



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **289**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(51) **6 A01N 53/00, 25/10, 25/12**

(12) **Описание изобретения**
К ПАТЕНТУ

1

2

(21) 96000368

(22) 06.04.94

(31) 93302792.2

(32) 08.04.93

(33) GB

(46) 13.12.2000, Бюл.№4 (20)

(86) РСТ/ЕР 94/01087, 06.04.94

(72) Роберт Брайан ХЭММОНД (GB), Дейвид Джон
УЭДЛОК (GB)

(71)(73) ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТ-
СХАПИЙ Б.В. (NL)

(56) ЕР 0413402 АI, 1991. JP I-308202, 1989. JP I-
211504, 1989. DE 1950987 aI, 1991. US 4880585 A,
1989. WO 94/08455, 1994.

В.И. Мартыненко и др. Пестициды. Справоч-
ник, М., Агропромиздат, 1992, с. 110, 114, 305.

(54) СПОСОБ БОРЬБЫ С ТЛЕЙ, ПРИМЕНЕНИЕ
ТВЕРДОГО КОНЦЕНТРАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ
ДЛЯ БОРЬБЫ С ТЛЕЙ

(57) Представлен способ борьбы с вредителем тлей,
включающий нанесение на очаг водной дисперсии,
полученной путем диспергирования твердого кон-
центрата, включающего поливинилпирролидон и
пиретроидный инсектицид в воде.

Настоящее изобретение относится к композициям для защиты урожая, которые находятся в твердой форме, например, порошке, гранулах или таблетках.

Средства для защиты урожая получают в форме твердых или жидких композиций, обычно для легкости в обращении и при транспортировке в форме концентрата, который перед употреблением разбавляется пользователем водой. Часто для облегчения разбавления необходимо поверхностно-активное вещество, которое включают в композицию.

Жидкие композиции в форме эмульгируемых концентратов содержат очень значительную долю органического растворителя (часто до 80%), и поэтому они всякий раз подпадают под более тщательную проверку в отношении их воздействия на окружающую среду; концентраты эмульсии имеют повышенное содержание воды, но все же содержат органические растворители. Концентраты суспензии, другая водная жидкая форма, часто бывают вязкими, что вызывает проблемы при обращении с ними и потери активного ингредиента из-за удержания в упаковке.

Твердые композиции могут также иметь недостатки, обычные гранулы и в особенности порошки трудно оценить, но более важно то, что они являются пылевидными, что приводит к риску, связанному со вдыханием, для получателя и пользователя. Таблетки широко не используются, потому что часто они растворяются медленно. Кроме этого, было найдено, что обычно твердые композиции обладают более низкой биологической активностью, чем жидкие композиции. Кроме того, при естественных методиках перемешивания на участке применения, обычно на сельскохозяйственном поле, склонность твердых форм не диспергироваться тотчас же, может вызвать не только засорение оборудования для распыления недиспергированной композицией, но также неадекватное применение активного ингредиента для подвергаемого обработке урожая.

Таким образом, существует необходимость в быстродиспергируемой твердой композиции для защиты урожая, которая имеет лучшие характеристики в отношении обращения и повышенную биологическую активность по сравнению с обычными формами, которая удовлетворяет требованиям в отношении окружающей среды и обеспечивает эффективный продукт для фермера, который можно простым способом использовать на поле.

Заявка на Европейский патент № 902022128 (Публикация № 0413402) (Shell) Шелл относится к твердой пестицидной композиции, включающей активный ингредиент, оловоорганическое

соединение, и применение такой композиции при борьбе с вредителями. Сравнительный пример 12 относится к получению способом испарения растворителя композиции твердого концентрата, состоящего из поливинилпирролидона и коммерчески доступного пиретроидного инсектицида альфа-циперметрина.

Акарицидная активность композиции поливинилпирролидона/альфа-циперметрина сравнима с акарицидной активностью композиции стандартного концентрата суспензии альфа-циперметрина. Результаты показывают, что композиция твердого концентрата пиретроидного инсектицида альфа-циперметрина проявляет только эквивалентную акарицидную активность по сравнению со стандартным концентратом суспензии.

Это изобретение основано на обнаружении повышенной афицидной активности композиции твердого концентрата, состоящего из поливинилпирролидона и пиретроидных инсектицидов.

В соответствии с первым аспектом настоящего изобретения обеспечен способ борьбы с вредителем-тлей в очаге, при этом способ включает нанесение на очаг водной дисперсии, полученной путем диспергирования твердого концентрата, который включает поливинилпирролидон и пиретроидный инсектицид в воде.

Ожидали, что дисперсия твердого концентрата, состоящего из поливинилпирролидона и пиретроидного инсектицида, в воде будет иметь афицидную активность уровня, подобному уровню концентрата суспензии пиретроидного инсектицида. К удивлению было обнаружено, что это не тот случай - водная дисперсия изобретения имеет активность, уровень которой подобен уровню, который был обнаружен для концентрата эмульсии пиретроидного инсектицида.

