



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77956 (13) C2

(51) МПК (2006)

A01N 25/30

A01N 43/40 (2007.01)

A01N 47/40

A01N 51/00

A01P 7/04

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

(54) ІНСЕКТИЦИДНИЙ ЗАСІБ, ЩО МІСТИТЬ ЕТОКСИЛАТ ЖИРНОГО СПИРТУ

1

2

(21) 20031110186

(22) 02.04.2002

(24) 15.02.2007

(86) РСТ/ЕР02/03618, 02.04.2002

(31) 101 18 076.4

(32) 11.04.2001

(33) DE

(46) 15.02.2007, Бюл. № 2, 2007 р.

(72) Розенфельдт Франк, DE, Баур Петер, DE

(73) БАЕР КРОПСАЄНС АГ, DE

(56) WO 9749284, A1, 31.12.1997

EP 0 579 052, A, 19.01.1994

WO 9725863, A, 24.04.1997

EP 0596 316, A, 11.05.1994

CN 1245643, A, 01.03.2000

CN 1242940, A, 02.02.2000

DATABASE BIOSIS [Online] BIOSCIENCES
INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US;
May 2000 (2000-05) SCHOENHERR J ET AL: "Rates
of cuticular penetration of 1-naphthylacetic acid (NAA)
as affected by adjuvants, temperature, humidity and
water quality." Database accession no.

PREV200000276498 XP002214092 abstract

DATABASE BIOSIS [Online] BIOSCIENCES
INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US;
Februar 1999 (1999-02) BAUR PETER: "Surfactant
effects on cuticular penetration of neutral polar
compounds: Dependence on humidity and
temperature." Database accession no.

PREV199900143947 XP002214093 abstract

DATABASE BIOSIS [Online] BIOSCIENCES
INFORMATION SERVICE, PHILADELPHIA, PA, US;
Juli 1997 (1997-07) BAUR P ET AL: "Penetration of
an ethoxylated fatty alcohol surfactant across leaf
cuticles as affected by concentration, additives, and
humidity." Database accession no.

PREV199800088580 XP002214094 abstract

(57) 1. Інсектицидний засіб, що містить етоксилат
жирного спирту формули (I)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_2-(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n-\text{OH}, \text{ (I)}$$

в якій

m має середнє значення між 8,0 та 13,0 та

n має середнє значення між 6,0 та 17,0,

в кількості від 0,1 до 30 мас.%, активну речовину з
групи неонікотинілів в кількості від 1 до 50 мас.%,
диметилсульфоксид, N-метилпіролідон та/або бу-
тиролактон в кількості від 1 до 80 мас.%,
причому співвідношення маси інсектицидної акти-
вної речовини з групи неонікотинілів та етоксилату
жирного спирту формули (I) становить від 1 : 0,1
до 1 : 2,0.2. Інсектицидний засіб за п. 1, який відрізняється
тим, що містить етоксилат жирного спирту форму-
ли (I), в якій m має середнє значення від 9,0 до
12,0 та n має середнє значення від 7,0 до 9,0.3. Інсектицидний засіб за п. 1, який відрізняється
тим, що містить етоксилат жирного спирту форму-
ли (I), в якій m має середнє значення 10,5 та n має
середнє значення 8,4.4. Інсектицидний засіб за п. 1, який відрізняється
тим, що як активні речовини з групи неонікотинілів
він містить імідаклоприд, нітенпірам, ацетаміприд,
тіаклоприд, тіаметоксам, клотіанідин або диноте-
фуран.5. Інсектицидний засіб за п. 1, який відрізняється
тим, що вміст етоксилату жирного спирту формули
(I) становить від 0,5 до 15 мас.%, вміст активної
речовини з групи неонікотинілів становить від 2,5
до 30 мас.%, вміст диметилсульфоксиду, N-
метилпіролідону та/або бутиролактону - від 30 до
80 мас.%.
6. Інсектицидний засіб за одним з пп. 1-5, якийвідрізняється тим, що він додатково містить аг-
рохімічноактивні речовини, інгібітори кристалізації,
змочувальні агенти, емульгатори та/або воду в
загальній кількості до 20 мас.%.
7. Інсектицидний засіб за одним з пп. 1-5, якийвідрізняється тим, що він додатково містить аг-
рохімічноактивні речовини, інгібітори кристалізації,
змочувальні агенти, емульгатори та/або воду в
загальній кількості до 15 мас.%.
9

(13) C2

(11) 77956

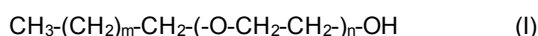
(19) UA

Даний винахід стосується нового застосування етоксилатів жирних спиртів як агентів, що сприяють просоченню певних активних речовин, які проявляють інсектицидні властивості.

