранулятов могут применяться с помощью простых и надежных методов. По сравнению с применяющимися до настоящего времени жидкими композициями они обладают тем преимуществом, что, во-первых, для них требуется меньшее количество упаковочного материала и, во-вторых, их хранение не вызывает особых трудностей.

Кроме того, композиции в виде твердых веществ можно расфасовывать в растворимые, либо диспергируемые в воде пакеты из пленки. При практическом использовании эти пакеты с находящимся в них продуктом растворяются либо диспергируются в емкости для опрыскивания. Тем самым решается проблема, связанная с наличием загрязненной остатками продукта упаковки.

Натриевый, кальциевый и калиевый бентазоны имеют тот недостаток, что являются очень гигроскопичными. Для композиций в виде твердых веществ это приводит к тому, что уже под воздействием влажности воздуха с течением времени происходит комкование продукта и даже его растекание, вследствие чего возникают трудности с его дозировкой. Даже расфасовка этих соединений в водорастворимые пакеты из пленки не дает никаких преимуществ, поскольку в результате взаимовлияния гигроскопичных действующих веществ, с одной стороны, и пленки, с другой стороны, происходит дегидратация пленки. Следствием этого является то, что пленка становится хрупкой и ломкой, а это означает отсутствие надежности и стабильности при хранении продукта. Дистаноламинная соль бентазона не может быть высушена до твердого состояния (температура плавления $< 20^{\circ}\text{C}$).

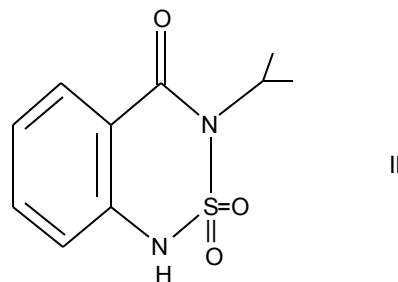
Исходя из сказанного, в основу изобретения была положена задача создать устойчивую при хранении, негигроскопичную композицию действующего вещества бентазон в твердом виде.

В соответствии с этим были найдены упомянутая выше соль, твердые композиции этой соли, способ ее получения, средства, в частности порошки и грануляты, а также растворимые в воде пакеты из пленки, содержащие эту соль, и ее применение для борьбы с нежелательными растениями.

Под понятием "негигроскопичная" в рамках настоящего изобретения имеется в виду следующее: соль формулы I при температуре 20°C и относительной влажности воздуха 50% не только не комкуется при сохранении равновесной влажности воздуха, но и сохраняет текучесть и тем самым возможность ее дозировки. Кроме того, соль формулы I не гидратирует водорастворимую пленку, иными словами, пакеты из пленки и при длительном хранении остаются эластичными и тем самым не утрачивают своих свойств.

Получение 3-изопропил-2,1,3-бензотиадиазин-4-он-2,2-диоксида известно из приведенных выше публикаций.

Способ получения магнезиевой соли формулы I заключается в том, что 3-изопропил-2,1,3-бензотиадиазин-4-он-2,2-диоксид формулы II



обрабатывают или экстрагируют в водном растворе соединением магния, после чего полученное твердое вещество по известной методике выделяют и сушат.

Температура реакции не является критической для солеобразования и оказывает влияние только на способность используемых исходных веществ к растворимости и тем самым на концентрацию. В соответствии с этим солеобразование может происходить при температурах в диапазоне от 10°C до температуры кипения раствора.

В качестве соединений магния могут использоваться обычные неорганические соединения магния, например гидроксиды, оксиды, карбонаты и гидрокарбонаты.

Обычно эти соединения магния применяются в эквимольных количествах по отношению к (II). Для более полного осуществления обменной реакции может оказаться целесообразным использовать неорганические соединения магния с избытком. Этот избыток, в свою очередь, во избежание нежелательных нагрузок на обратную воду следует поддерживать с помощью солей на минимальном уровне. Обычно избыточное количество обычно не должно превышать 10 мол. %.