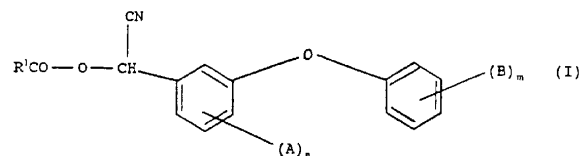
Таким образом, изобретение может обеспечить выгодный метод борьбы с вредителем-тлей с использованием пиретроида, который устраняет необходимость в доставке пиретроидного инсектицида а жидкой форме, имеющей очень высокую долю органического растворителя.

Широкий диапазон пиретроидных инсектицидов для применения в настоящем изобретении, представлен в следующих публикациях: заявке на патент U.K. № 1413491, (NRDC), заявке на Европейский патент № 22382 (FMC), заявке на Европейский патент № 107296 (ICI), заявке на патент U.K. № 1565932 (Bayer) (Байер), заявке на патент U.K. № 1439615 (Symitomo) (Сумитомо), заявке на патент U.K. № 1560303 (Symitomo) (Сумитомо), заявке на патент U.K. № 2013206 (Sumitomo) (Сумитомо), и заявке на патент U.K. № 2064523 (Shell) (Шелл).

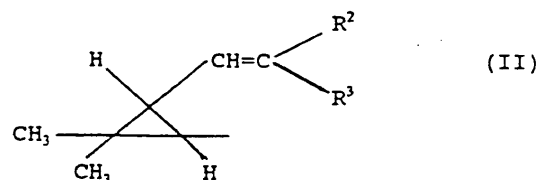
Примеры коммерческих пиретроидных инсектицидов для применения в настоящем изобре-

тении включают: 5-бензил-3-фурилметил(E)-(IR)-цис-2,2-диметил-3-(2-оксотиолан-3-илиденметил)циклопропанкарбоксилат; перметрин(3-феноксибензил) (IRS)-цис-транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат); фенпропатрин((RS)- α -циано-3-феноксибензил-2,2,3,3-тетраметилциклопропанкарбоксилат), эсфенвалерат((S)- α -циано-3-феноксибензил(S)-2-(4-хлорфенил)3-метилбутират), фенвалерат((RS)-циано-3-феноксибензил(RS)-2-(4-хлорфенил)-3-метилбутират); цифлутрин((RS)- α -циано-4-фтор-3-феноксибензил(IRS)-цис-транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат), β -цифлутрин (реакционная смесь, содержащая две энантиомерные пары при приблизительном соотношении 1:2, т.е. (S)- α -циано-4-фтор-3-феноксибензил(IR)-цис-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат и (R)- α -циано-4-фтор-3-феноксибензил(IS)-цис-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат с (S)- α -циано-4-фтор-3-феноксибензил(IP)-транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилатом и (R)- α -циано-4-фтор-3-феноксибензил(IS)-транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилатом); λ -цигалотрин(реакционный продукт, включающий эквивалентные количества (S)- α -циано-3-(феноксибензил (Z)-(IP)-цис-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпропенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилата и (R)- α -циано-3-феноксибензил(Z)-(Is)-цис-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпропенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилата); цигалотрин ((RS)- α -циано-3-феноксибензил(Z)-(IRS)-цис-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпропенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат, дельтаметрин((S)- α -циано-3-феноксибензил(IR)-цис-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат); циперметрин ((RS)- α -циано-3-феноксибензил-(IRS)-цис-транс-3-(2,2-дихлорвинил)-1,1-диметилциклопропанкарбоксилат); и α -циперметрин(рацемат, включающий (S)- α -циано-3-феноксибензил(IR)-цис-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат и (R)- α -циано-3-феноксибензил(IS)-цис-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат).

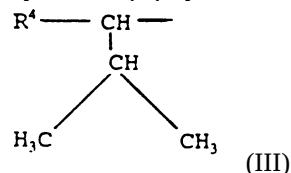
Упомянутый пиретроидный инсектицид, используемый в способе изобретения, предпочтительно имеет общую формулу:



где А и В независимо представляют атом галогена или метильную группу; n равно 0, 1 или 2; m равно 0, 1 или 2; и R¹ представляет группу общей формулы:



где R² и R³ независимо представляют атом водорода или атом галогена, или необязательно замещенную C₁₋₄-алкильную группу, или R¹ представляет группу общей формулы:



где R⁴ представляет фенильную группу, необязательно замещенную одним или несколькими заместителями, независимо выбранными из атомов галогена или C₁₋₄-алкильной группы, C₁₋₄-алкилтио-, C₁₋₄-алкокси-, нитро- и метилendioкси- групп.

А предпочтительно представляет атом галогена. Предпочтительным атомом галогена является атом фтора или атом хлора, при этом в особенности предпочтительным является атом фтора.

В предпочтительно представляет атом галогена. Предпочтительным атомом галогена является атом фтора или атом хлора.

Значение n предпочтительно равно 0 или 1. Когда n равно 1, упомянутый атом или группу А предпочтительно замещают в 4-положении относительно цианометильной группы в соединении общей формулы 1.

Значение m предпочтительно равно 0.