Відомо, що багато агрохімічних активних речовин, зокрема активних речовин, що проявляють систематичний ефект, повинні проникати в рослини, щоб однаково проявляти свою активність в усіх частинах рослин. Тому після поглинання активної речовини листками рослина повинна подолати бар'єр проникнення кутикули активних речовин. Крім того важливо, щоб агрохімічні активні речовини швидко розподілялися по всіх поверхні, оскільки в іншому випадку існує загроза, що активні компоненти можуть бути змиті дощем.

Крім того відомо, що деякі добавки, які застосовуються в засобах для захисту рослин, такі як, наприклад, поверхнево-активні речовини, мінеральні масла та рослинні олії, сприяють проникненню агрохімічних активних речовин в рослини і таким чином підвищують активність активних речовин. В окремих випадках добавки можуть посилювати змочуваність, сприяють кращому розподілу аерозолі на поверхні рослини (=просочування), підвищують готовність активної речовини у висушеному залишку шляхом так званого легкого розчинення на поверхні або безпосередньо сприяють проникненню активної речовини через кутикулу. При цьому добавки можуть або безпосередньо бути вбудовані в композицію - що можливо лише в обмежених кількостях -, або вводяться туди шляхом додавання до складу відповідного аерозолі.

Крім того відомо, що етоксилати жирних спиртів можуть застосовуватися як агенти, що сприяють просоченню, в численних агрохімічних активних речовинах [див. EP-A 0579052 та Recent Res. Devel. in Agricultural & Food Chem. 2 (1998), 809-837]. Але недоліком при цьому є те, що бажаний ефект спостерігається лише тоді, коли використовується композиція має відносно великий вміст етоксилату жирного спирту. Виявили, що етоксилати жирних спиртів формули



в якій

m має середнє значення від 8,0 до 13,0 та

n має середнє значення від 6,0 до 17,0,

можуть використовуватися як агенти, що сприяють просоченню, в інсектицидних активних речовинах з групи неонікотинілі, якщо вони входять до складу наявних в продажу композицій в концентрації від 0,1 до 30 ваг.%, причому співвідношення ваги інсектицидної активної речовини з групи неонікотинілів до етоксилату жирного спирту формули (I) становить 1:0,1 та 1:2,0.

Винахід стосується також застосування етоксилатів жирних спиртів формули (I) для здійснення вказаної вище цілі. Крім того винахід стосується засобів для обробки рослин, які містять:

- від 0,1 до 30 ваг.% етоксилату жирного спирту формули (I),

- від 1 до 50 ваг.% активної речовини з групи неонікотинілів,

- від 1 до 80 ваг.% диметилсульфоксиду, N-метилпіролідону та/або бутиролактону, а також

- від 0 до 20 ваг.% добавок

Несподіваним чином виявили, що етоксилати жирних спиртів формули (I) набагато краще сприяє просоченню неонікотинілів, що проявляють інсектицидну активність, ніж інші речовини, застосовувані з цією метою. Неочікувано виявили також, що етоксилат жирного спирту формули (I) досить застосовувати у незначних концентраціях, щоб досягти бажаного ефекту.

Застосування етоксилатів жирних кислот формули (I) згідно з винаходом має кілька переваг. Під етоксилатами жирних кислот в цьому випадку розуміють продукти, прості у застосуванні та наявні у великих кількостях. Крім того вони можуть біологічно розкладатися та підвищують ефективність при нанесенні неонікотинілів.

Етоксилати жирних кислот, що застосовуються згідно з винаходом, загалом визначаються формулою (I). При цьому йдеться про суміші речовин цього типу, які мають різну довжину ланцюга. Тому середнє значення індексів m та n, розраховане для даної речовини, може бути цілим або дробовим.