При этом соединение формулы II может непосредственно подвергаться взаимодействию с названными выше солями или же его экстрагируют из органического раствора в водную фазу, содержащую магнезиевые соли.

Кроме того, можно также водный либо органический раствор соли аммония или соли щелочного металла соединения формулы II подвергать взаимодействию с солью магния.

Выделение соли осуществляют по известной методике путем кристаллизации и/или сушки водного раствора соединения I, проводимой с помощью общеизвестных методов. В качестве предпочтительных примеров можно назвать сушку в псевдоожиженном слое, распылительную сушку или вакуумную сушку.

Для получения гранулята сушку осуществляют предпочтительно по методу псевдоожижения или путем агломерации порошка соединения I, получаемого методом распылительной сушки либо сушки под вакуумом.

Полученные таким путем грануляты состоят обычно из 20 - 100% магнезиевой соли бентазона. Размер зерен этих гранулятов составляет, как правило, от 200 мкм до 3000 мкм. Содержание пыли в гранулятах незначительно. Так, в 30-граммо-

вой пробе содержание пыли составляет менее 20 мг (CIPAC MT 171; "Dustiness of Granular Formulations"), благодаря чему обеспечивается высокая степень безопасности для пользователя. Насыпной вес таких гранулятов составляет 400-800 г/л.

Кроме того, магниевую соль 3-изопропил-2,1,3-бензотиадиазин-4-он-2,2-диоксида независимо от того, представлена ли она в кристаллической форме, в виде порошка или гранулята, можно расфасовывать в растворимые либо диспергируемые в воде пакеты из пленки и тем самым обеспечить для пользователя условия ее надежного и безопасного применения и решить проблему, возникающую с оставшейся после использования продукта загрязненной упаковкой.

Заполненные пакеты из пленки содержат обычно от 0,1 до 10 кг, предпочтительно от 0,5 до 5 кг действующего вещества. Эти пакеты заполняют обычно полностью действующим веществом или композицией из действующих веществ либо смесью из действующих веществ. Однако можно предусмотреть использование пакетов большего объема, с тем чтобы иметь возможность для введения добавок дополнительных веществ и/или других действующих веществ. При нормальных температурах и влажности воздуха пакеты из пленки сохраняют прочность и гибкость и по крайней мере с одной стороны их запаивают. Толщина пленки составляет 20-100 микрон, предпочтительно 30-60 микрон. Содержание воды в полимерной пленке может составлять до 20%.

Пленки такого типа известны, в частности из европейских заявок EP-A 449773 или EP-A 493553. Для их изготовления применяют, например, следующие полимеры:

полимеры поливиниловых спиртов, предпочтительно в сочетании с многовалентными спиртами,

- метилцеллюлозу,
- сополимеры этиленоксида,
- полимеры винилпирролидона или винилацетата,
- желатин, карбоксиметилцеллюлозу, декстрозу, гидроксипропилцеллюлозу или
- метилцеллюлозу в сочетании с такими многовалентными спиртами, такими как этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерол, сорбитол и другими.

Для большей сохранности пакетов может оказаться целесообразным помещать последние в контейнеры или мешки. В качестве упаковочного материала для таких емкостей могут использоваться дешевые материалы, такие как пластик, бумага, картон или алюминий. С экологической точки зрения, равно как и с учетом в основном несложного удаления отходов упомянутая упаковка не создает проблем, поскольку она не контактирует с действующими веществами, применяемыми для защиты растений. Более того, имеется возможность для повторного использования такой упаковки, благодаря чему сокращается потребность в соответствующем сырье и тем самым уменьшается нагрузка на окружающую среду.

Полученные описанным выше путем грануляты, соответственно заполненные продуктом пакеты из пленки наряду с солями формулы I могут содержать еще и другие обычные добавки,

например поверхностно-активные вещества, наполнители или же какие-либо другие действующие вещества, применяемые для защиты растений.