Когда R¹ представляет группу общей формулы II, R² и R³ могут независимо представлять атом галогена или необязательно замещенную C₁₋₂-алкильную группу. R² и R³ независимо предпочтительно представляют атом брома или хлора, или трифторметильную группу. Когда каждый R² и R³ представляет атом галогена, R² и R³ предпочтительно представляет один и тот же атом галогена. Когда R² представляет трифторметильную группу, R³ предпочтительно представляет атом хлора.

Когда R¹ представляет группу общей формулы (III), R⁴ предпочтительно представляет

фенильную группу, необязательно замещенную одним или несколькими атомами галогена. Предпочтительные атомы галогена включают атомы фтора и хлора. R⁴ предпочтительно представляет 4-замещенную фенильную группу и, более предпочтительно, представляет фенильную группу, замещенную атомом хлора. Наиболее предпочтительно R⁴ представляет 4-хлорфенильную группу.

Пиретроидный инсектицид, используемый в способе настоящего изобретения, предпочтительно выбирают из альфа-циперметрина и эсфенвалерата.

Наиболее предпочтительным пиретроидным инсектицидом является альфа-циперметрин. Пиретроидный инсектицид можно получить с использованием известных способов, например, как описано в вышеупомянутых патентных публикациях.

Твердый концентрат можно получить путем растворения поливинилпирролидона и, по крайней мере, одного пиретроидного инсектицида в растворителе, после чего осуществляют удаление растворителя из образованного раствора для получения твердого концентрата.

Растворителем, выбранным для использования в способе получения концентрата, должен быть такой, в котором достаточно растворимы как пиретроидный инсектицид, так и поливинилпирролидон. Такие растворители легко идентифицируемы посредством установленной практики. Примеры подходящих растворителей включают галоалканы, имеющие предпочтительно от одного до восьми углеродных атомов, более предпочтительно от одного до четырех углеродных атомов, кетоны, предпочтительно ацетон и спирты, предпочтительно низшие спирты, имеющие от одного до восьми углеродных атомов, более предпочтительно от одного до четырех углеродных атомов. Предпочтительными растворителями являются хлоралканы, имеющие от одного до четырех углеродных атомов, при этом в особенности предпочтительными являются дихлорметан и трихлорметан.

Удаление растворителя можно осуществлять способами, хорошо известными для специалистов в данной области, например, путем выдержки раствора пиретроида и поливинилпирролидона и обеспечения испарения растворителя. Растворитель предпочтительно удаляют из раствора путем выпаривания при давлении ниже атмосферного давления. Выпаривание растворителя при давлении ниже атмосферного давления можно осуществлять с использованием общепринятых методик вакуумной сушки и аппаратуры, работающей при давлении ниже минимального рабочего давления аппаратуры. Удаление растворителя предпочтительно осуществляют при давлении ниже 400 миллибар (4×10^4 Нм⁻²).

Альтернативно удаление растворителя можно осуществлять посредством общепринятых методик распылительной сушки. В качестве еще одной альтернативы растворитель можно удалить посредством обработки раствора еще одним растворителем для того, чтобы вызвать осаждение пиретроида и поливинилпирролидона. Такие дополнительные растворители легко идентифицируют посредством установившейся практики.

Сразу после удаления растворителя полученный твердый концентрат можно прессовать (без нагрева) в форму таблетки или агломерировать в гранулы. Альтернативно, твердый концентрат можно раздробить или размолоть для уменьшения крупности частиц и для способствования, таким образом, дисперсии.

Твердый концентрат предпочтительно получают путем совместного экструдирования пиретроидного инсектицида с поливинилпирролидоном, последующего охлаждения экструдата до появления хрупкости и затем измельчения.

Измельчение представляет, главным образом, дробление, размол и превращение в порошок, которое дает мельчайшие гранулы экструдата. По желанию измельченный экструдат можно прессовать (без нагрева) в форму таблетки или агломерировать в гранулы без потерь быстрых диспергирующих свойств.

Охлаждение экструдата следует осуществлять непосредственно после процесса экструзии и его можно осуществлять подходящим общепринятым способом. Было найдено, что является пригодным работать с экструдатом на валковой установке, которую охлаждают, например, посредством использования охлажденной воды или необязательно смеси, состоящей из охлажденной воды и антифриза. Экструдат предпочтительно быстро охлаждают до температуры в диапазоне от 5 до 25°C, главным образом от 10 до 15°C. Затем экструдат можно отцедить или, если необходимо, соскрести или разложить, и транспортировать непосредственно к соответствующему оборудованию для измельчения, например, к молотковой мельнице. При использовании объединенной установки, состоящей из охлаждающего валика и валковой мельницы, можно будет осуществить операции охлаждения и измельчения в одной части оборудования.

После измельчения для получения крупности частиц, которая является оптимальной для использования или для последующей обработки, частицы экструдата предпочтительно следует классифицировать или сортировать. Частицы меньше максимально допустимого размера можно рециркулировать на стадию экструзии, частицы больше максимально допустимого размера можно рециркулировать на стадию измельчения.