Переважно застосовують етоксилати жирних спиртів формули (I), в яких

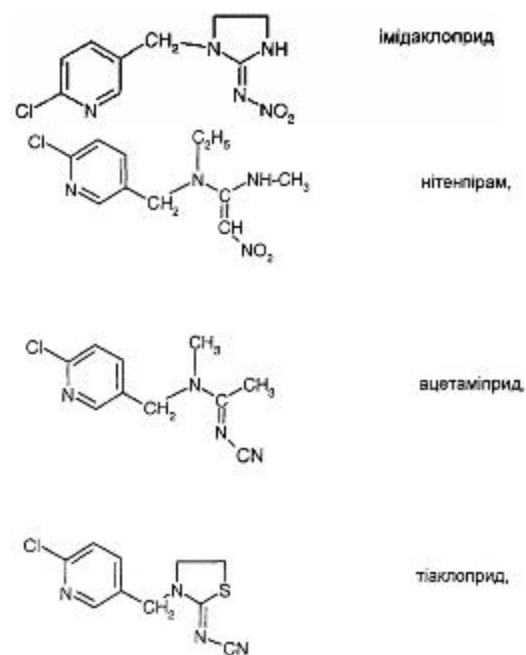
m має середнє значення від 9,0 до 12,0 та

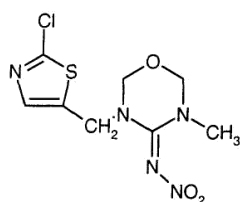
n має середнє значення від 7,0 до 9,0.

Особливо переважно застосовують етоксилати жирних кислот формули (I), в якій m має середнє значення 10,5 та n має середнє значення 8,4.

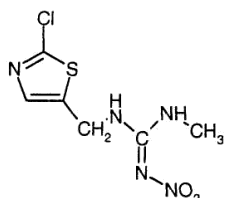
Етоксилати жирних кислот формули (I) та їх застосування як поверхнево-активних речовин вже відомі.

Під неонікотинілами, що проявляють інсектицидну активність, в даному контексті переважно слід розуміти такі субстанції.

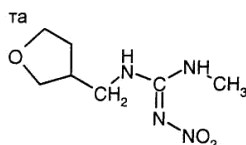




тіаметоксам,



клотіанідин



дінотефуран.

Наведені вище речовини та їх застосування як інсектицидів вже відоме.

Як добавки, які можуть входити до складу засобів для обробки рослин згідно з винаходом, використовують і інші агрохімічні активні речовини, а також інгібітори кристалізації, змочувальні агенти, емульгатори та вода.

При цьому як агрохімічні активні речовини переважно використовують речовини, що проявляють інсектицидні, акарицидні та/або фунгіцидні властивості.

Як інсектициди або акарициди використовують переважно активні речовини з групи піретроїди або похідні кетоенолу, наприклад,

циперметрин,
дельтаметрин,
перметрин,
природний піретрум,
фенпропатрин,
цифлутрин,
β-цифлутрин, а також

з групи похідних кетоенолу 3-(2,4-дихлорфеніл)-4-(1,1-диметилпропілкарбонілокси)-5-спіроциклогексил-3-дигідрофуранон-2 та 3-(2,4,6-триметилфеніл)-4-(2,2-диметилпропілкарбонілокси)-5-спіроциклопентил-3-дигідрофуранон-2.

Як фунгіциди використовують переважно активні речовини з групи азоли, похідні стробілурину та похідні амінокислоти, наприклад

тебуконазол,
ципроконазол,
триадименол,
міклобутаніл,
трифлуксистробін,
азоксистробін,
крезоксим-метил,
піраклостробін,
3-[1-(2-[4-(2-хлорфенокси)-5-фторпіримід-6-

ілокси]феніл)-1-(метоксіміно)метил]-5,6-дигідро-1,4,2-діоксазин та іпровалікарб.

Як інгібітори кристалізації, які можуть згідно з винаходом входити до складу засобів для обробки рослин, в агрохімічних засобах використовують всі речовини, придатні для здійснення таких цілей. Переважно використовують N-алкілпіролідони, такі як N-октилпіролідон та N-додецилпіролідон; співполімери полівінілпіролідону та полівінілового спирту, такі як, наприклад, співполімер полівінілпіролідон/полівініловий спирт, відомий під назвою Лувісколь VA 64 (фірми BASF); крім того диметиламіди алкілкарбонових кислот, такі як диметиламід деканової кислоти або суміш диметиламіду C₆₋₁₂-алканкарбонової кислоти, відома під назвою Халлкомід ТМ (фірми Hall Comp.), а також співполімери етилендіаміну з етиленоксидом та пропіленоксидом, такі як, наприклад, продукт, відомий під назвою Синперонік Т 304 (фірми Uniqema).