В качестве поверхностно-активных веществ могут использоваться соли щелочных и щелочно-земельных металлов и аммониевые соли ароматических сульфокислот, например лигнинсульфокислоты, фенолсульфокислоты, нафталинсульфокислоты и дибутилнафталинсульфокислоты, а также жирных кислот, алкил- и алкиларилсульфонатов, алкилсульфатов, сульфатов лаурилового эфира и жирных спиртов, далее, соли сульфатированных гекса-, гепта- и октадеканолов, а также гликолевого эфира жирного спирта, продукты конденсации сульфированного нафталина и его производных с формальдегидом, продукты конденсации нафталина или нафталинсульфокислот с фенолом и формальдегидом, простой полиоксисетиленоктилфеноловый эфир, этоксилированный изоктил-, октил-или нонилфенол, простой алкилфенол- или трибутилфенилполигликолевый эфир, алкиларилполиэфирные спирты, изотридециловый спирт, конденсаты жирного спирта и этиленоксида, этоксилированное касторовое масло, простой полиоксисетиленалкиловый эфир или полиоксипропилен, ацетат лаурилового эфира полигликоля, сложные сорбитовые эфиры, отработанный лигнинсульфитный щелок или метилцеллюлоза.

В качестве наполнителей соответственно твердых носителей служат, например, кремниевые кислоты, силикагель, гели кремниевой кислоты, силикаты, тальк, каолин, известняк, известь, мел, болус, лесс, глина, доломит, диатомовая земля, сульфат кальция и сульфат магния, оксид магния, измельченные синтетические вещества, удобрения, такие как сульфат аммония, фосфат аммония, нитрат аммония, мочевины и продукты растительного происхождения, такие как мука зерновых, мука из древесной коры, древесная мука и мука из ореховой скорлупы, целлюлозные порошки или какие-либо другие твердые наполнители.

Композиции содержат соли формулы I, как правило, в количестве от 20 до 100 мас.%, предпочтительно от 50 до 100 мас.%. Магниевую соль формулы I при этом применяют со степенью чистоты от 90 до 100%, предпочтительно от 95 до 100% (согласно спектру ЯМР/ЖХВД/ГХ).

Полученные описанным выше путем грануляты или заполненные солями бентазона водорастворимые либо диспергируемые в воде пакеты из пленки потребитель может использовать для приготовления водных растворов, которые затем могут применяться по обычной для бентазона или соответствующей смеси методике для борьбы с нежелательными растениями.

Полученные таким путем водные растворы могут применяться с помощью обычных методов как для предвсходовой, так и для послевсходовой обработки. В случае, если действующие вещества обладают меньшей совместимостью с определенными культурными растениями, может применяться такая технология обработки, при которой опрыскивание гербицидными препаратами с помощью соответствующих опрыскивателей производят таким образом, чтобы по возможности не повредить листья чувствительных культурных растений

и чтобы в то же время действующие вещества падали на листья растущих под ними нежелательных растений или на открытые участки почвы (постэффект, полосу испытаний).

В зависимости от целей обработки, времени года, вида обрабатываемых растений и стадии роста количество применяемого действующего вещества - соли формулы I - составляет от 0,001 до 5,0 кг/га, предпочтительно от 0,01 до 1 кг/га.

Химические примеры

1. Получение магнезической соли бентазона

1.а. В смесь, состоящую из 24 частей бентазона в 216 частях 1,2-дихлорэтана и 300 частей воды при перемешивании добавляют 2,9 части гидроксида магния и продолжают перемешивание при температуре 60°C. Через примерно 5 часов получают прозрачную водную фазу. После разделения фаз водную фазу при температуре 50-60°C упаривают под вакуумом до сухого состояния. В результате получают 30,1 частей магнезической соли бентазона. Температура плавления полученной соли составляет 170-225°C. Температурная кривая имеет размытый характер, при этом максимальный пик соответствует 172°C.

1.б. Эксперимент проводят аналогично примеру 1.а., но при этом гидроксид магния заменяют 2,02 частями оксида магния.