Подходящим оборудованием для измельчения является, например, такое, в котором можно достигнуть получения частиц гранулярной консистенции, имеющих, например, диаметр в диапазоне 250 микрометров. Твердая композиция, полученная этим способом, имеет немного связанной пыли, полученной с фракцией сита, что вызывает в частности, проблемы, связанные с обращением или потерей продукта.

Для самой экструзии может быть использовано любое подходящее экструзионное оборудование. Экструдеры, как правило, состоят из цилиндрического вала, в котором материалы нагреваются и движутся сквозь вал посредством, по крайней мере, одного вращающегося шнека. Таким образом, рабочее действие цилиндра состоит в усилии сдвига, растирании и пластикации при повышенной температуре. Пиретроид и поливинилпирролидон смешиваются на молекулярном уровне и при сочетании подведенного извне тепла и внутреннего усилия сдвига, которое создает больше внутреннего тепла внутри смеси, образуется твердый раствор пиретроидов в поливинилпирролидоне.

Подходящее экструзионное оборудование представляет двухшнековый спутно вращающийся экструдер, например, такой, который используют при переработке продуктов питания, в фармацевтической промышленности и промышленности по переработке полимеров. Обычно экструзию осуществляют в двухшнековом экструдере, имеющем цилиндр с охлаждающей питающей зоной и с, по крайней мере, одной зоной расплава (пластикации) в экструдере. При двух или нескольких зонах расплава, каждая зона расплава в соответствии с градуированным температурным профилем имеет различную температуру. Температура расплава или температурный профиль являются подходящими для того, чтобы экструдат при выходе из цилиндра имел температуру в диапазоне от 50 до 200°C, например, от 150°C до 200°C, но предпочтительно от 80 до 200°C. В цилиндре экструдера может быть несколько зон, например, от 4 до 9, при этом каждая имеет определенную температуру, обычно полученную посредством сочетания внешнего электрического нагрева цилиндра, внутренних усилий сдвига и, если необходимо, водяного охлаждения. Температура смешанных материалов внутри цилиндра часто значительно выше, чем применяемая, принимая во внимание тепло, генерированное внутренним усилием сдвига; для поддержания определенной температуры в каждой зоне может быть необходимым внешнее охлаждение, например, водой, а также нагрев. Экструдер может включать плиту пресса для крепления формы для способствования последующей обработке экструдата, но в действительности не существует необходимости иметь плиту

пресса для крепления формы и, если, например, также используют охлаждающий валик или установку, состоящую из охлаждающего валика/мельницы, предпочтительно, чтобы машина не содержала плиту пресса для крепления формы. Если необходимо, экструдер может также включать отдельную секцию для предварительного смешивания.

При использовании описанного выше способа со-экструзии можно получить любой пиретроид, при условии, что он растворяется в поливинилпирролидоне с образованием твердого раствора и химически не разлагается во время экструзии. Температурный профиль процесса экструзии необходимо приспосабливать к работе при температурах, совместимых с температурами плавления пиретроида и поливинилпирролидона. Экструзию предпочтительно осуществляют при температуре плавления или, главным образом, при температуре выше температуры плавления смеси пиретроида и поливинилпирролидона. Кроме того, количество используемого пиретроида зависит от степени, до которой он растворим в поливинилпирролидоне. При превышении предела растворимости пиретроида в поливинилпирролидоне, все же можно получить твердую композицию способом изобретения, но дисперсия и биологические свойства могут быть ухудшены. Как и следовало ожидать, для каждого пиретроида такую оптимизацию рабочей температуры и пропорций ингредиентов для способа можно осуществлять в соответствии с установленной практикой. Подходяще используют пиретроид, имеющий температуру плавления в диапазоне от 60°C до 200°C.

Поливинилпирролидон является хорошо известным коммерческим продуктом, доступным в различных формах, от, например, компаний BASF и ISP; водорастворимый полимер и его получение описано в, между прочим "The Merck Index, Ith Edition, Monograph 7700". Подходящими поливинилпирролидоновыми полимерами, использованными в настоящем изобретении, являются любые полимеры в пригодной форме, без ограничения. Желательно, чтобы они имели значение K Fikentscherm (Фикентшера), смотри патент США № 2706701 или Cellulose -Chemic 13 (1932), сс. 58-64 и сс. 71-74, в диапазоне от 10 до 100, что отражает молекулярную массу от 5000 до 700 000. Предпочтительные поливинилпирролидоновые полимеры имеют значение K от 20 до 40, главным образом от 25 до 35. Полимер желателен представляет гомополимер винилпирролидоновых мономеров, но его можно использовать в виде сополимера при условии, что, по крайней мере, 30 % или более полимерных звеньев являются винилпирролидоновыми мономерами.

Поливинилпирролидон можно получить любым общепринятым способом, например, путем полимеризации, инициируемой пероксидом водорода или органическим пероксидом в подходящем растворителе, например, воде или соответствующем органическом растворителе.