Як змочувальні агенти використовують всі речовини у засобах для захисту рослин, придатні для здійснення названих вище цілей, переважно алкілфенолетоксилати, діалкілсульфосуцинати, такі як діоктилсульфосуцинат натрію, лаурилетерсульфати та поліоксиетиленсорбітовий естер жирної кислоти.

Як емульгатори використовують всі звичайні неіоногенні, аніонні, катіонні та амфіонні речовини, які проявляють поверхневу активність та зазвичай використовуються в агрохімічних засобах. До таких речовин належать продукти взаємодії жирних кислот, естерів жирних кислот, жирних спиртів, жирних амінів, алкілфенолів або алкіларилфенолів з етиленоксидом та/або пропіленоксидом, а також їх естери сірчаної кислоти, моноестери фосфорної кислоти та діестери фосфорної кислоти, а також продукти взаємодії етиленоксиду з пропіленоксидом, крім того алкілсульфонати, алкілсульфати, арилсульфати, галогеніди тетраалкіламонію, галогеніди триалкілариламонію та сульфонали сульфонали алкіламіну. Емульгатори можуть використовуватися як такі або в сумішах. Переважно використовують продукти взаємодії касторового масла з етиленоксидом у молярному співвідношенні від 1:20 до 1:60, продукти взаємодії C₆-C₂₀-спиртів з етиленоксидом у молярному співвідношенні від 1:5 до 1:50, продукти взаємодії жирних амінів з етиленоксидом у молярному співвідношенні від 1:2 до 1:20, продукти взаємодії 1 моля фенолу з 2-3 молями стиrolу та 10-50 молями етиленоксиду, продукти взаємодії C₈-C₁₂-алкілфенолів з етиленоксидом у молярному співвідношенні від 1 : 5 до 1 : 30, алкілглікозиди, солі C₈-C₁₆-алкілбензолсульфонової кислоти, такі як, наприклад, солі кальцію, моноетаноламонію, діетаноламонію та триетаноламонію.

Прикладами неіоногенних емульгаторів є продукти, відомі під назвами Плуронік PE 10 100 (фірми BASF) та Атлос 4913 (фірми Uniqema). Крім того використовують також етоксилати тристириленілу. Прикладами аніонних емульгаторів наявний у продажу продукт фірми Bayer AG, відомий під назвою Байканол SL (=продукт конденсації сульфонованого дитолілетеру з формальдегідом), а також фосфоровані або сульфатовані етоксилати

тристирилфенолу, причому особливо переважно використовують Сопрофор SLK та Сопрофор 4D 384 (фірми Rhodia).

При застосуванні етоксилатів жирних спиртів формули (I) згідно з винаходом вміст цих продуктів може варіюватися в широких межах. Загалом етоксилати жирних спиртів формули (I) згідно з винаходом застосовують в такій кількості, що до складу наявних у продажу композицій вони входять у концентраціях від 0,1 до 30ваг.%, переважно від 0,5 до 15ваг.%. При цьому вагове співвідношення інсектицидної активної речовини з групи неонікотинілів до етоксилату жирного спирту формули (I) вибирають таким чином, що воно загалом становить від 1:0,1 до 1:2,0, переважно від 1:0,2 до 1:0,5.

У засобах для обробки рослин згідно з винаходом вміст окремих компонентів може варіюватися у широких межах. Перевагу надають таким засобам для обробки рослин, в яких концентрація

- етоксилату жирного спирту формули (I) становить від 0,5 до 15ваг.%, активної речовини з групи неонікотинілів становить від 2,5 до 30ваг.%,
- диметилсульфоксиду, N-метилпіролідону та/або бутиролактону становить від 30 до 80ваг.% та

- добавок становить від 0 до 15ваг.%.

Якщо при застосування засобів для обробки рослин йдеться про готові до використання продукти, то перевагу надають таким, в яких

- вміст етоксилату жирного спирту формули (I) становить від 0,01 до 0,2ваг.%,
- вміст активної речовини з групи неонікотинілів становить від 0,01 до 0,03ваг.%,
- вміст диметилсульфоксиду, N-метилпіролідону та/або бутиролактону становить від 0 до 50ваг.% та

- вміст добавок становить від 0 до 95ваг.%.