1.в. В суспензию, состоящую из 24 частей бентазона (II) и 300 частей воды, при перемешивании добавляют 2,9 части гидроксида магния и продолжают перемешивание при температуре 50°C в течение 2 ч. Полученный водный раствор упаривают при температуре 50-60°C под вакуумом до сухого состояния. Таким путем получают 30 частей магнезической соли бентазона.

2. Примеры получения твердых композиций

2.а. Получение гранулята из магнезической соли бентазона

40%-ный водный раствор магнезической соли бентазона сушат в грануляторе с псевдооживленным слоем при температуре сушильного воздуха 120°C. При этом раствор магнезической соли бентазона впрыскивается в псевдооживленный слой и путем агломерации и сушки происходит образование гранулированных частиц. Гранулят на 82% состоит из магнезической соли бентазона и содержание воды в нем составляет 18%. Размер зерен гранулята составляет в среднем 0,5 мм. Гранулят представляет собой беспылевый продукт и быстро растворяется в воде. Он негигроскопичен и сохраняет в условиях влажного воздуха текучесть и возможность дозирования.

2.б. Получение порошка с 75%-ным содержанием магнезической соли бентазона

В растворе, состоящем из 30 частей магнезической соли бентазона в 70 частях воды, при перемешивании растворяют 6 частей натрийлипинсульфоната. Затем этот раствор сушат в башне для распылительной сушки при температуре сушильного воздуха 160°C. Таким путем получают порошок с 75%-ным содержанием магнезической соли бентазона.

3. Изготовление водорастворимых пакетов из пленки

3.а. 430 г магнезической соли бентазона упаковывают в водорастворимую KB-пленку (изготовитель фирма Aicello Chem. Co., Ltd., Япония), после чего пленку герметично запаивают.

В распылитель подают 75 л воды при температуре 10°C, после чего ее с помощью насоса перемешивают циркуляционным способом.

Затем в этот распылитель помещают заполненные пакеты из пленки. При температуре воды 14°C продукт и пленка через 2 мин полностью растворяются.

4. Физические свойства

4.а. Исследование гигроскопичности солей

Пробы вещества по 1 г каждая в течение 48 часов сушили при температуре 50°C в вакууме. Затем высушенные пробы выдерживали при относительной влажности воздуха 55% и 65% и при температуре 20°C и определяли увеличение веса проб после достижения состояния равновесной влажности. Наряду с этим проводили оценку текучести проб и их внешнего вида. При определении гигроскопичности было установлено, что взятые для сравнения соли поглощали из воздуха много воды, пока не наступало состояние равновесной влажности. Следствием этого явилось слеживание этих солей. Результаты исследований представлены в табл. 1 (см. в конце описания).

4.б. Исследование свойств соли в пакетах из пленки

Соответственно по 10 г вещества в виде гранулята помещали в пакеты из пленки, после чего пакеты запаивали. Затем заполненные пакеты (пленка: Monosol 8030, изготовитель: фирма Chris Craft Inc., США) хранили в течение 4 недель при различных температурах в дополнительной водонепроницаемой упаковке. Устойчивость пленки проявляется в сохранении ею эластичности при механических нагрузках. Если бентазоновая соль впитывает воду, то пленка выделяет соответствующее количество воды и становится хрупкой и ломкой. Так, например, в присутствии натриевой соли бентазона пленка Monosol 8030, помещенная в закрытую емкость, теряет большую часть содержащейся в ней остаточной влаги. При комнатной температуре содержание этой последней уменьшается от первоначальных 14% до 6% в состоянии равновесной влажности. Вследствие этого пленка становится хрупкой и ломкой и при механических нагрузках, например, при транспортировке, ударах, наложении на них груза пакеты лопаются. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 2 (см. в конце описания).

Примеры по применению (гербицидное действие)

Гербицидное действие солей бентазона проходило экспериментальную проверку в опытах, проводившихся в теплице.