Как и следовало ожидать, когда твердый концентрат получают путем со-экструзии, поливинилпирролидон должен расплавляться при рабочей температуре экструдера, и может быть необходимым выбрать совместимый поливинилпирролидон на основе точки плавления активного ингредиента и необходимой температуры последующей экструзии. Было найдено, что для экструзии с альфа-циперметрином очень подходящим является "Agrimer 30" поливинилпирролидоновый полимер, доступный от ISP. Agrimer 30 имеет значение К, равное 30. Этот поливинилпирролидон имеет температуру стеклования от 156°C до 157°C, при смешивании с альфа-циперметрином, который имеет точку плавления 77°C, типичная температура экструзии или температурный профиль для такой смеси является таким, что экструдат представляет расплав, имеющий температуру выше 77°C и желательно, выше 110°C (как определено установившейся практикой), такие смеси удовлетворительно экструдируются при температуре до 185°C.

Поливинилпирролидон, полученный полимеризацией в воде, может часто иметь повышенное содержание воды (порядка 5% по весу), поливинилпирролидон, полученный другими средствами, может также вследствие его гигроскопической природы, поглощать воду из атмосферы. Когда твердый концентрат получают со-экструзией, содержание воды в поливинилпирролидоне перед экструзией не является решающим.

При использовании поливинилпирролидона, имеющего содержание воды более 3,5 % по весу, и если желательно иметь низкое содержание остаточной воды в экструдате, во время экструзии, например, посредством вакуумного насоса, водяной пар предпочтительно удаляют под вакуумом. Таким образом, предпочтительно используют экструдер, который имеет одно или несколько вентиляционных отверстий для выхода влаги, связанной с уплотнением вентиляционного отверстия, для предотвращения потерь твердого материала при прохождении через вентиляционное отверстие, и вакуумный насос для удаления водяного пара.

Минимальное количество поливинилпирролидона в твердом концентрате зависит от желательной степени и скорости дисперсии концентрата в воде. Количество поливинилпирролидона, присутствующего в твердом концентрате, составляет предпочтительно более 50% мас, более предпочтительно оно находится в диапа-

зоне от 50% мас, до 90% мас., наиболее предпочтительно оно находится в диапазоне от 60% мас, до 70% мас.

Кроме поливинилпирролидона и пиретроидного инсектицида твердый концентрат может включать другие компоненты, обычные для области афицидных композиций, например, поверхностно-активные вещества, ингибиторы коррозии и стабилизаторы. Кроме того, твердый концентрат может включать один или несколько инертных наполнителей. Однако, если в твердом концентрате присутствуют вышеупомянутые другие компоненты или наполнители, отношение пиретроидного соединения к поливинилпирролидону предпочтительно находится в диапазоне от 1:1 до 1:5, наиболее предпочтительно от около 1:2 до 1:3.

Для обеспечения легкой и быстрой дисперсии пиретроидного соединения в воде не является необходимым включение в твердый концентрат поверхностно-активного вещества. Однако, примерами поверхностно-активных веществ, которые могут быть включены в концентрат, являются натриевые соли алкилбензолсульфонатов, натриевые или кальциевые соли полиакриловых кислот и лигнинсульфоновые кислоты и натриевые или кальциевые соли карбоновых кислот. Группой наиболее подходящих поверхностно-активных веществ являются натрийлигносульфонаты, например, коммерческий продукт "VANI SPERSE" (фабричная марка).

Подходящие инертные наполнители, включаемые в концентрат, включают природные и синтетические глины, например, природный кремнезем, например, инфузорные земли; силикаты магния, например, тальки; магниалюминиевые силикаты, например, каолиниты, монтмориллониты и слюды, карбонат кальция, сульфат карбонной кальция; сульфат аммония, синтетические силикаты кальция или алюминия; элементы, например, углерод и серу, природные и синтетические смолы, например, кумароновые смолы, поливинилхлорид и полимеры и сополимеры стирола, твердые полихлорфенолы и твердые удобрения, например, суперфосфаты.

Когда твердый концентрат включает другие ингредиенты, обычные для данной области, их можно, когда концентрат получают путем использования процесса удаления растворителя, описанного выше, перед удалением растворителя подходяще растворить или суспендировать в растворе пиретроида и поливинилпирролидона.

Когда твердый концентрат получают со-экструзией пиретроида и поливинилпирролидона, с пиретроидом и поливинилпирролидоном, можно совместно экструдировать другие упомянутые ингредиенты. Могут быть использованы

дополнительные активные ингредиенты, например, обычные пластификаторы.

Применение любых дополнительных ингредиентов, используемых в процессе со-экструзии, зависит от конечного использования композиции и/или основных ингредиентов экструзии. Так, например, для экструзии альфа-циперметринового технического материала, который представляет рацемическую смесь двух цис-2-изомеров, которые описаны выше, экструзионный материал должен быть представлен для предотвращения эпимеризации или инверсии цис-2-изомеров а цис-2-изомеры слегка кислотным. В ингредиенты для экструзии подходяще включают органическую кислоту, например, бензойную кислоту или, предпочтительно, толуолсульфоновую кислоту в количестве от 0,5 до 0,9 % мас.; пригодные результаты также ожидаются от включения содорастворимых солей, например, кислого сульфата калия или сульфата натрия, кислый сульфат калия является в особенности предпочтительным. Однако предпочтительно, чтобы на стадии экструзии вспомогательные ингредиенты не включали.