Засоби для обробки рослин згідно з винаходом одержують шляхом перемішування компонентів у необхідному співвідношенні. Загалом спосіб одержання полягає в тому, що до активної речовини з групи неонікотинілів при перемішуванні додають інші складові у будь-якій послідовності.

При одержанні засобів для обробки рослин згідно з винаходом температури можна варіювати у широких межах. Загалом температури становлять від 10 до 50°C, переважно реакцію здійснюють при кімнатній температурі.

Для одержання засобів для обробки рослин згідно з винаходом використовують прилади, які можна використовувати для одержання агрохімічних композицій.

Засоби для обробки рослин згідно з винаходом можна використовувати як такі, або після попереднього розрідження їх водою або іншими розріджувачами, наприклад, як емульсії, суспензії, розчини або аерозолі. Застосування при цьому відбувається відомими способами, наприклад, шляхом розбризкування, лиття, розпилювання, вприскування або намазування.

Витратну кількість засобів для обробки рослин згідно з винаходом можна варіювати у широких межах. Вона залежить від кількості одержаних активних речовин та їх концентрації в композиціях.

За допомогою засобів для обробки рослин згі-

дно з винаходом неонікотиніли найбільш переважним способом наносять на рослини та/або їх життєвий простір. При цьому значно зменшується схильність активних речовин до кристалізації, покращується просочуваність активних речовин та підвищується біологічна ефективність активних компонентів у порівнянні з первинними композиціями.

Наведені нижче приклади унаочнюють винахід.

Приклади одержання

Приклад 1

Для одержання композиції

до 20г імідаклоприду

при перемішуванні при кімнатній температурі по черзі додають

5г співполімеру із полівінілпіролідону та полівінілового спирту, відомого під назвою Лувісколь VA 64 (фірми BASF),

10г відомого під назвою Генаноль С-100 (фірми Clariant) етоксилату жирного спирту формули (I), в якій

m має середнє значення 10,5 та

n має середнє значення 8,4,

та

65г N-метилпіролідону.

Після цього суміш перемішують ще протягом 5 хвилин при кімнатній температурі. Таким чином одержують однорідну рідину.

Приклад 2

Для одержання композиції

до 7г імідаклоприду

при перемішуванні при кімнатній температурі по черзі додають

5г співполімеру із полівінілпіролідону та полівінілового спирту, відомого під назвою Лувісколь VA 64 (фірми BASF),

10г відомого під назвою Генаноль С-100 (фірми Clariant) етоксилату жирного спирту формули (I), в якій

m має середнє значення 10,5 та

n має середнє значення 8,4,

2,5г цифлутрину та

75,5г N-метилпіролідону.

Після цього суміш перемішують ще протягом 5 хвилин при кімнатній температурі. Таким чином одержують однорідну рідину.

Приклад для порівняння А

Для одержання композиції

до 20г імідаклоприду

при перемішуванні при кімнатній температурі по черзі додають

5г співполімеру із полівінілпіролідону та полівінілового спирту, відомого під назвою Лувісколь VA 64 (фірми BASF),

10г діелитсебазату,

10г етоксилату касторового масла та

55г N-метилпіролідону.

Після цього суміш перемішують ще протягом 5 хвилин при кімнатній температурі. Таким чином одержують однорідну рідину.

Приклад для порівняння Б

Для одержання композиції до 20г імідаклоприду

при перемішуванні при кімнатній температурі по черзі додають

5г співполімеру із полівінілпіролідону та полівінілового спирту, відомого під назвою Лувісколь VA64 (фірми BASF),

10г суміші, яка містить

5ваг.% диметиламід у гексанкарбонової кислоти,

50ваг.% диметиламід у октанкарбонової кислоти,

40ваг.% диметиламід у деканкарбонової кислоти та

5ваг.% диметиламід у додеканової кислоти,

10г етоксилату касторкового масла та

55г N-метилпіролідону.

Після цього суміш перемішують ще протягом 5 хвилин при кімнатній температурі. Таким чином одержують однорідну рідину.

Приклад для порівняння В

Для одержання композиції

до 20г імідаклоприду

при перемішуванні при кімнатній температурі по черзі додають

5г співполімеру із полівінілпіролідону та полівінілового спирту, відомого під назвою Лувісколь VA64 (фірми BASF),

10г моноолеату поліоксиетиленсорбітану, що в середньому містить 20 оксиетиленових одиниць на молекулу,

10г етоксилату касторкового масла та

55г N-метилпіролідону.