В качестве вегетационных сосудов служили пластиковые цветочные горшочки с почвой типа песчаные на суглинках, содержащей примерно 3% гумуса в качестве субстрата. Семена опытных растений высевали отдельно по видам.

При предвсходовой обработке непосредственно после посева проводили мелкокапельное опрыскивание суспендированными либо эмульгированными в воде действующими веществами с помощью соответствующих сопел. Сосуды подвергали легкому дождеванию, с тем чтобы благоприятствовать прорастанию и развитию растений, после чего вегетационные сосуды накрывали про-

зрачными пластиковыми крышками, пока растения не пошли в рост. Благодаря таким крышкам обеспечиваются условия для равномерного прорастания опытных растений, поскольку таким образом нейтрализуется воздействие активных веществ.

При проведении послевсходовой обработки опытные растения в зависимости от их экстерьера обрабатывали суспендированными либо эмульгированными в воде действующими веществами лишь по достижении ими высоты порядка 3-15 см. С этой целью опытные растения либо непосредственно высевают и выращивают в тех же самых сосудах, либо их сначала выращивают по отдельности до появления проростков и за несколько дней до обработки пересаживают в опытные сосуды.

При проведении послевсходовой обработки активные вещества (а.в.) применяли в дозе 0,5 кг/га.

Растения выдерживали отдельно по видам при температурах в диапазоне от 10 до 25°C, со-

ответственно от 20 до 35°C. Опыты продолжались в течение 2-4 недель. В течение всего этого периода времени за растениями вели тщательный уход и фиксировали их реакцию после каждой проведенной обработки.

Оценку проводили по шкале значений от 0 до 100. При этом показатель 100 означает, что растения не взошли, соответственно имеет место полное разрушение по крайней мере их надземных частей, а 0 означает, что повреждения отсутствуют и наблюдается нормальный процесс роста.

Опыты проводили на растениях, виды которых представлены в табл. 3.

В табл. 4 представлена биологическая эффективность магниевой соли (I) в сравнении с известной натриевой солью 3-изопропил-2,1,3-бензотиадазин-4-он-2,2-диоксида (при аналогичной композиции).

Таблица 1

Вид соли	Относительная влажность воздуха	Увеличение веса в масс. %	Характеристики после хранения
Натриевая соль	55%	12,6%	комкование, слеживание
Калиевая соль	55%	6,7%	комкование, слеживание
Кальциевая соль	55%	12,0%	комкование, слеживание
Магниевая соль	55%	2,6%	кристалличность, текучесть
	65%	2,9%	кристалличность, текучесть

Таблица 2

Вид соли	Температура	Характеристики пакетов из пленки
Натриевая соль	20°C	хрупкость, ломкость
	30°C	хрупкость, ломкость
Магниевая соль	20°C	эластичность, устойчивость
	30°C	эластичность, устойчивость

Таблица 3

Кодовое название	Латинское название	Русское название
ABUTH	<i>Abutilon theophrasti</i>	Канатник Теофраста
AMARE	<i>Amaranthus retroflexus</i>	Щирица запрокинутая
CHEAL	<i>Chenopodium album</i>	Марь белая
GALAP	<i>Galium aparine</i>	Подмаренник цепкий (лепчица)
IPOSS	<i>Ipomoea ssp.</i>	Растения рода ипомея
POLPE	<i>Polygonum persicaria</i>	Горец почечуйный (блошиная трава)
SINAL	<i>Sinapis alba</i>	Горчица белая
SOLNI	<i>Solanum nigrum</i>	Паслен черный
STEME	<i>Stellaria media</i>	Звездчатка средняя (мокрица)
VERSS	<i>Veronica ssp.</i>	Растения рода вероника

Таблица 4

Гербицидное действие, %		
	Натриевая соль	Магниева соль
ABUTH	100	100
AMARE	55	20
CHEAL	100	100
GALAP	85	85
IPOSS	60	75
POLPE	100	100
SINAL	100	100
SOLNI	100	100
STEME	100	100
VERSS	20	10

Тираж 50 экз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»
 Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101
 (03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03