По второму аспекту настоящего изобретения обеспечен способ борьбы с вредителем тлей в очаге, при этом способ включает нанесение на очаг водной дисперсии поливинилпирролидона и пиретроидного инсектицида.

По третьему аспекту изобретение направлено на применение твердого концентрата, который включает поливинилпирролидон и пиретроидный инсектицид, для получения водного раствора для борьбы с вредителями тлей.

По четвертому аспекту настоящее изобретение направлено на применение водной дисперсии, полученной путем диспергирования твердого концентрата, который включает поливинилпирролидон и пиретроидный инсектицид, в воде для борьбы с вредителем тлей.

Твердый концентрат и/или пиретроидный инсектицид второго и/или третьего, и/или четвертого аспектов может быть таким, как он определен выше при ссылке на первый аспект изобретения.

Последующие примеры иллюстрируют изобретение.

Конкретные термины, используемые в примерах, объяснены ниже.

FASTAC представляет торговое название альфа-циперметрина и является, в частности, рацематом, включающим (S) α-циано-феноксibenзил(IR)-цис-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат и (R) α-циано-3-феноксibenзил(IS)-цис-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат.

DECIS представляет торговое название дельтаметрина, который является (S)-α-циано-3-

феноксibenзил(IR)-цис-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилатом.

BAYTHROID представляет торговое название цифлутрина, который является (RS)-α-циано-4-фтор-3-феноксibenзил(IRS)-цис-транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилатом.

Эсфенвалерат является (S)-α-циано-3-феноксibenзил-(S)-2-(4-хлорфенил)-3-метилбутиратом.

“m/m” означает “масс/масс”, “ai” означает “активный ингредиент”; wg означает “вододиспергируемые гранулы”, “TB” означает “форма таблетки”, “SC” означает “концентрат суспензии”, “EC” означает “концентрат эмульсии”.

Пример 1

Получение твердого концентрата из и поливинилпирролидона (333 г/кг ai)

С использованием стержневой мешалки перемешивали смесь, состоящую из следующих порошковых материалов:

	% масс/масс
FASTAC (технический материал от Shell International Chemical Company (Шелл Интернэшнл Кемикал Компани) поливинилпирролидон (Agrimer 30 ISP (Европа) Ltd) бензойная кислота	333 662 5

Пробу, состоящую из 5 кг смешанного материала, загрузили в двухшнековый спутно вращающийся экструдер APV MP 2030, имеющий отношение L/D (длины к диаметру) 25:1 (длина превышает диаметр). Для питания экструдера использовали объемный питатель с загрузочной воронкой К-трон Т20. Цилиндр экструдера, который подвергали электронагреву и охлаждению водой, снабдили вакуумным насосом через вентиляционное отверстие для использования в том случае, когда образовывалось уплотнение расплава.

Температуры зоны расплава цилиндра (все-го девять) были установлены от между 25 и 75°C (от начала до конца цилиндра) до 25 и 175°C (от начала до конца цилиндра).

Вакуум устанавливали сразу же после образования уплотнения расплава для того, чтобы удалить водяной пар, который образовался в цилиндре от остаточного влагосодержания поливинилпирролидона. Шнеки экструдера были сконструированы таким образом, чтобы получить, по крайней мере, одну конвейерную секцию, после которой следовали зона среза лопастной мешалки/зона смешивания. В конечном счете экструдат транспортировали в конец цилиндра и осуществляли экструзию непосредственно на охлаждающем валике (охлаждаемом

водой, имеющей температуру 4°C) без плиты пресса для крепления формы. Экструдат быстро охладили до хрупкого стекловидного материала на валиках и удалили в виде крошки посредством стержней, вращающихся рядом с поверхностью большего из двух охлаждающих валиков. Материал в виде крошки подвергли обработке в молотковой мельнице и разделили на сите на фракции до приблизительно 250 микрон. Затем его смешали с типичными инертными таблеттирующими материалами и прессовали в таблетку при использовании таблеттирующей машины.

При использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC Перкина-Элмера, 7 машин) экструдат не показал обнаруживаемого кристаллического FASTACa, когда его нагревали до температуры, включающей обычную температуру плавления FASTACa.

Пример 2

Получение твердого концентрата из Дельтаметрина

и поливинилпирролидона (WG)

90 г/кг твердого концентрата дельтаметрина и поливинилпирролидона получили с помощью методики испарения растворителя следующим образом:

Дельтаметрин и поливинилпирролидон растворили в смеси растворителей, состоящей из ацетона и метанола, при соответственном соотношении компонентов в ней 90:10. Раствор выпарили досуха при использовании роторного испарителя. Затем твердый остаток раздробили.

Пример 3-6

Способом, аналогичным способам, описанным в примерах 1 и 2, получили композиции активного ингредиента/поливинилпирролидона, представленные в таблице 1. Для облегчения рассмотрения таблица 1 включает также данные примеров 1 и 2.