Після цього суміш перемішують ще протягом 5 хвилин при кімнатній температурі. Таким чином одержують однорідну рідину.

Приклад застосування І

Визначення ступеню просочення імідаклоприду у рослини ячменю

Композиція активних речовин

Для одержання готової до застосування композиції активних речовин 1 вагову частину композицій, вказаних у наведених вище прикладах, розріджують такою кількістю води, що одержують аерозоль, який містить 200мг імідаклоприду на літр.

Витратна кількість

На рослину використовують відповідно 3мл готової до застосування композиції активних речовин та відповідну таку саму кількість радіоактивно маркованого імідаклоприду.

Рослини

Застосовують рослини ячменю сорту Таріг віком 14 днів, які вирощені у вермікуліті та знаходяться на стадії 2 листків.

Місце нанесення

3мл готової до застосування композиції наносять відповідно на перший листок на відстані 5,5см від кінчика листка.

Тривалість експерименту

24 або 48 годин від нанесення до змивання.

Повторення

5 повторних нанесень однієї композиції.

Атмосфера

12 годин на світлі при температурі 22-23°C та

відносній вологості 55-60%; 10 годин у темряві при температурі 15°C та відносній вологості 80%, а також двічі на годину у сутінках при наведеній вище температурі та вологості.

Перевірка

3мл готової до застосування композиції поміщують у сцинтиляційну пляшку. Це повторюють 5 разів для кожної композиції активних речовин.

Приготування

У рослин ячменю, які щойно з теплиці та які знаходяться на стадії 2 листків, другий листок відрізають. Інші листки рослин, що знаходяться у горизонтальному положенні, фіксують за допомогою штативу так, щоб листки в місцях нанесення композиції в області 2см не були скручені. Готову до застосування композицію активних речовин після одержання перемішують протягом 60 хвилин при кімнатній температурі.

Нанесення та приготування

3мл композиції активних речовин наносять на середину листка. Потім листок залишають висихати. Одночасно 3мл композиції активної речовини для контролю поміщують безпосередньо у сцинтиляційну пляшку. Так повторюють 5 разів. Відразу після цього те саме роблять з усіма іншими композиціями активних речовин та рослинами. При цьому після обробки в лабораторії зберігається постійна температура 21-22°C та відносна вологість 70%.

Після висихання усіх нанесених композицій активних речовин оброблені рослини поміщують у камеру для кліматичних випробувань на 22 або 46 годин. Через 24 або 48 годин після нанесення композиції активних речовин листки всіх рослин знову фіксують. Потім місця нанесення покривають 30мл 5%-ного розчину ацетату целюлози в ацетоні. Після того, як розчин повністю висохне, плівку з ацетату целюлози, яка утворилася внаслідок цього, знімають та поміщують у сцинтиляційні пляшки. У кожну пляшку з плівкою з ацетату целюлози додають відповідно 1мл ацетону. Проби при кімнатній температурі до того часу залишаються у закритих посудинах, доки речовина, що міститься там, не розчиниться. Після цього додають відповідно 2мл сцинтилятора. Кінчики листків перед цим відрізають та поміщують у паперові пакетики. Пакетики разом із вмістом висушують протягом 16 годин при температурі 50°C. Потім вимірюють радіоактивність усіх проб методом сцинтиляції рідини та продуктів згоряння. За допомогою одержаних результатів підраховують процентне співвідношення проникнення активної речовини та її подальшого розподілення. При цьому 0% означає, що активна речовина не була засвоєна та розподілена, в той час як 100% означають, що активна речовина була повністю засвоєна та розподілена.

Результати дослідження наведені у таблиці нижче.

Таблиця

Визначення просочення імідаклоприду у рослини ячменю

Композиція згідно з прикладами	Засвоєння композиції активних речовин та її проникнення у % через 24 години	Засвоєння композиції активних речовин та її проникнення у % через 48 годин
Відомо		
(А)	3,8	4,8
(Б)	2,6	6,4
(В)	<2	<5
Згідно з винаходом (1)	42,7	68,6

Результати демонструють, що композиція згідно з винаходом значно краще просочується, ніж композиції, наведені для порівняння.