Таблица 1

№ Примера	Полученный способом примера	Активный ингредиент	Концентрат активн.ингредиента масс/масс	WG или ТВ
1	1	FASTAC	333 г/кг	WG
2	2	Дельтаметрин	90 г/кг	WG
3	2	Цифлутрин	90 г/кг	WG
4	2	Эсфенвалерат	77 г/кг	WG
5	1	FASTAC	350 г/кг	WG
6	1	FASTAC	150 г/кг	ТВ

Сравнительный пример C2

Получение композиции, включающей концентрат суспензии (SC) FASTACa

250 г/л суспензии концентрата FASTACa получили следующим образом:

FASTAC суспендировали в воде, в которой растворили коммерческий диспергирующий агент (OPT AN 731 (Фабричная марка) (Rohm & Haas) (Ром и Хаас). Суспензию измельчили до среднего объемного диаметра в диапазоне от 2 до 2,5 микрон. Потом для предотвращения осаждения частиц добавили ксантановую смолу с концентрацией 3 г/кг всей композиции (например, Kelco International Limited) (Келко Интернэшнл Лимитед).

Сравнительные примеры C3 - C6

Способами, аналогичными способам, описанным в сравнительных примерах C1 и C2, получили композиции, представленные в таблице 2. Для облегчения рассмотрения таблица 2 также включает данные для сравнительных примеров C1 и C2.

Таблица 2

№ Сравнит. примера	Полученный способом сравнит. примера №	Активный ингредиент (ai)	Концентрация активного ингредиента ai	SC или EC
C1	C1	FASTAC	100 г/кг	EC
C2	C2	FASTAC	250 г/кг	SC
C3	C2	Децис(дельтаметрин)	25 г/кг	SC
C4	C1	Децис(дельтаметрин)	25 г/кг	EC
C5	C1	Байтронд(цифлутрин)	50 г/кг	EC
C6	C1	Эсфенвалерат	25 г/кг	EC

Оценка афицидной активности против вредителя или (Acyrtosiphum pisum)

Пример 7

Афицидную активность композиции, состоящей из FASTACa/поливинилпирролидона, примера 1 сравнивали с афицидной активностью композиции Сравнительного примера 1, состоящей из концентрата эмульсии FASTACa, взятого в количестве 100 г/л, и афицидной активностью композиции Сравнительного примера 2, состоящей из концентрата суспензии FASTACa, взятого в количестве 250 г/л, следующим образом:

(i) Каждую композицию для обеспечения серии концентраций распыляемого материала, перекрывающих рассчитанную LC₉₉ (дозировку активного ингредиента, необходимую для гибели 99% испытуемых видов) до диапазона LC₅₀ (дозировки активного ингредиента, необходимой для гибели 50% испытуемых видов), разбавили водопроводной водой.

Верхний предел используемой концентрации распыляемого материала, 0,0025%, оценивали как эквивалентный 10 г активного ингредиента/гектар (аг/га), нормы FASTACa, общепринятого рекомендованной для борьбы с тлей гороховой. Когда было необходимо, применяли более низкие концентрации.

(ii) Посевы гороха высотой 6 см поместили боком в чашки Петри диаметром 9 см, покрытые фильтровальной бумагой. В каждую чашку Петри ввели десять взрослых особей тли гороховой (*Acyrtosiphum pisum*) и перед распылением композиций, описанных выше, обеспечили размещение тли. Оценки сокрушительной активности и смертности осуществляли после обработки в течение 1 часа и 24 часов.

Результаты

Активность композиций FASTACa против тли гороховой (*Acyrtosiphum*), которую оценивали через 24 часа после обработки, показана в таблице 3.

Дополнительно наблюдали, что для каждой из композиций FASTACa, представленной в таблице 3, сокрушительный удар был чрезвычайно быстрым. При использовании каждой композиции достигали полного сокрушительного удара в течение получаса.

Таблица 3

Активность FASTACa против вредителей тли (*Acyrtosiphum pisum*) при непосредственном распылении

Обработка	Концентрация активного ингредиента*, %	% смертности <i>Acyrtosiphum pisum</i> через 24 ч					
		1	2	Средн. (n=5)	1	2	Средн. (n=5)
100 г/л концентрата эмульсии, содержащего FASTACa, примера C1	0.00125	100	100	100	100	100	100
	0.0006	100	100	80	100	100	96
	0.0003	80	60	80	90	90	80
	0.00015	60	70	70	50	20	54
250 г/л концентрата суспензии примера C2	0.0025	-	-	-	40	60	50
	0.00125	80	40	60	20	60	52
	0.0006	30	50	50	20	20	34
	0.0003	60	50	40	10	0	32
333 г/кг композиции FASTACa/ PVP примера 1	0.00015	30	40	20	-	-	30
	0.00125	90	80	60	100	100	86
	0.0006	80	80	80	90	100	86
	0.0003	50	60	80	100	100	78
	0.00015	30	50	50	100	100	66
		0	0	10	0	0	

Концентрация распыленной жидкости, равная 0,00125%, эквивалентна 5 г активного ингредиента/га.

Пример 8

Афицидную активность композиций поливинилпирролидона примеров 2-6 сравнивали с афицидной активностью композиций сравнительных примеров C1 - C6 следующим образом.

Композиции разбавили водопроводной водой до концентрации 0,001% активного ингредиента (аг), из которой получила дополнительные разбавления в 4,5 раза. Отдельные растворы нанесли на чашку Петри, содержащую посевы гороха, зараженные десятью взрослыми особями тли гороховой (*Acyrtosiphum pisum*). Обработки осуществляли при объемной скорости приблизительно 400 г/га (т.е. 0,001% аг приравнивается к норме дозирования ~ 4 г аг/га). В зависимости от активности/неактивности отдельных композиций в первом испытании, для некоторых композиций осуществляли корректировки до диапазона наносимой дозы в повторных опытах.

Скорость действия оценивали посредством регистрации % сокрушительного удара (KD) через 1 час, в то время как смертность оценивали через 24 часа.

Для оценки концентраций, при которых достигали 50% KD через 1 час и 50% смертности (LC₅₀) через 24 часа, анализировали данные дозы для KD и для смертности. Каждую композицию испытывали дважды и данные усредняли.

Кроме значений LC₅₀ рассчитывали индексы токсичности (TI) относительно стандартных. При принятии в этом случае композиции ЕС коммерческого FASTACa а качестве “стандартной”, ей приписывали TI, равный 100. Следовательно, любая композиция, менее активная, чем ЕС FASTACa, будет иметь TI < 100, или, если она является более активной, она будет иметь TI > 100.

Результаты

Результаты примера 8 сведены в таблицу 4

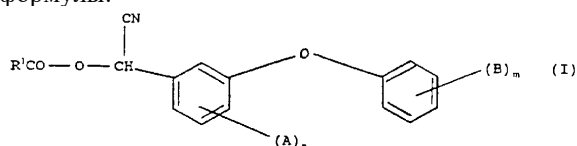
Таблица 4

Композиция примера №	Сокрушительный удар через 1 час		Смертность через 24 часа	
	LC50	TI	LC50	TI
2	0.000053	210	0.00016	210
C3	>0.001	<10	0.00053	65
C4	0.000095	130	0.00012	290
3	0.00039	29	0.00052	68
C5	0.00029	39	0.00053	65
5	0.000040	230	0.00010	290
C7	0.000058	170	0.000094	310
6	0.00011	100	0.00034	100
7	0.00012	92	0.00031	110
CI	0.00010	100	0.00031	100

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ борьбы с тлей в очаге поражения, включающий нанесение на очаг водной дисперсии, полученной диспергированием в воде концентрата, содержащего пиретроидный инсектицид, отличающийся тем, что в качестве концентрата используют твердый концентрат, содержащий пиретроидный инсектицид и более 50% масс поливинилпирролидона.

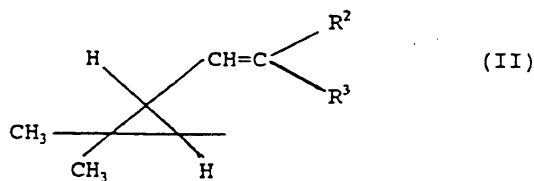
2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют концентрат, содержащий в качестве пиретроидного инсектицида соединение общей формулы:



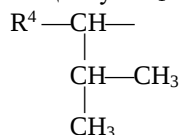
где А и В независимо представляют атом галогена или метильную группу.

n равно 0,1 или 2, m равно 0,1 или 2,

R¹ представляет группу общей формулы:



где R² и R³ независимо представляют атом водорода или атом галогена, или необязательно замещенную C₁-C₄-алкильную группу, или группу



где R⁴ представляет фенильную группу, необязательно замещенную одним или несколькими заместителями, независимо выбранными из атомов галогена, C₁-C₄- алкильной группы, C₁-C₄- алкил-алкокси-, нитро- и метилendioксигрупп.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют концентрат, содержащий в качестве пиретроидного инсектицида инсектицид, выбранный из группы, включающий альфа-циперметрин, дельтаметрин, цифлутрин и эсфенвалерат.

4. Способ по любому из пунктов 1-3, отличающийся тем, что используют твердый концентрат, полученный путем растворения поливинилпирролидона и пиретроидного инсектицида в растворителе, в котором достаточно растворимы как пиретроидный инсектицид, так и поливинилпирролидон, с последующим удалением растворителя из полученного раствора.

5. Способ по любому из пунктов 1-3, отличающийся тем, что используют твердый концентрат, полученный путем совместного экструдирования пиретроидного инсектицида и поливинилпирролидона, последующего охлаждения экструдата до хрупкости и измельчения.

6. Применение твердого концентрата, включающего пиретроидный инсектицид и более 50% масс поливинилпирролидона, для получения водной дисперсии, используемой для борьбы с тлей.

7. Применение водной дисперсии, полученной путем диспергирования твердого концентрата, содержащего пиретроидный инсектицид и более 50% масс поливинилпирролидона, для борьбы с вредителем -тлей путем нанесения на очаг поражения.